

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
KATEDRA ELEKTROENERGETIKY A EKOLOGIE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Vliv termooxidačního stárnutí polyanilinu na jeho
dielektrické vlastnosti**

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Václav BOČEK**
Osobní číslo: **E12N0174P**
Studijní program: **N2644 Aplikovaná elektrotechnika**
Studijní obor: **Aplikovaná elektrotechnika**
Název tématu: **Vliv termooxidačního stárnutí polyanilinu na jeho dielektrické vlastnosti**
Zadávající katedra: **Katedra elektroenergetiky a ekologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte literární rešerši dané problematiky.
2. Sledujte změny vybraných dielektrických parametrů připravených vzorků polyanilinu při termooxidačním stárnutí.
3. Popište vliv tepelného stárnutí na studované vzorky.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího

Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Petty, M.: Molecular Electronics: From Principles to Practice, Wiley, 2007
2. Mohammad, F.: Specialty Polymers: Materials and Applications, I K International, 2007
3. elektronické zdroje (ScienceDirect, Wiley)

Vedoucí diplomové práce: Ing. Robert Vik


Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: 15. října 2014

Termín odevzdání diplomové práce: 11. května 2015


Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.
děkan




Doc. Ing. Karel Noháč, Ph.D.
vedoucí katedry

V Plzni dne 15. října 2014

Abstrakt

Předmětem této diplomové práce je zkoumání vlivu termooxidačního stárnutí na dielektrické vlastnosti polyanilinové báze. Pro pochopení chování polyanilinové báze během stárnutí je nezbytné pochopení mechanismů, ke kterým při stárnutí dochází. Stárnutí polyanilinové báze bylo zkoumáno mikroskopií, UV-VIS a FTIR spektroskopií a dielektrickou spektroskopií. U dielektrické spektroskopie byly zkoumány dielektrické vlastnosti při různých teplotách měření, kde se zjistil vliv stárnutí na dielektrické vlastnosti.

Klíčová slova

Polyanilin, mezifázová polymerace, oxidační polymerace, permitivita, spektroskopie, mikroskopie, FTIR, PANI - EB

Abstract

The subject of this thesis is to research effect of thermo-oxidative ageing on dielectric properties of polyaniline. For understanding the behavior of polyaniline base during ageing is essential to understand of the mechanisms which occur during ageing. Ageing of polyaniline base was examined by microscopy, UV-VIS and FTIR spectroscopy and dielectric spectroscopy. By the dielectric spectroscopy were examined dielectric properties at various temperatures measurements, where was detected effect of ageing on the dielectric properties.

Key words

Polyaniline, interfacial polymerization, oxidative polymerization, permittivity, spectroscopy, microscopy, FTIR, PANI - base

Prohlášení

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

V Plzni dne:

.....

Podpis

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Víkovi, Ph.D. za cenné profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce. Také za jeho trpělivost a ochotu při řešení této diplomové práce.

Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Petrovi Kadlecovi, za naměření vzorků na dielektrickém spektroskopu a na FT-IR.

Velké poděkování musím věnovat své rodině, která mě po celou dobu studia všemožnými prostředky podporovala a věřila mi. Taktéž nesmím zapomenout poděkovat přátelům, kteří mi při studiu pomáhali.

Obsah

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	9
1 ÚVOD.....	10
2 VODIVÉ POLYMERY	11
2.1 POLYANILIN - PANI	13
2.2 MORFOLOGIE PANI.....	14
2.2.1 Granulární forma.....	14
2.2.2 Nanovlákna.....	15
2.2.3 Nanotrubičky.....	16
3 CHOVÁNÍ POLYMERŮ V ELEKTRICKÝCH POLÍCH	17
3.1 ELEKTRICKÁ VODIVOST	17
3.2 MECHANISMUS ELEKTRICKÉ VODIVOSTI POLYMERŮ	20
3.3 DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	21
3.4 DIELEKTRICKÝ MECHANISMUS	23
3.4.1 Dipólová polarizace.....	24
3.4.2 Elektronová a atomová polarizace.....	25
3.4.3 Iontová vodivost.....	25
3.5 COLE-COLE DIAGRAM	26
4 PRAKTICKÁ ČÁST	27
4.1 PŘÍPRAVA PANI	27
4.1.1 Oxidační polymerace	27
4.1.2 Mezifázová polymerace.....	28
4.2 FORMY VZORKŮ.....	29
4.2.1 Pelety	29
4.2.2 Tenké vrstvy na SiO ₂	30
4.3 STÁRNUTÍ VZORKŮ	30
5 MĚŘENÍ.....	32
5.1 OPTICKÁ MIKROSKOPIE	32
5.3 UV-VIS SPEKTROMETRIE	35
5.4 FT-IR	39
5.5 DIELEKTRICKÁ SPEKTROSKOPIE	42
6 ZÁVĚR	51
7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	52

Seznam symbolů a zkratk

PANI	polyanilin
PANI-EB.....	polyanilin – emeraldinová báze
PA	polyacetylen
PPy.....	polypyrrol
PT.....	polythiofen
PPE.....	polyfenylen
PPV	poly(p-fenylenvinylen)
PVC.....	polyvinylchlorid
PETP	polyeethylen tereftalát
PVAC.....	polyvinylacetát
E.....	intenzita elektrického pole
J.....	proudová hustota
D.....	elektrická indukce
σ	konduktivita
ρ	rezistivita
v	rychlost náboje
ε	permitivita
ε_0	permitivita vakua
ε' , ε''	reálná a imaginární permitivita
$\text{tg } \delta$	ztrátový činitel
T.....	transmitance
A.....	absorbance
UV-VIS.....	ultrafialová-viditelná oblast světla
FTIR.....	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
OP	oxidační polymerace
MP.....	mezifázová polymerace
ATR	metoda zeslabené totální reflexe
DMF.....	dimethylformamid
CCD	snímač obrazové informace

1 Úvod

Polyanilin je látkou, která je známá už více jak sto let. Avšak zájem o něj začal rychle růst až po roce 2000, kdy byla udělena Nobelova cena za chemii v oblasti vodivých polymerů. Jedná se o vodivý polymer, který se vyskytuje v různých formách a morfologiích. V této práci byla zkoumána jeho nevodivá (dedopovaná) forma vyrobená oxidační polymerací a mezifázovou polymerací. Byl zkoumán vliv termooxidačního stárnutí na dielektrické vlastnosti u obou forem vzorků. Vzorky byly nechány na vzduchu při teplotě 120 °C a v předem domluvených časových intervalech vyndány. Jako první byla provedena mikroskopie, kde se ukázala změna zbarvení vzorků během procesu termooxidačního stárnutí. Druhým krokem bylo měření na UV-VIS spektrometru, kde se potvrdila změna zbarvení vzorků posuvem absorpčního spektra k nižším vlnovým délkám. Pak byla provedena FT-IR spektrometrie a nakonec dielektrická spektroskopie.

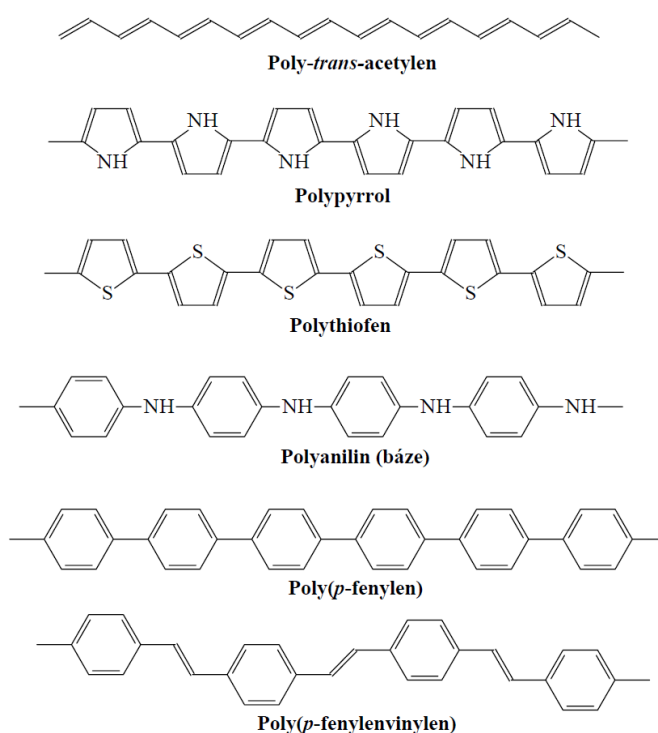
Dielektrická spektroskopie ukázala, že i když se jednalo o nevodivý polymer, vyskytly se situace, zejména při nízkých frekvencích, kdy byl polymer schopný elektrický proud přenést. Na vysokých frekvencích od 1 kHz tato schopnost zcela zanikla.

Předpokládaly jsme, že se v polymeru budou vyskytovat některé vodivostní mechanismy, ale výsledky měření na dielektrickém spektroskopu to nepotvrdily. Tyto hodnoty mohly být zastíněny vlastní vodivostí materiálu.

Nějaké výraznější rozdíly mezi vzorky vyrobenými mezifázovou polymerací a mezi vzorky vyrobenými oxidační polymerací nebyly zaznamenány. Rozdíl byl především v morfologii polymeru, ve zbarvení a některých hodnot permitivity a impedance.

2 Vodivé polymery

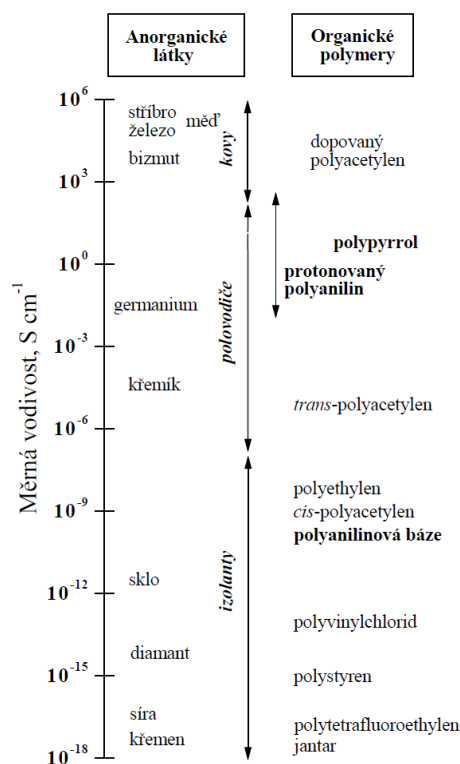
Běžné polymery, jako je např. polyetylen nebo polyvinylchlorid, jsou nevodivé a používají se jako výborné elektrické izolanty. Existuje však skupina polymerů, které elektricky vodivé jsou. Příkladem je polyacetylen (PA), polypyrrol (PPy), polythiofen (PT), polyanilin (PANI), polyfenylen (PPE) či poly(*p*-fenylenvinylem) (PPV), jejichž konstituční jednotky jsou znázorněny na *obrázku 1*.



Obrázek 1. Nejdůležitější vodivé polymery, převzato z [2]

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 nosičů 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. Elektrická vodivost této skupiny polymerů se pohybuje na úrovni $0,01 \div 30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, tj. je srovnatelná s vodivostí anorganických polovodivých materiálů, jako je např. germanium (*obrázek 2*). Vodivost je tedy mnohonásobně nižší

ve srovnání s kovy, jako je měď nebo stříbro, na druhé straně je ale o mnoho řádů vyšší, než je obvyklé u běžných polymerů. [2]



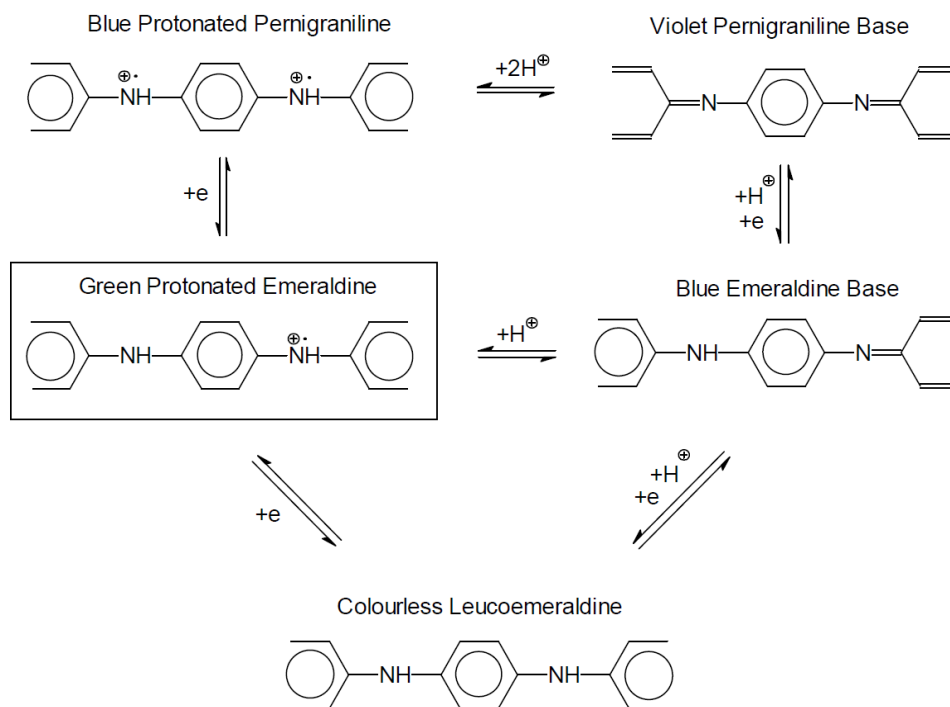
Obrázek 2. Elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů. Převzato z [2]

Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyacetylen, polyanilin a polypyrrol. Jejich moderní historie začíná v roce 1977, kdy Shirakawa a spol. objevili, že halogenace trans-polyacetyleny zvýšila jeho měrnou vodivost (konduktivitu) o několik řádů. Polyacetylenové filmy vystavené účinku par jodu vedly k produktu o měrné vodivosti 38 S*cm⁻¹, která je srovnatelná s elektrickými parametry anorganických polovodičů. I přestože je vodivost zejména polyacetyleny vysoká, jeho omezená stabilita vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polyanilinu a polypyrrolu. Rovněž prvotní představy o tom, že vodivé polymery by mohly zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější vize – více než samotná vodivost je zajímavější schopnost vodivých polymerů měnit svou vodivost v reakci na vnější prostředí. Proto se také nazývají „inteligentními“ polymery. Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla udělena americkému fyzikovi Heegerovi z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, americkému chemikovi MacDiarmidovi z Pensylvánské univerzity ve Philadelphii a japonskému chemikovi Shirakawovi z univerzity v Cukubě Nobelova cena za chemii za rok 2000. [2, 3]

2.1 Polyanilin - PANI

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu. Anilin byl jako produkt pyrolytické destilace indiga získán v roce 1826 německým chemikem Unverdorbenem. Důvodem jeho přípravy bylo objasnění struktury indiga a snaha o syntézu tohoto přírodního barviva. Při studiu chemických vlastností anilinu byly již roku 1840 popsány zelené oxidační produkty, které bychom v dnešní terminologii nazvali polyanilinem. Polyanilin je proto pravděpodobně nejstarším syntetickým polymerem, který kdy člověk vůbec vyrobil. V roce 1856 připravil britský chemik Perkin oxidací anilinu první syntetické, průmyslově vyráběné barvivo, mauvein, které je tak s polyanilinem historicky i strukturně spřízněno. V roce 1862 britský profesor chemie Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla k alkalizaci a následně k modrému zbarvení produktu typickému pro polyanilinovou bázi PANI-EB. Britští chemici Greena Woodhead navrhli v roce 1910 pro oxidační produkty anilinu strukturu oktameru - polymery tehdy ještě známy nebyly. Názvy jednotlivých oxidačních forem, nazvaných leucoemeraldin, emeraldin a pernigranilin, jsou v současnosti používány i pro odpovídající polymery. Název emeraldin (z angl. „Esmerald“ = smaragd) byl inspirován brilantním zeleným zbarvením nejběžnější formy polyanilinu. Polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla prokázána až o mnoho desítek let později. Polyanilinové řetězce jsou složeny ze stovek anilinových konstitučních jednotek a jde tedy o plnohodnotné polymery. Syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly popsány v Československu Honzlem a spol. již v roce 1968. Rostoucí zájem o vodivé polymery se ale projevil až na konci sedmdesátých let dvacátého století poté, co budoucí laureáti Nobelovy ceny za chemii publikovali práce o polyacetyleny. [3]

Polyanilin je jedním z nejznámějších vodivých polymerů. Má vysokou elektrickou vodivost, oxidačně-redukční vlastnosti a vynikající environmentální stabilitu. PANI má obecně tři jednotlivé formy. Jsou jím leucoemeraldin, emeraldin a pernigranilin (*obrázek 3*). Skutečnost, že PANI existuje v různých formách, které se liší dopováním a stupněm oxidace je důležité pro možnosti využití tohoto polymeru. [4]



Obrázek 3. Protonovaný emeraldin získaný polymerací anilinu je možné oxidovat na pernigranilin nebo redukovat na leukoemeraldin. Emeraldin a pernigranilin mohou být deprotonovány na odpovídající bázi. Převzato z [4]

2.2 Morfologie PANI

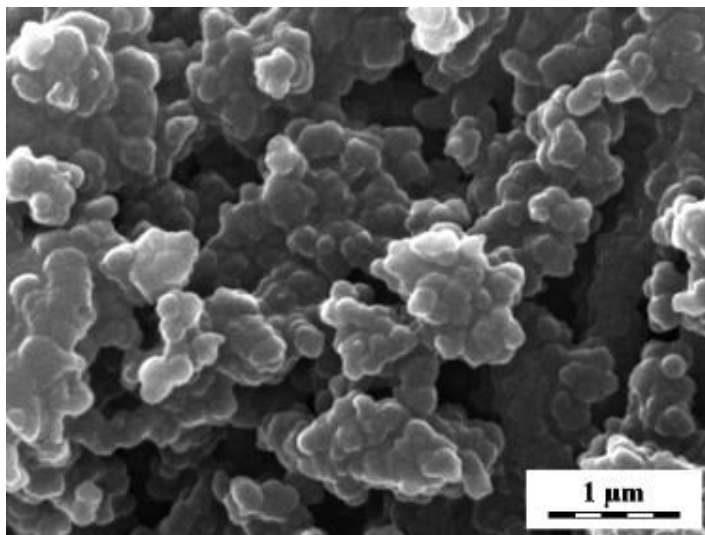
PANI se může vyskytovat ve třech základních formách. Je jím granulární forma, nanovlákna a nanotrubičky. Další morfologie se mohou vyrobit za pomoci „šablony“. Jsou to tenké vrstvy a povlaky, koloidní nanočástice a další složitější struktury. [8]

Morfologie PANI závisí spíše na podmínkách kyselosti v průběhu reakce než na chemické struktuře kyseliny. [5]

2.2.1 Granulární forma

Granulární forma je nejtypičtější morfologií PANI vyrobené oxidační polymerací v silně kyselém prostředí ($\text{pH} < 2,5$). Na obrázku 4 je snímek granulární morfologie polyanilinového prášku. Granulární forma koresponduje s konceptem vodivých oblastí. Vodivé oblasti byly pozorovány s vysokým rozlišením elektronové mikroskopie a velikostně

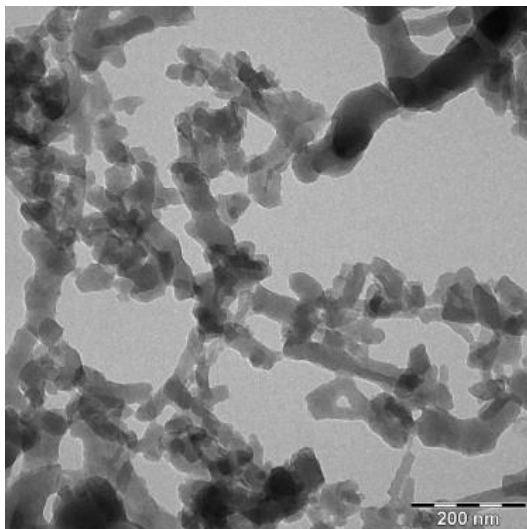
se pohybují mezi 20 nm a 50 nm. Ty jsou od sebe odděleny špatně vodivými amorfními oblastmi složenými z náhodně propletených řetízků granulí. [8]



Obrázek 4. Granulární morfologie PANI. Převzato z [8]

2.2.2 Nanovlákná

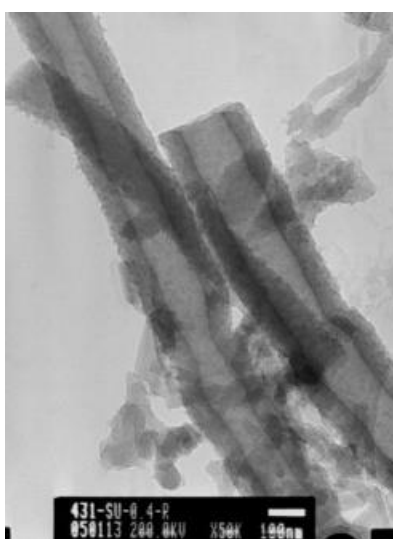
Nanovlákná PANI jsou jednorozměrné objekty s typickým průměrem od 20 nm až 100 nm a délka je několik mikrometrů. Struktura vláken je často rozvětvená a produkuje tak sítě, pole, svazky a někdy i složitější hierarchické systémy. Nanovlákná se nejčastěji připravují mezifázovou polymerací. Nejedná se však o jedinou metodu, kterou lze tuto formu PANI připravit. Na *obrázku 5* je struktura nanovláken připravená metodou rozředění. [8]



Obrázek 5. Nanovlákná PANI připravená metodou ředění. Převzato z [8]

2.2.3 Nanotrubičky

PANI trubičky jsou jedním z nejzajímavějších objektů mezi morfologiemi PANI. Při výrobě je nutná „šablona“ aby došlo k vytvoření nanotrubiček. Průměr dutiny nanotrubičky je něco kolem 10 nm až 150 nm a je zjistitelná transmisí elektronovou mikroskopií. Nanotrubičky mívají několik mikrometrů na délku a mohou být buď rovné, nebo zakřivené a mohou se výjimečně rozvětvit. Na *obrázku 6* je vidět struktura PANI nanotrubiček. [8]

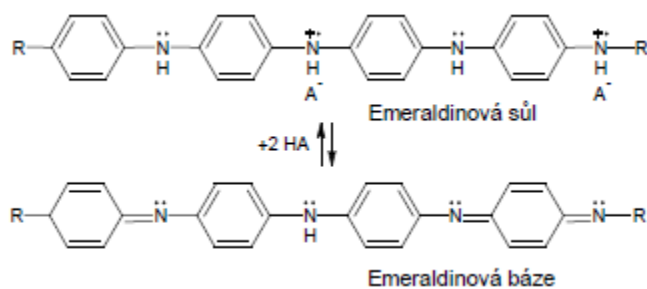


Obrázek 6. Transmisní elektronová mikroskopie PANI nanotrubiček. Převzato z [8]

3 Chování polymerů v elektrických polích

Běžné polymery jsou dielektrika, avšak jejich vodivost není úplně nulová. Přídavkem některých přísad nebo syntézou polymerů se speciální strukturou lze získat polovodivé polymerní systémy.

Polyanilin, jak už bylo dříve zmíněno, je vodivý polymer. Vyskytuje se v několika formách (obrázek 3) a jeho vodivost lze různými dopanty upravovat v rozsahu několika řádů, tj. 10^{-10} až $10^1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Nejvýznamnější je emeraldin. V této diplomové práci jsme se zabývali nevodivou formou, čili dedopovanou emeraldinovou solí. Ta oproti vodivé soli postrádá na řetězci elektrický náboj (obrázek 7) a její vodivost se pohybuje mezi 10^{-10} a $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. [27]



Obrázek 7. Deprotonace emeraldinové soli na emeraldinovou bázi. Převzato z [27]

3.1 Elektrická vodivost

Intenzita elektrického pole E (1) je rovna zápornému gradientu potenciálu. Pokud je pole homogenní, pak intenzita el. pole je rovna poměru napětí a délky tělesa.

$$E = \frac{U}{l} [V * m^{-1}] \quad (1)$$

Proudová hustota J (2) je proud procházející jednotkou plochy průřezu tělesa.

$$J = \frac{I}{S} [A * m^{-2}] \quad (2)$$

Obvykle se chování látky řídí ohmovým zákonem. Při zvýšení intenzity el. pole E se úměrně zvýší proudová hustota J .

$$J = \sigma E \text{ [A} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (3)$$

Z této rovnice můžeme odvodit **konduktivitu** σ (4), která je dána poměrem plošné hustoty proudu a intenzity elektrického pole.

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{G l}{S} \text{ [S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (4)$$

Převrácenou hodnotou konduktivity je **rezistivita** ρ (5).

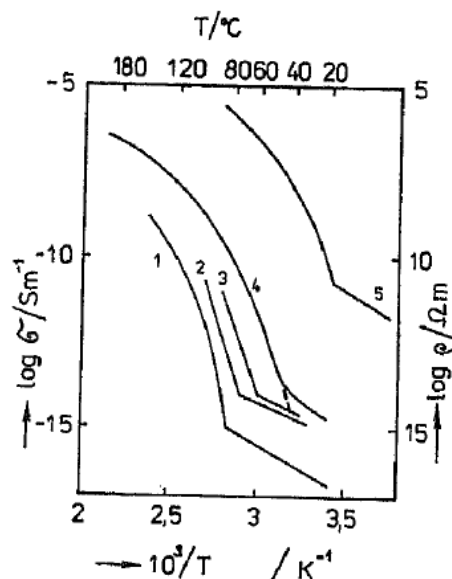
$$\rho = \frac{E}{J} = \frac{R S}{l} \text{ [m} \cdot \text{S}^{-1}] \quad (5)$$

Konduktivita různých typů látek při 20 °C má hodnoty ve velmi širokém rozmezí. Některé polymery mají extrémně nízkou konduktivitu σ v řádech 10^{-19} až 10^{-20} S·m⁻¹, které jsou na hranici měřitelnosti. Vodivost polovodičů a izolátorů s rostoucí teplotou vzrůstá. K popisu teplotní závislosti se používá Arrheinova rovnice (6) typu:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_\sigma/RT} \quad (6)$$

kde σ_0 je předexponenciální faktor mající význam konduktivity při velmi vysoké teplotě a

E_σ je tzv. aktivační energie vodivosti. U polymerů však rovnice vyhovuje jen v úzkém teplotním intervalu. Na *obrázku 8* jsou vyneseny teplotní závislosti konduktivity některých polymerů. Společným rysem těchto závislostí je zlom v okolí teploty skelného přechodu. [1]



Obrázek 8. Závislost konduktivity některých polymerů na teplotě. 1 – PVC, 3 – PETP, 4 – PA 6,6, 5 – PVAC. Převzato z [1]

Uspokojivý popis závislostí stanovených v oblasti nad teplotou T_0 poskytuje rovnice volnoobjemového typu (7):

$$\sigma = \sigma_{\infty} e^{-1/f} \quad (7)$$

$$f = f_0 + \alpha_f (T - T_0) \quad (8)$$

kde σ_{∞} je mezní hodnota konduktivity při vysokých teplotách, f je poměrný volný objem, f_0 je jeho hodnota při teplotě zlomu T_0 , α_f vyjadřuje teplotní koeficient daného polymeru.

Použitelnost rovnice (7) pro polymery naznačuje, že při transportu náboje tu má objem polymeru důležitou roli. V některých případech se ale objevují komplikovanější závislosti, dochází-li k náhlé změně koncentrace nosičů náboje.

Celková rychlost transportu náboje dQ/dt průřezem S je dána součinem koncentrace n nosičů náboje, jejich náboje q , jejich průměrné rychlosti v a plochy průřezu S :

$$\frac{dQ}{dt} = I = n q v S \quad (9)$$

Rychlost nosičů náboje v je úměrná intenzitě E :

$$v = \mu_p E \quad (10)$$

kde μ_p je konstanta úměrnosti a nazývá se pohyblivost nositele náboje. Je to rychlost v poli o jednotkové intenzitě. Po dosazení vztahů nám vyjde konečná rovnice:

$$\sigma = n q \mu_p \quad (11)$$

kteřá říká, že konduktivita je určena součinem koncentrace nosičů náboje, jejich náboje a jejich pohyblivostí. [1]

3.2 Mechanismus elektrické vodivosti polymerů

Mechanismus elektrické vodivosti polymerů není doposud zcela objasněn a jednotný mechanismus pravděpodobně neexistuje.

Nositeli náboje u polymerů jsou ionty, elektrony nebo díry. U nepolárních, zcela čistých polymerů by proto měla být vodivost zcela nulová. Velmi malá vodivost nepolárních polymerů je z větší části způsobena ionty přítomnými v molekule polymeru.

U polymerů neobsahujících konjugované systémy násobných vazeb jsou elektrony vázány v primárních vazbách a mohou se začít pohybovat v důsledku termické, světelné či jiné excitace. Koncentrace takových nositelů náboje je malá a experimentálně stanovené hodnoty jejich pohyblivosti jsou i u polovodičových polymerů řádově menší, než u anorganických polovodičů.

Vodivost polymerů má přeskový charakter. Elektron nebo díra je při svém pohybu zachycován do pastí, ve kterých setrvává dlouhou dobu, než se mu podaří přeskočit do dalšího místa nebo do něj přejít tzv. tunelovým mechanismem.

Tento přeskový děj se uplatňuje u polymerů obsahující systémy konjugovaných vazeb, protože konjugované úseky jsou přerušeny v místech poruch v řetězci a na koncích molekul. [1]

3.3 Dielektrické vlastnosti

Uvažujeme vakuový deskový kondenzátor o ploše S a vzdálenosti mezi deskami d , která je mnohem menší, než lineární rozměr desek. Připojí-li se desky ke zdroji napětí U , nabijí se prakticky okamžitě náboji $+Q_0$ a $-Q_0$. Mezi napětím U a nábojem Q platí vztah:

$$Q_0 = C_0 U \quad (13)$$

kde C_0 je vakuová kapacita kondenzátoru, která charakterizuje jeho schopnost shromažďovat náboj. Dále platí:

$$\frac{Q_0}{S} = \frac{C_0 d}{S} \frac{U}{d} \quad (14)$$

Plošná hustota náboje na deskách Q_0/S je tedy přímo úměrná intenzitě pole mezi deskami

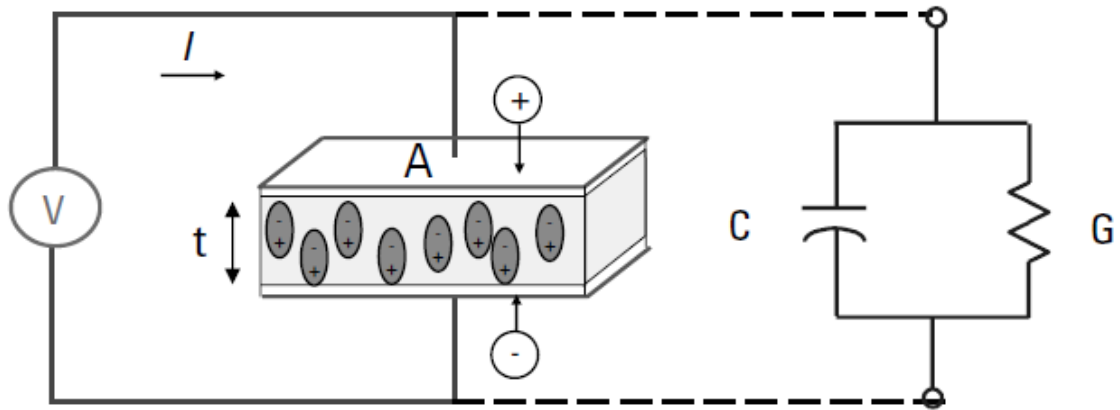
$$\mathbf{E} = \frac{U}{d} \quad (15)$$

Pomineme-li rozptylové pole na okrajích desek, platí pro kapacitu vakuového kondenzátoru vztah:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad \text{a} \quad \frac{Q_0}{S} = \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (16)$$

kde $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$. Jedná se o konstantu zvanou **permitivita vakua**. [1]

Materiál je klasifikován, jako dielektrikum v případě, když má schopnost uchovat energii, když je vložen do vnějšího elektrického pole. Pokud je umístěn zdroj stejnosměrného napětí přes paralelní deskový kondenzátor, je uložen větší náboj, když je mezi deskami dielektrikum, než v případě žádného materiálu (vakuum). Dielektrický materiál zvyšuje kapacitu kondenzátoru neutralizací náboje na elektrodách, které by obvykle přispělo do vnějšího pole. Souvislost kapacity s dielektrickým materiálem vyjadřuje dielektrická konstanta. [20]



Obrázek 9. Schéma zapojení pro měření permitivity materiálu. Převzato z [20]

Elektrická indukce D je vektor, který má při povrchu vodivého tělesa velikost plošné hustoty náboje. Pro kondenzátor s dielektrikem platí:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (17)$$

kde ε je permitivita dielektrika a je rovna násobku permitivity vakua ε_0 a relativní permitivity ε_r (18) a popisuje interakci materiálu s elektrickým polem E . [1, 20]

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (18)$$

Komplexní tvar dielektrické konstanty se skládá z reálné části ε' a imaginární části ε'' . Reálná část permitivity představuje dielektrickou permitivitu a je měřítkem toho, kolik energie z vnějšího elektrického pole je uloženo v daném materiálu. Imaginární část představuje dielektrickou ztrátu daného materiálu. Imaginární část permitivity ε'' je vždy větší než 0 a obvykle je mnohem menší než ε' .

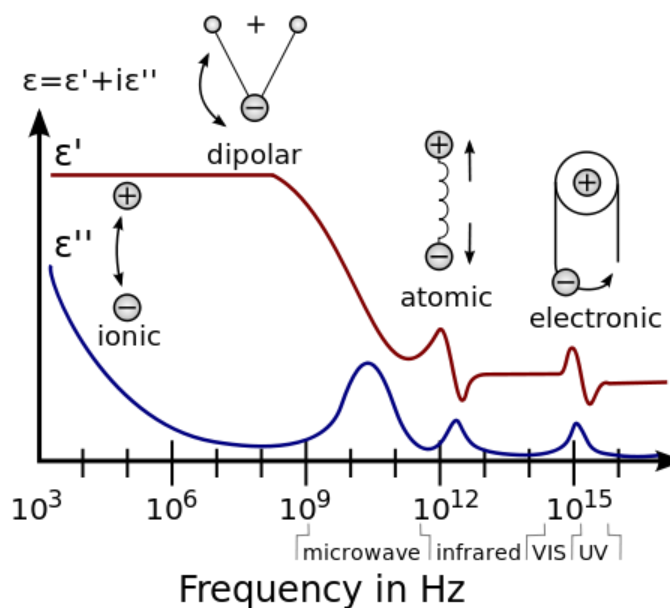
Ztrátový faktor $tg \delta$ zahrnuje účinky obou složek komplexní permitivity. Jedná se o poměr ztracené energie ε'' a energie ε' uložené v materiálu (19).

$$tg \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = D = \frac{1}{Q} \quad (19)$$

kde D značí ztrátový činitel a Q je činitel jakosti. Někdy se používá termín Q-faktor. [1,20]

3.4 Dielektrický mechanismus

Polymery mohou mít různé mechanismy dielektrika nebo polarizační efekty, které přispívají k celkové permitivitě. Dielektrický materiál má uspořádané nosiče elektrického náboje, které mohou být vytlačeny elektrickým polem. Náboje mohou být elektrickým polem polarizovány tak, že se kladné a záporné náboje pohybují v opačných směrech. Na mikroskopické úrovni přispívá k výslednému chování dielektrika několik polarizačních mechanismů. Orientace dipólů a iontové vedení v molekulách silně interaguje na mikrovlnných frekvencích. Každý polarizační mechanismus má svojí mezní frekvenci. Jak se zvyšuje frekvence, pomalé mechanismy ustupují do pozadí a nastupují rychlejší mechanismy, aby přispěly k reálné složce permitivity ε' . Tudiž ztrátový činitel ε'' bude odpovídat vrcholu každé kritické frekvence. Každý materiál má mezní frekvenci jinou. [19, 20]

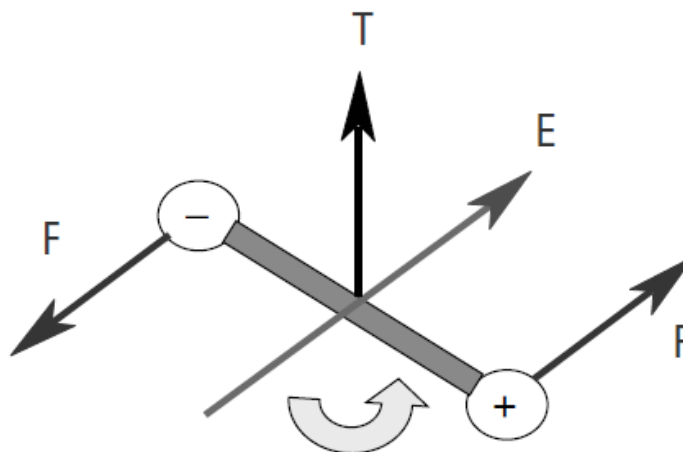


Obrázek 10. Frekvenční odezva dielektrických mechanismů. Převzato z [21]

3.4.1 Dipólová polarizace

Molekula je tvořena atomy, které se spojí a sdílejí spolu jeden nebo více elektronů. Toto přeskupení elektronů může způsobit nerovnováhu v rozložení náboje a vytváří se tak dipólový moment. Tyto momenty jsou v nepřítomnosti elektrického pole orientovány náhodně.

Elektrické pole o intenzitě E bude vykonávat moment na elektrický dipól a ten bude rotovat kolem osy T . Nastane polarizace ve směru vektoru intenzity elektrického pole, jak je zobrazeno na obrázku 11. Tření doprovázející rotaci elektrického dipólu přispívá k dielektrické ztrátě. Rotace dipólu ovlivňuje velikost reálné i imaginární části permitivity. [20]



Obrázek 11. Otočení dipólu v elektrickém poli. Převzato z [20]

3.4.2 Elektronová a atomová polarizace

Elektronová polarizace se vyskytuje v neutrálním atomu, kdy se posouvají elektrony vůči jádru atomu. U atomové polarizace dochází k posuvu kladných jader atomu ve směru intenzity elektrického pole a k posuvu záporných elektronů v obalu atomu proti směru intenzity elektrického pole. Dochází tím k deformaci atomu z kruhovitěho tvaru na tvar oválný. Jak je vidět na *obrázku 10*, k elektronové polarizaci dochází na frekvenci okolo 10^{15} Hz. Zatímco k atomové polarizaci na frekvenci okolo 10^{12} Hz. Elektronová a atomová polarizace přispívá jen málo k velikosti permitivity ϵ' a jsou téměř bezztrátové. [20, 22]

3.4.3 Iontová vodivost

Iontová vodivost je způsobená usměrněným pohybem iontů v elektrickém poli. V pevných látkách za tuto vodivost může existence poruch v pravidelném uspořádání atomů. Poruchy mohou být:

- **vakance** – prázdné místo v krystalické mřížce,
- **příměs v mřížkové poloze** (substituční porucha) - vlastní částice krystalu je nahrazena částicí cizorodou,

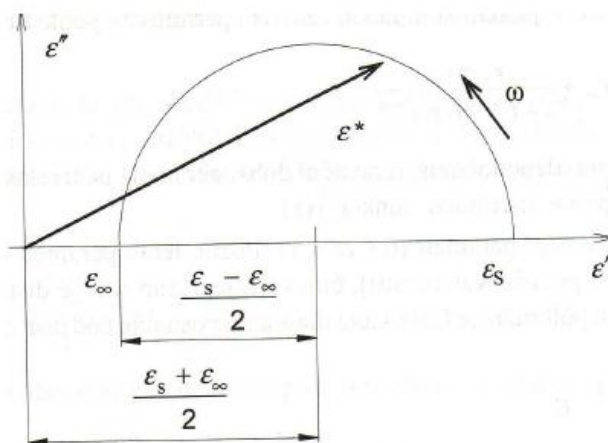
- **příměs v intersticiální poloze** – jde o kombinaci předchozích dvou poruch, vykazuje schopnost difundovat, takže z vakance se může stát příměs v mřížkové poloze.

Iontová vodivost představuje ztráty v materiálu, čili imaginární část permitivity ε'' . Při nízkých frekvencích je účinek iontové vodivosti nepřímo úměrný frekvenci $1/f$ a jeví se jako zlomový bod křivky ε'' . [19, 20, 23, 24]

3.5 Cole-Cole diagram

Komplexní permitivita bývá zobrazována v Cole-Cole diagramu, který je znázorněn na *obrázku 12*. Jedná se o znázornění frekvenční závislosti permitivity materiálu. Imaginární část permitivity je vykreslena do osy Y a reálná část do osy X. Materiál, který má více zotavovacích frekvencí se bude v Cole-Cole diagramu zobrazovat jako půlkružnice nebo oblouk, jejíž střed leží na ose nebo pod osou X. Rovnice pro základní Cole-Cole diagram má tvar rovnice kružnice a zní: [20]

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (20)$$



Obrázek 12. Cole-Cole diagram. Převzato z [25]

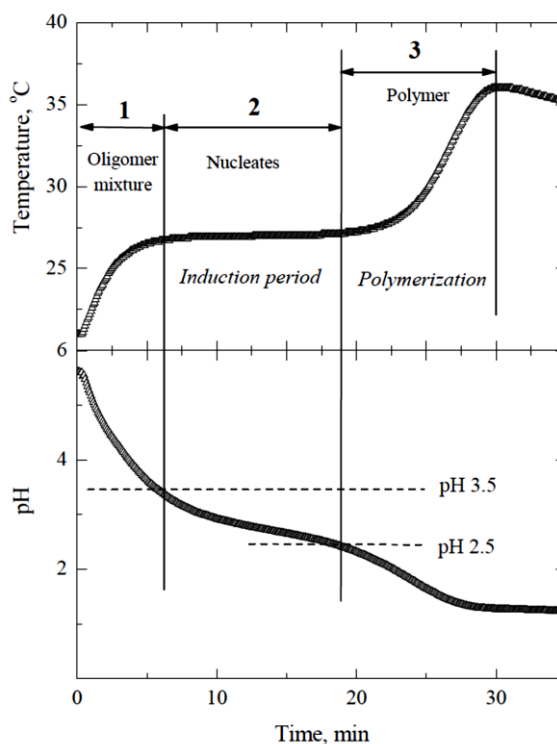
4 Praktická část

4.1 Příprava PANI

Příprava polyanilinu proběhla dvojím způsobem. Mezifázovou polymerací a oxidační polymerací, kterou popisuje ve své práci RNDr. Jaroslav Stejskal, CSc.

4.1.1 Oxidační polymerace

Polyanilin byl připraven smísením a následnou oxidací 20 mmolu anilin hydrochloridu s 25 mmoly peroxydvojsíranu amonného. Průběh reakce v závislosti na čase je znázorněn na *obrázku 13*, kde můžeme vidět, že se jedná o exotermickou reakci. Počátek – 6. minuta: rychlá oxidace neutrálních molekul anilinu, probíhá při $\text{pH} > 3,5$ a vytváří směs oligomerů. 6. – 19. minuta: teplota se prakticky nemění, stále probíhá oxidace anilinu, pH mírně klesá. Po 20. minutě dochází k rychlé polymeraci anilinových kationtů při $\text{pH} < 2,5$. [4]

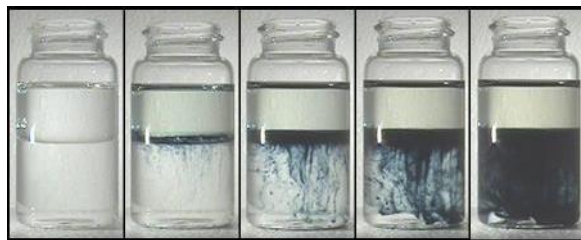


Obrázek 13. Různé fáze oxidace anilinu při různém pH . 0,2 M anilinu oxidovaného v 0,25 M peroxydvojsíranu amonného ve vodě. Převzato z [4]

Po konzultaci s vedoucím jsme zvolili poloviční množství, než které uvádí pan Stejskal. Při praktickém provedení jsme rozpustili 1,295 g anilinu hydrochloridu ve 25 ml demineralizované vody, odděleně 2,855 g peroxydvojsíranu amonného rovněž ve 25 ml demineralizované vody. Po důkladném promíchání na magnetické míchačce jsme oba roztoky po deseti minutách reakce s vodou smísili dohromady. Do smíchaného roztoku bylo přidáno 10 ml kyseliny chlorovodíkové (1 M HCl). Reakce probíhala na vzduchu v otevřené nádobě, při laboratorní teplotě. Výsledný produkt byl polymerizován po dobu 24 hodin. Po skončení polymerace byla přes filtrační papír odfiltrována voda. Dále byl produkt propláchnut roztokem 500 ml 1 M HCl (10 ml 36% HCl + 490 ml H₂O) a dále 500 ml acetonu. Výsledná sraženina na filtračním papíru byla ponechána 24 hodin na vzduchu, aby se odpařila zbývající tekutina. Takto získaný tmavě zelený prášek, zvaný emeraldin, jsme nakonec smísili s 300 ml 1 M NH₄OH (45 ml 25% NH₄OH + 225 ml H₂O), aby došlo k dedopování PANI. Po tomto kroku byl prášek propláchnut 500 ml demineralizované vody. Poté byla tekutina opět odfiltrována a prášek na filtračním papíru usušen. Zbylý suchý, tmavě modrý prášek, byl potom seškrábán z filtračního papíru do uzavíratelné kádinky. Takto jsme získali 1,38 g PANI-EB. [2, 3]

4.1.2 Mezifázová polymerace

Příprava vzorků mezifázovou polymerací je podobná předchozímu postupu. Také se smísí 2 směsi a nechá se proběhnout reakce mezi nimi. V praktickém provedení jsme smísili 1 g anilinu s 25 ml toluenu a 2,85 g peroxydvojsíranu amonného s 25 ml 1 M HCl. Každý roztok byl míchán 10 minut na magnetickém míchači, pak byla vodná fáze vylita do kádinky a poté se k ní opatrně přilil druhý organický roztok. Protože toluen je rozpouštědlo nemísitelné s vodou, dojde po jeho nalití k vodnému roztoku k vytvoření fázového rozhraní a po několika vteřinách byla vidět reakce na rozhraní těchto dvou roztoků. Průběh reakce je znázorněn na *obrázku 14*. Výsledná vrstva částic PANI-EB byla přes filtrační papír oddělena a sušena po dobu 24 hodin. Výsledný prášek byl seškrábán z filtračního papíru do uzavíratelné kádinky. Takto jsme získali 1,03 g PANI-EB. [7]



Obrázek 14. Snímky mezifázové polymerace. Reakční časy zleva: 0, 1,5, 2,5, 4 a 10 minut. Nahoře je organická kapalina a dole těžší vodní roztok. Převzato z [6]

4.2 Formy vzorků

K tomu, abychom mohli zkoumat vliv termooxidačního stárnutí na dielektrické vlastnosti PANI-EB bylo zapotřebí vytvořit 2 druhy vzorků. Jednou formou pro zkoumání a následné měření byly pelety. Tyto vzorky posloužili k měření pro dielektrická měření. U této formy vzorků nelze provést UV-VIS spektroskopii, tak byla vytvořena druhá forma vzorků na SiO₂, která posloužila právě pro UV-VIS měření.

4.2.1 Pelety

Jeden způsob, který jsme využili pro zkoumání termooxidačního stárnutí PANI, byly pelety. Získaný prášek z oxidační i mezifázové polymerace jsme lisovali na hydraulickém peletovacím lisu. Jako pokus bylo naváženo 0,1 g prášku PANI-EB a poté slisováno ve speciálním lisovacím pouzdře o průměru 13 mm. To činí plochu zhruba 132,73 mm². Lisování probíhalo za odsávání vzduchu z lisovací komory pod tlakem 40 kN po dobu jedné minuty a následně 80 kN po dobu čtyř minut. Výsledná tloušťka pelety činila 0,629 mm.

Pelety byly potřeba co nejtenčí kvůli měření na dielektrickém spektrometru, kde se používá velmi malé napětí. Po konzultaci s vedoucím jsme snížili množství prášku PANI-EB na 0,064 g, což představovalo tloušťku pelety 0,4 mm. Toto množství byl rozumný kompromis, neboť při menším množství PANI byly pelety velmi křehké a hrozilo jejich rozbití i při šetrné manipulaci.

Celkem bylo vylisováno 14 pelet. Sedm z prášku získaného oxidační polymerací a sedm z prášku získaného mezifázovou polymerací.

4.2.2 Tenké vrstvy na SiO₂

Druhý způsob přípravy vzorků PANI-EB spočíval v nanesení rozpuštěného prášku PANI-EB v dimethylformamidu na mikroskopová sklíčka.

V praktickém provedení jsme 50 mg prášku PANI-EB rozpustili v 5 g dimethylformamidu (DMF), důkladně jsme roztok zamíchali a poté byl roztok homogenizován na ultrazvukovém homogenizátoru UZV Bandelin Sonoplus HD2070 při 25% výkonu po dobu 45 minut. Takto jsme připravili 2 roztoky z oxidační a mezifázové polymerace PANI-EB. Dále jsme roztoky odstředili na stroji Scilogex D2012 a odstředěné roztoky jsme pomocí injekční stříkačky přefiltrovali přes 0,45 µm filtr.

Mikroskopová sklíčka byla očištěna v isopropylalkoholu, usušena a poté pistolí Dremel 2200 letmo opálena, aby se zlepšila smáčivost a došlo k očištění od zbytku isopropylalkoholu. Po několika pokusech jsme za ideální množství pro naše účely zvolili 5 µl roztoku PANI-EB, které bylo rovnoměrně rozetřeno na ploše přibližně 2 cm². Každé sklíčko bylo s rozetřeným roztokem následně vloženo do vakuové pece Vacucell na 1 minutu při teplotě 45 °C.

4.3 Stárnutí vzorků

Celkem bylo takto vytvořeno 14 vzorků. Sedm z oxidační polymerace a sedm z mezifázové polymerace. Všechny vzorky na SiO₂ i pelety byly označeny OP1 až OP7 a MP1 až MP7 (viz *tabulka 1*). Stárnutí probíhalo v horkovzdušné sušárně při teplotě 120 °C na vzduchu. Vzorky byly ponechány v sušárně a vyndány v časových intervalech 1, 3, 6, 24, 72, 192 hodin. Hotové vzorky byly uchovány v komoře, ze které byl odčerpán vzduch, a následně byla naplněná dusíkem, aby se zabránilo jejich oxidaci. Časy stárnutí vzorků jsou uvedené v *tabulce 1*.

Tabulka 1. Seznam vzorků, se kterými jsme pracovali.

Oxidační polymerace	Doba stárnutí	Průměrná tloušťka	Mezifázová polymerace	Doba stárnutí	Průměrná tloušťka
OP1	0 h	0,415 mm	MP1	0 h	0,427 mm
OP2	1 h	0,405 mm	MP2	1 h	0,430 mm
OP3	3 h	0,417 mm	MP3	3 h	0,437 mm
OP4	6 h	0,405 mm	MP4	6 h	0,429 mm
OP5	24 h	0,423 mm	MP5	24 h	0,439 mm
OP6	72 h	0,393 mm	MP6	72 h	0,470 mm
OP7	192 h	0,421 mm	MP7	192 h	0,443 mm
OP1 SiO ₂	0 h	-	MP1 SiO ₂	0 h	-
OP2 SiO ₂	1 h	-	MP2 SiO ₂	1 h	-
OP3 SiO ₂	3 h	-	MP3 SiO ₂	3 h	-
OP4 SiO ₂	6 h	-	MP4 SiO ₂	6 h	-
OP5 SiO ₂	24 h	-	MP5 SiO ₂	24 h	-
OP6 SiO ₂	72 h	-	MP6 SiO ₂	72 h	-
OP7 SiO ₂	192 h	-	MP7 SiO ₂	192 h	-

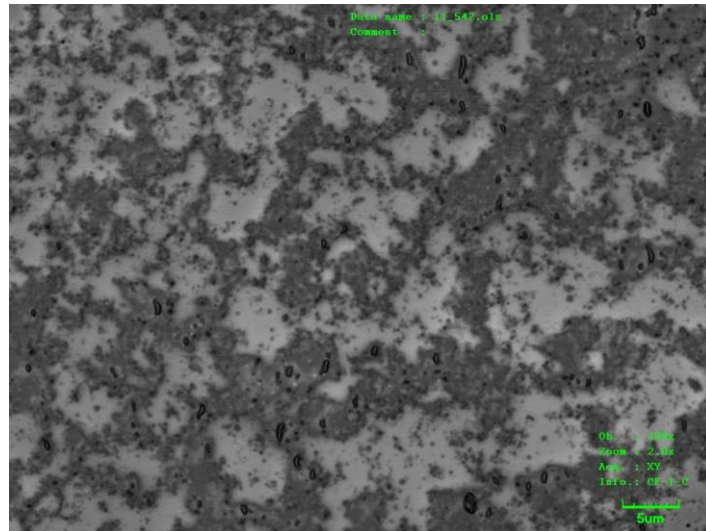
5 Měření

5.1 Optická mikroskopie

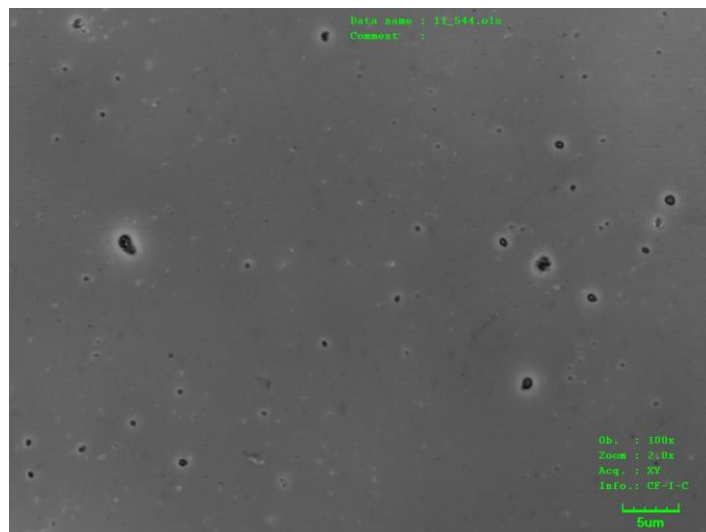
Vzorky na SiO₂ jsme před termooxidačním stárnutím nafotili za pomoci laserového konfokálního mikroskopu LEXT 3000. Na *obrázku 15* je zvětšený nezestárnutý vzorek mezifázové polymerace na SiO₂. Je zde patrná kombinovaná granulární a vláknitá struktura částic PANI, která se diametrálně liší od homogenní struktury získané z disperze PANI připraveného oxidační polymerací. Na *obrázku 16* je nezestárnutý vzorek oxidační polymerace na SiO₂.

Zajímavé bylo sledovat změnu zbarvení vzorků na SiO₂ po zestárnutí. Barevné snímky byly pořízeny stereomikroskopem Olympus SZX10. U vzorku vyrobeného mezifázovou polymerací byl film nazelenalý a po 192 hodinách termooxidačního stárnutí byla barva vzorku jasně modrá. U vzorku vyrobeného oxidační polymerací byl nezestárnutý film světle modrý a po 192 hodinách termooxidačního stárnutí byla barva tmavě modrá. Tato změna zbarvení se následně potvrdila měřením pomocí UV-VIS spektrometru, kde se projevil posuv směrem ke kratším vlnovým délkám.

Průběh změny zbarvení je na *obrázku 17* a *18*. Na *obrázku 19* a *20* je počáteční nezestárnutý vzorek porovnán s konečným zestárnutým vzorkem.



Obrázek 15. Snímek vzorku vyrobeného mezifázovou polymerací na SiO_2 – 0 hodin stárnutí.



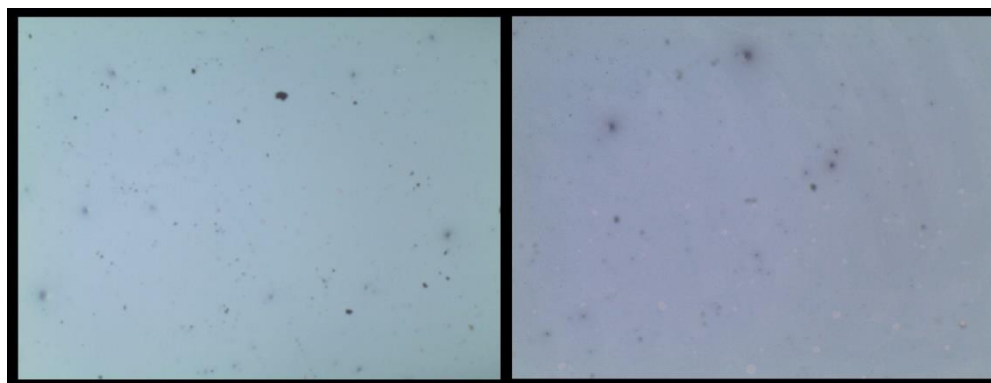
Obrázek 16. Snímek vzorku vyrobeného oxidační polymerací na SiO_2 – 0 hodin stárnutí.



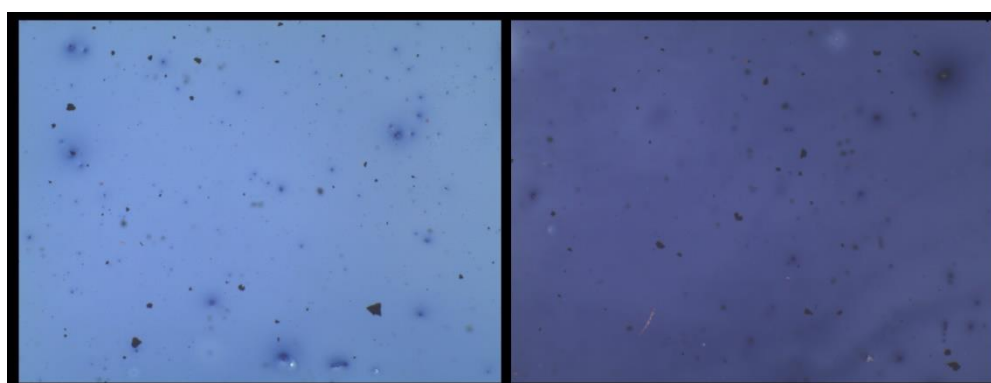
Obrázek 17. Snímky zestárnutých vzorků vyrobených mezifázovou polymerací na SiO_2 . Zleva: 0, 1, 3, 6, 24, 72, 192 hodin.



Obrázek 18. Snímky zestárnutých vzorků vyrobených oxidační polymerací na SiO_2 . Zleva: 0, 1, 3, 6, 24, 72, 192 hodin.



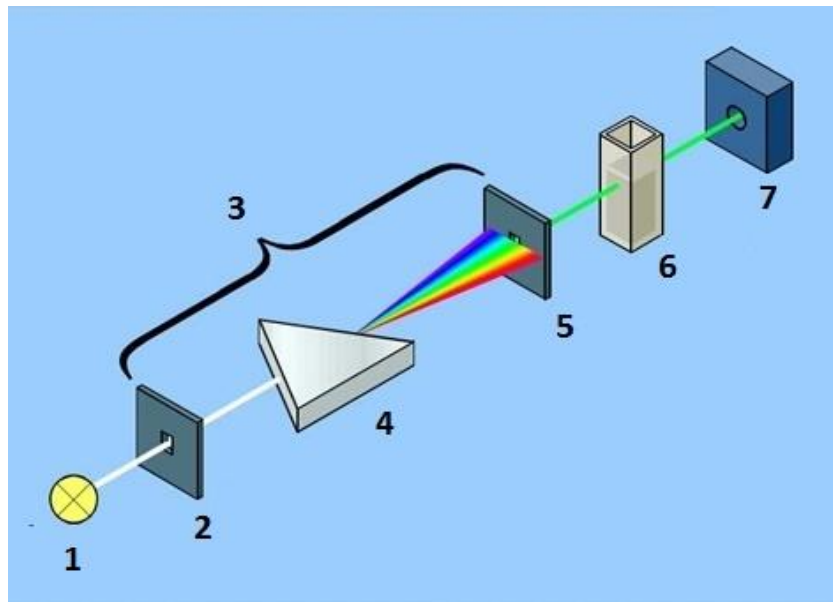
Obrázek 19. Vzorky připravené mezifázovou polymerací na SiO₂. Porovnání nezestárnutého (vlevo) a zestárnutého (vpravo) vzorku po 192 hodinách stárnutí.



Obrázek 20. Vzorky vyrobené oxidační polymerací na SiO₂. Porovnání nezestárnutého (vlevo) a zestárnutého (vpravo) vzorku po 192 hodinách stárnutí.

5.3 UV-VIS spektrometrie

UV-VIS se měří na spektrometrech, které se konstruují jako jednopaprskové nebo dvoupaprskové. Části jednopaprskového spektrometru jsou znázorněny na *obrázku 21*.



Obrázek 21. Znázornění optické dráhy jednopaprskového UV-VIS spektrometru. 1 – světelný zdroj, 2 – vstupní štěrba, 3 – monochromátor, 4 – disperzní hranol, 5 – výstupní štěrba, 6 – vzorek, 7 – detektor. Převzato z [28]

Základními částmi jsou zdroj světla, monochromátor, měřicí prostor a detektor. Jako zdroj světla se používá wolframové vlákno (300 – 2500 nm) a pro UV oblasti jsou to nejčastěji deuteriové výbojky (190 – 400 nm). Polychromatické záření prochází přes monochromátor, kterým je například optická mřížka a výstupní štěrba, a pak monochromatické záření prochází vzorkem. Jako detektory se často používají fotonásobiče, fotodiody nebo CCD detektory. [29]

UV-VIS měří absorpci záření při průchodu vzorkem, kdy dochází k rotačně vibračním změnám energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. [30]

Uvažujeme světlo o dané vlnové délce λ . Toto světlo vstupuje do vzorku PANI-EB s intenzitou I_0 . Po průchodu vzorkem se však část intenzity absorbuje a po průchodu vzorkem má intenzitu I . Pro transmitanci (propustnost) T platí vztah:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (21)$$

Pokud světlo není vzorkem pohlcováno, je transmitance rovna 1. Pokud je světlo beze zbytku pohlceno, je transmitance rovna 0. Z praktických a matematických důvodů se často používá i záporný dekadický logaritmus transmitance tzv. absorbance A (24).

$$A = -\log T \quad (22)$$

A může nabývat hodnot od 0, kdy vzorek neabsorbuje, až po ∞ , kdy vzorek všechno záření pohltí. Závislost na délce optické dráhy l ve vzorku a na koncentraci látky c popisuje Lambertův-Beerův zákon (25).

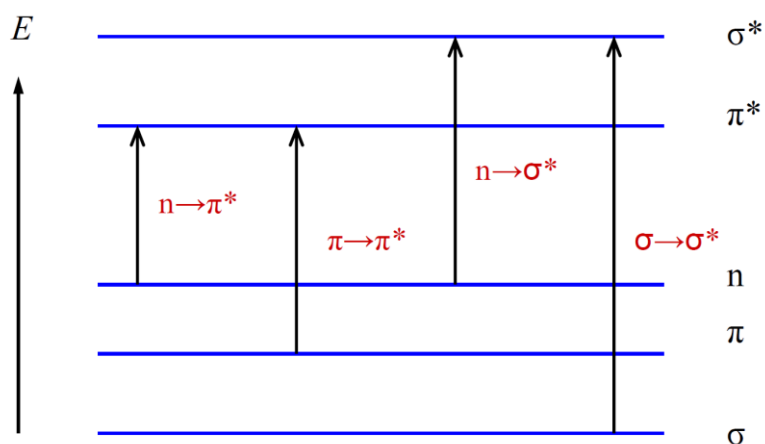
$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l \quad (23)$$

kde ε_λ je molární absorpční koeficient při dané vlnové délce. Tento koeficient závisí na celé řadě faktorů, např. vlnová délka, pH, teplota, polarita rozpouštědla. Tento zákon přímou úměrností vysvětluje závislost absorbance na délce optické dráhy a koncentraci. [31]

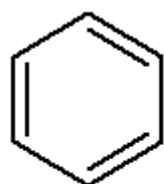
Měření probíhalo na spektrometru Ocean Optic QE65Pro. Měřili jsme absorbanci jednotlivých vzorků na SiO_2 . Rozsah vlnových délek jsme zvolili od 450 nm do 950 nm. To jsou limitní hodnoty pro průchod optického spektra sklem. Nejdříve jsme vložili čisté SiO_2 , aby se uložilo jeho spektrum, které se pak v programu odečítá od naměřeného spektra, abychom dostali čisté spektrum zkoumané látky a poté proběhla kalibrace za zhasnutého zdroje světla. Pak byl systém připraven k použití na měření PANI-EB vzorků.

Na *obrázku 24* je UV-VIS absorpční spektrum PANI-EB měřené v DMF. Žádný rozdíl ve spektrech není vidět. Liší se jen mírně ve formě vrstvy. Absorpční pásy na vlnové délce okolo 330 nm a 620 nm jsou pro oba vzorky totožné. Absorbanci na vlnových délkách kolem 330 nm lze připsat přechodu $\pi \rightarrow \pi^*$ benzenovým kruhům (*obrázek 23*) a na 620 nm přechodu $n \rightarrow \pi^*$ quinoidním kruhům (*obrázek 23*) ve struktuře PANI-EB. Diagram energetických přechodů elektronů je znázorněn na *obrázku 22*.

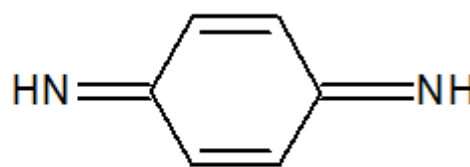
π a σ jsou vazebné orbitály, π^* a σ^* jsou antivazebné orbitály a n jsou volné (nevazebné) elektrony. [9, 10, 11]



Obrázek 22. Energetické změny při elektronových přechodech. Převzato z [11]

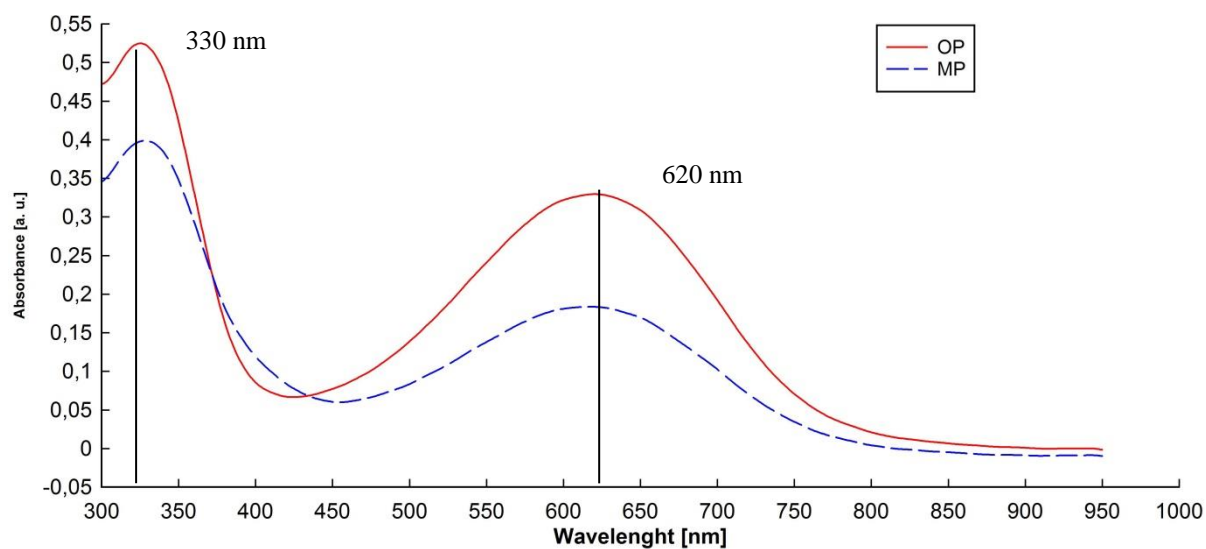


benzenový kruh

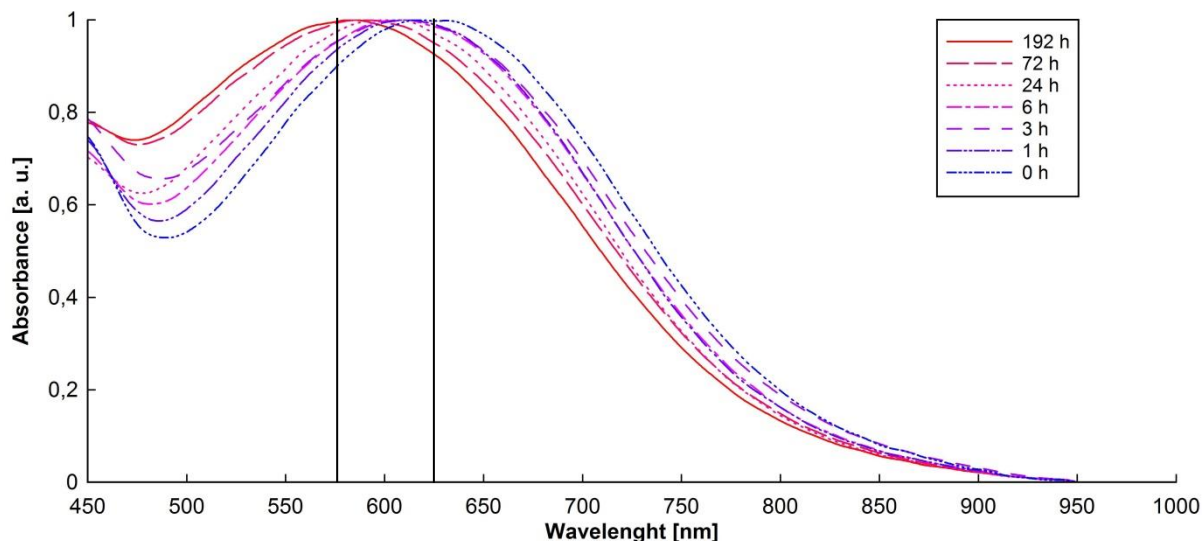


quinoidní kruh

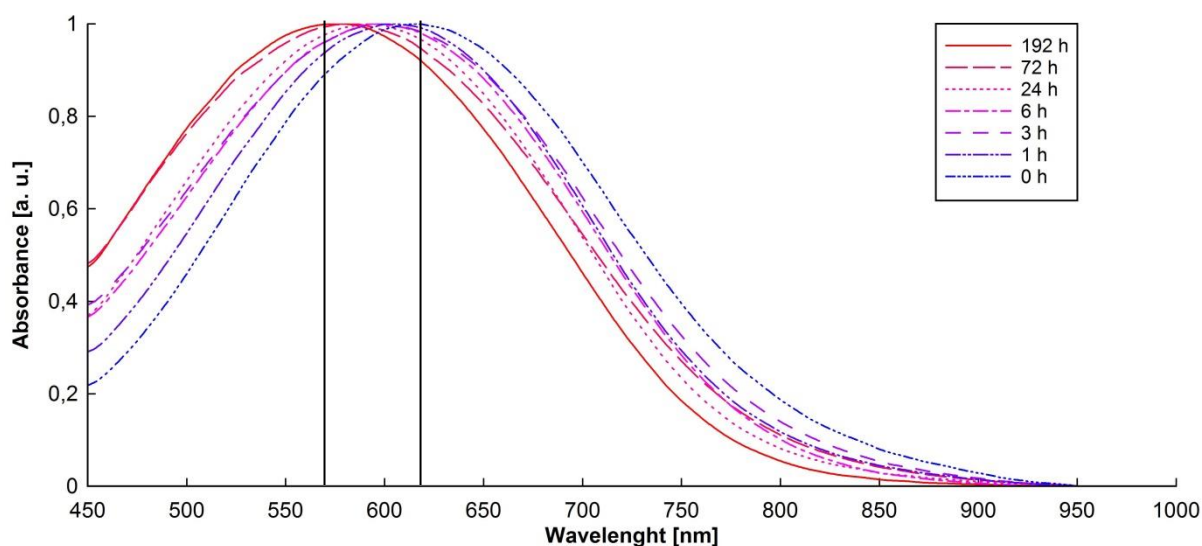
Obrázek 23. Schéma benzenových a quinoidních kruhů. Převzato z [12, 13]



Obrázek 24. UV- VIS spektrometrie vzorků PANI-EB v DMF. Rozdíl mezi vzorky připravené oxidační a mezifázovou polymerací.



Obrázek 25. Normalizovaný graf změny UV-VIS spektru u vzorků připravených mezifázovou polymerací.



Obrázek 26. Normalizovaný graf změny UV-VIS spektru u vzorků vyrobených oxidační polymerací.

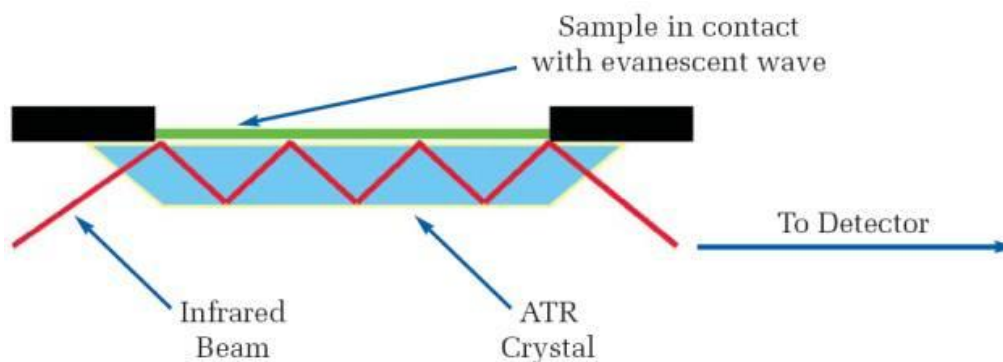
Na obrázku 25 a 26 jsou normované grafy po zestárnutí PANI-EB. Na grafech je vidět, že s dobou stárnutí vzorků se hlavní absorpční peak PANI-EB posouvá směrem vlevo. Stárnutím při 120 °C na vzduchu za dobu 192 h se vrchol u vzorků mezifázové polymerace posune z 630 nm na 580 nm a u oxidační polymerace je posun z 620 nm na 570 nm, tzn. cca o 50 nm u obou vzorků. Jedná se o hypsochromní posun, tzv. modrý posun. Tento jev je způsoben prostorovou rotací fenylových kruhů a zkrácením π konjugovaného systému. [11, 14]

5.4 FT-IR

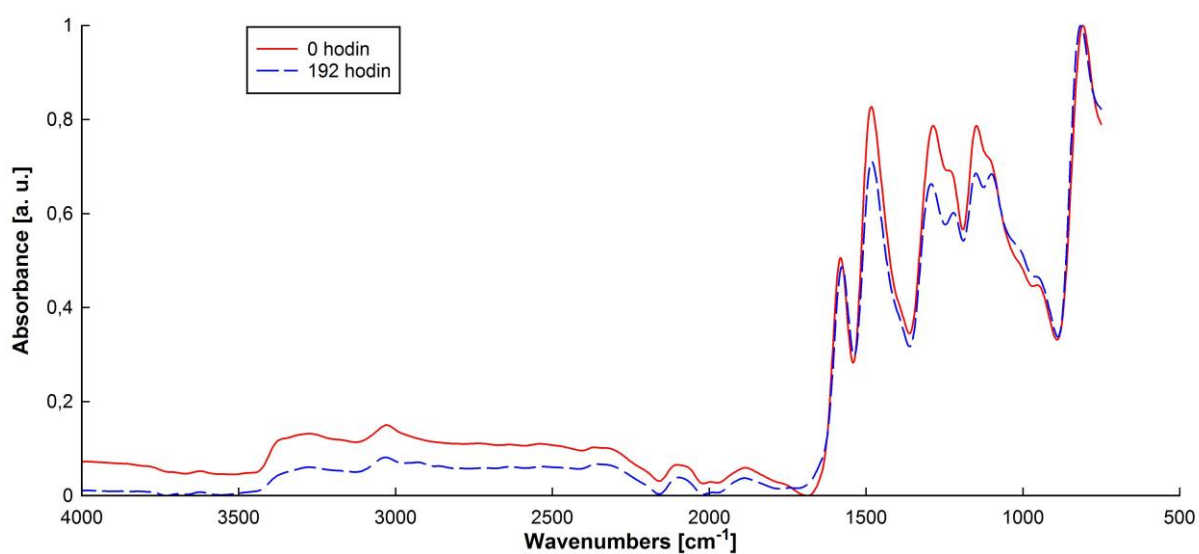
FT-IR neboli Fourier Transform Infrared Spectroscopy je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm⁻¹. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm⁻¹), střední (4000 - 200 cm⁻¹) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm⁻¹), přičemž nejpoužívanější je střední oblast. [15]

Pro měření vzorků, které silně absorbují infračervené záření je výhodná technika zeslabené totální reflektance (ATR - Attenuated Total Reflectance) nazývaná též jako technika vícenásobného zeslabeného vnitřního odrazu (FM-IR - Frustrated Multiple Internal Reflectance). Jedná se o účinnou rychlou metodu, která vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu. ATR analýza vzorků FT-IR spektrometrií je rychlá, může být automatizována a eliminuje použití toxických rozpouštědel. Technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Takto získané spektrum se do značné míry podobá spektru změřenému v transmitančním režimu. Penetrační hloubka do povrchu vzorku je řádově v jednotkách mm, tzn., že charakterizuje pouze velmi tenké povrchové vrstvy, avšak vzhledem k násobnému odrazu na fázovém rozhraní získáme velmi kvalitní spektrum, ekvivalentní transmisnímu spektru měřenému při tloušťce vzorku řádově desítek mm. ATR spektrum vzorku je ovlivněno vlnovou délkou infračerveného záření, poměrem indexů lomu měřeného vzorku a ATR krystalu, efektivní dráhou záření, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a kontaktem mezi měřeným vzorkem a ATR krystalem (*obrázek 27*). [32]

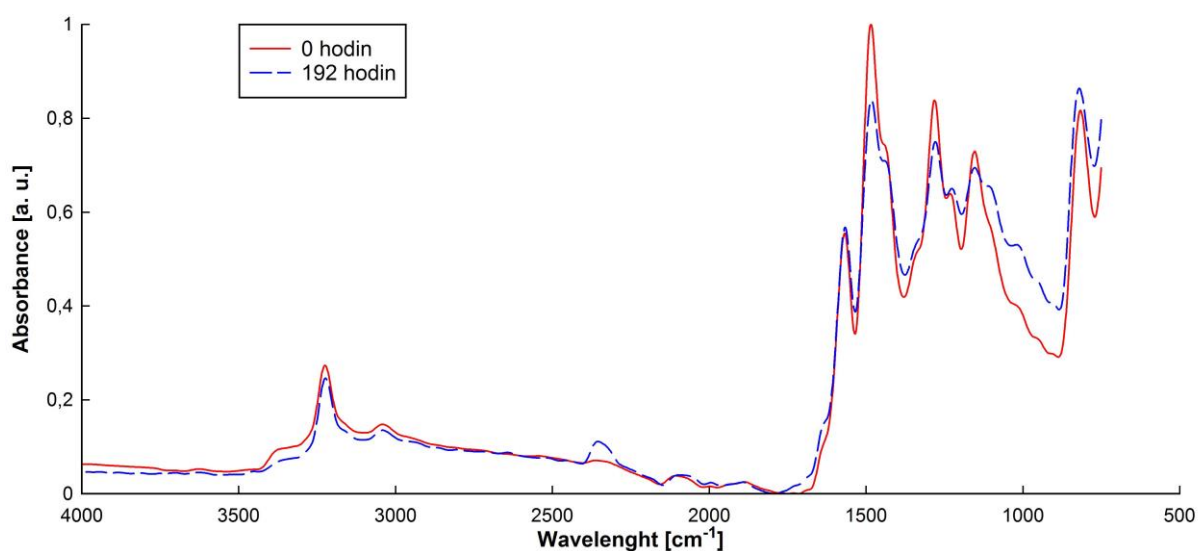
Měření probíhalo na FTIR přístroji Thermo Nicolet 380, kde byla použita výše zmíněná metoda zeslabené totální reflexe – ATR.



Obrázek 27. Technika zeslabené totální reflektance ATR. Převzato z [33]



Obrázek 28. FTIR normalizovaný graf vzorků vyrobených mezifázovou polymerací.



Obrázek 29. FTIR normalizovaný graf vzorků vyrobených oxidační polymerací.

Na *obrázku 28* a *29* jsou porovnány výchozí a konečné stavy zestárnutých vzorků. Změny při oxidaci a zvýšené teplotě jsou patrné v několika pásmech u vzorků oxidační i mezifázové polymerace.

U mezifázové polymerace je zaznamenán pokles absorbance na vlnových délkách $1750 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, dále při peaku $1150, 1250, 1450 \text{ cm}^{-1}$. Naopak zvýšení se projevilo na peaku 1000 a 1700 cm^{-1} .

U oxidační polymerace je nepatrný pokles absorbance na $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ a stejně jako u mezifázové polymerace pokles na peaku $1150, 1250, 1450 \text{ cm}^{-1}$. Zvýšení bylo zaznamenáno na peaku $650 - 1100, 1160, 1400, 2300 \text{ cm}^{-1}$.

U obou vzorků jsou totožné změny v okolí 1650 cm^{-1} a $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Oblast mezi $650 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ je typická pro každou organickou látku zvlášť. Neexistují dvě různé organické sloučeniny se stejným spektrálním projevem v této oblasti. Na vlnové délce 1160 cm^{-1} s velkou pravděpodobností dochází k prostorovému ohýbání vazeb C-H v aromatických kruzích. Změna na 1680 cm^{-1} vyjadřuje protahování vazeb C=C. Na 1650 cm^{-1} dochází k protahování C=O vazby ve vzorku. Tato struktura je přičítána oxidaci vzorku. Absorbance na $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ značí protahování C-O vazeb. U oxidační polymerace je změna na 2300 cm^{-1} . Jedná se o přítomnost CO_2 molekul. Jde spíše o nechtěnou příměs, neboť v odborné literatuře o polyanilinu jsem na to nenarazil. [16, 17, 18, 30]

5.5 Dielektrická spektroskopie

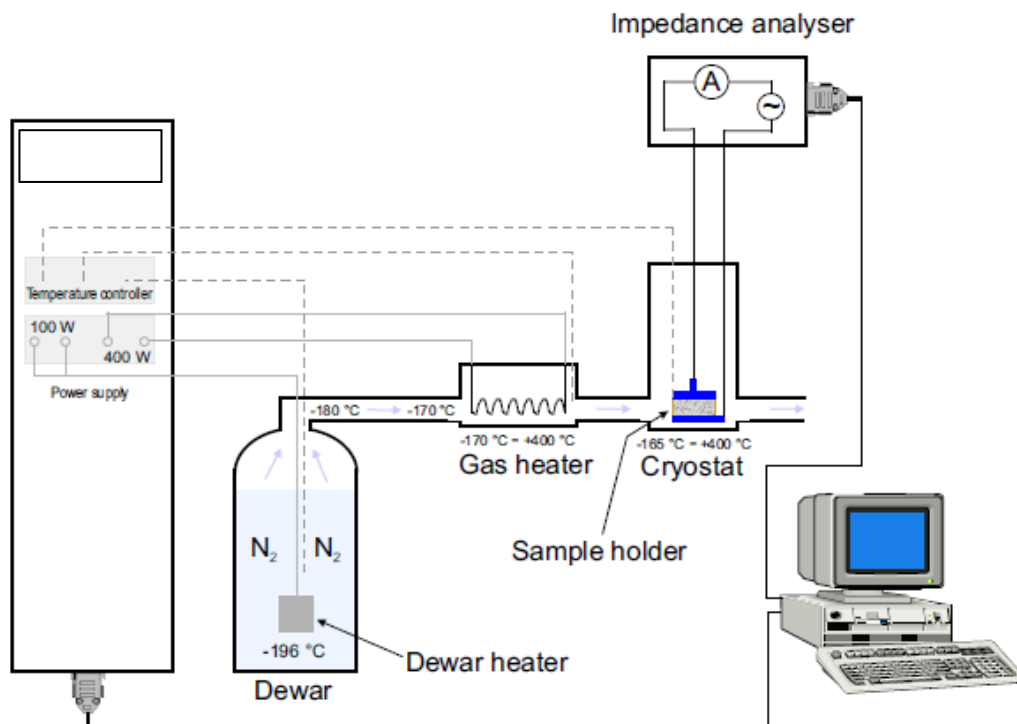
Dielektrická spektroskopie měří hlavně impedanční spektrum v závislosti na frekvenci. Zkoumaný materiál je vložen mezi dvě elektrody. Vzorek materiálu může být kapalina nebo pevná látka. Naměřená spektra jsou dále vyhodnocována a zjišťují se z nich vlastnosti zkoumaného materiálu, jako je například spektrum komplexní **permitivity** ϵ^* (f) nebo **konduktivity** σ^* (f). U zkoumaného pevného materiálu je zapotřebí znát jeho tloušťku. Dalším parametrem, na kterém závisí výsledky měření, je **teplota**, při které je měření prováděno. Čas, velikost stejnosměrného napětí DC, velikost střídavého napětí AC a tlak jsou často stanoveny na všech měřících přístrojích stejně.

Permitivita ϵ^* (f), konduktivita σ^* (f) a permeabilita μ^* (f) jsou základní materiálové parametry, které mohou být s pomocí moderních měřících vybavení přesně určeny. To platí téměř pro všechny materiály. Příprava vzorků vyžaduje trochu úsilí, ale na druhou stranu jsou náklady na vybavení nízké ve srovnání s jinými analytickými metodami. [35]

Dielektrická spektroskopie je výkonný nástroj pro zkoumání molekulární mobility, kde jsou materiály studovány v přítomnosti střídavého pole.

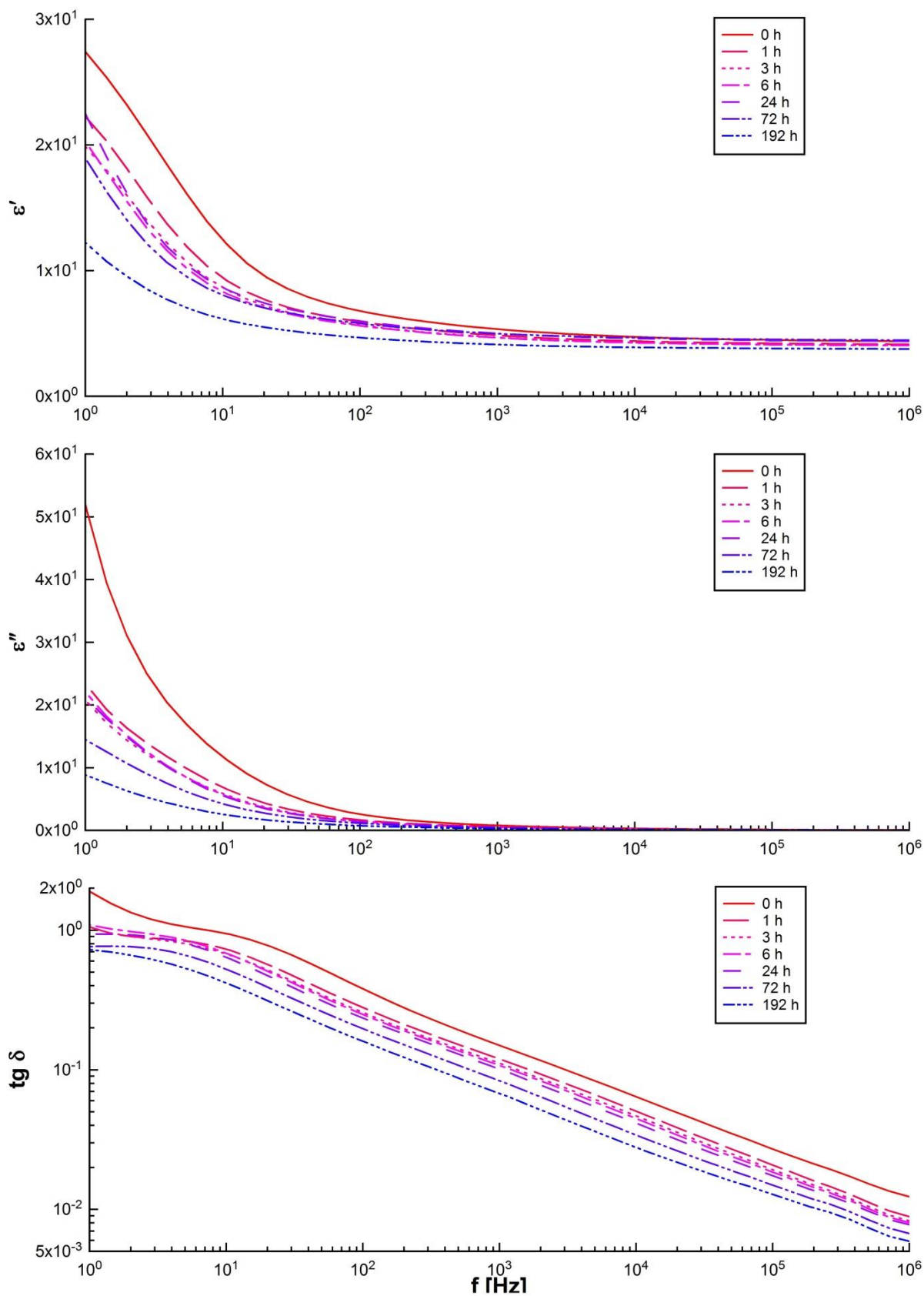
Experiment byl prováděn na dielektrickém spektroskopu Novocontrol Alpha-A (High Performance Frequency Analyzer) s elektrodovým systémem ZGS. Na *obrázku 30* je znázorněno schéma měření dielektrické spektroskopie.

Jednotlivé pelety PANI-EB byly postupně uloženy ve speciálním držáku, který tvořily 2 elektrody a který je přímo spojen s analyzátozem impedance. Dle navolených teplot měření byla v kryostatů požadovaná teplota. V našem případě se jednalo o teploty -20, 20, 60 a 100 °C. Střídavé napětí AC bylo nastaveno na 1 V a rozsah frekvencí byl 1 Hz až 1 MHz.

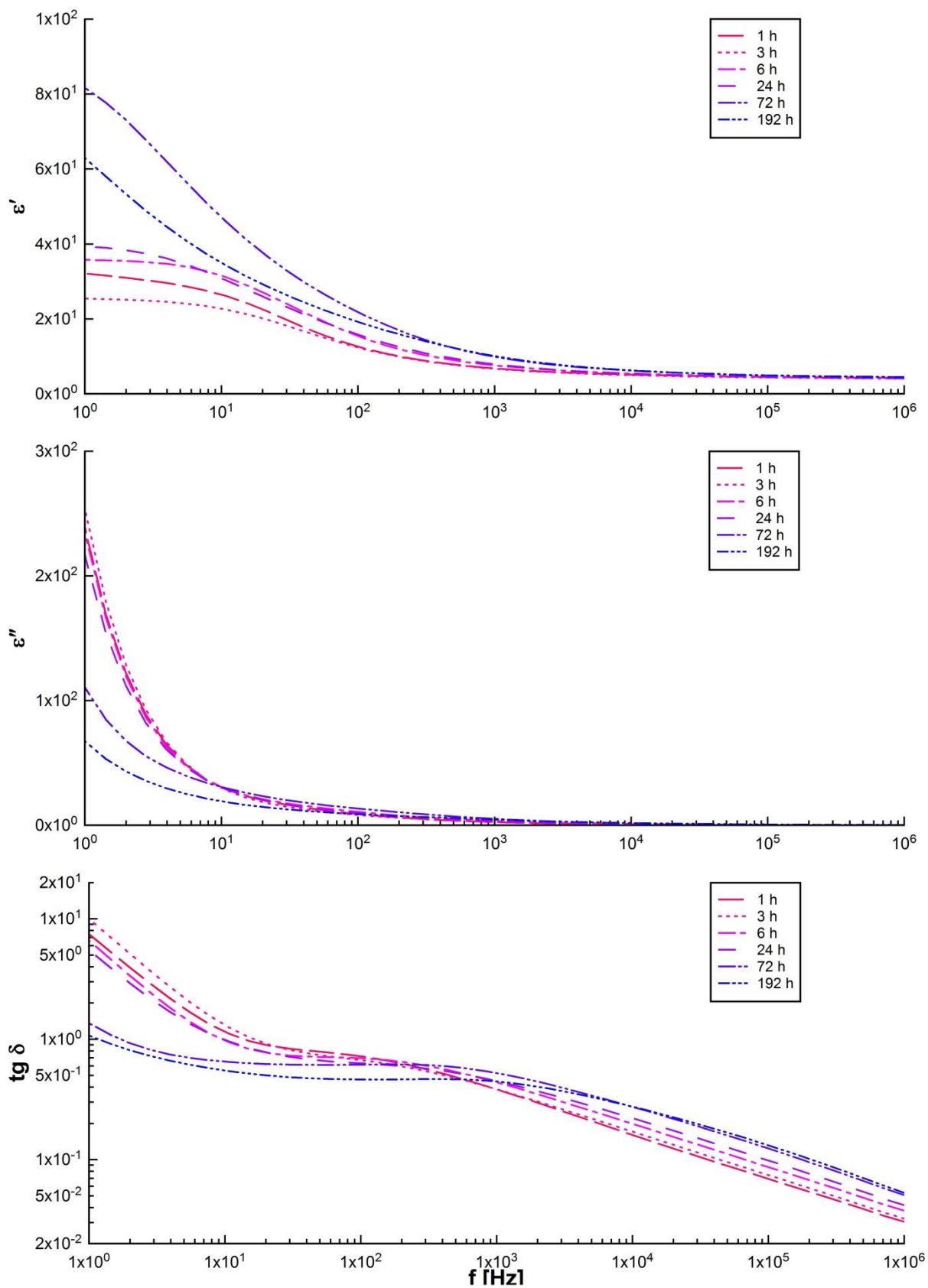


Obrázek 30. Schéma dielektrického spektrometru. Převzato z [34]

Vzhledem k tomu, že nebylo možné dosáhnout stejné tloušťky pelet, není možné přesně porovnat veličiny, jako je komplexní impedance (reálná i imaginární část), kapacita a fázový posuv. U výroby pelet bylo téměř nemožné navázat stejné množství prášku pro všechny vzorky, dále na hydraulickém peletovacím lisu nebylo možné vytvořit peletu, která by měla konstantní tloušťku po celé ploše. Pro měření na dielektrickém spektroskopu bylo zapotřebí změřit její tloušťku v pěti bodech a z těchto hodnot vypočítat průměrnou tloušťku.



Obrázek 31. Vliv termooxidačního stárnutí u vzorků vyrobených mezifázovou polymerací na jejich reálnou a imaginární část permitivity a ztrátový činitel při teplotě 20 °C.



Obrázek 32. Vliv termooxidačního stárnutí u vzorků vyrobených oxidační polymerací na jejich reálnou a imaginární část permitivity a ztrátový činitel při teplotě 20 °C.

Na *obrázcích 31 a 32* je znázorněna změna reálné i imaginární části permitivity a ztrátový činitel jako funkce frekvence při různých dobách stárnutí.

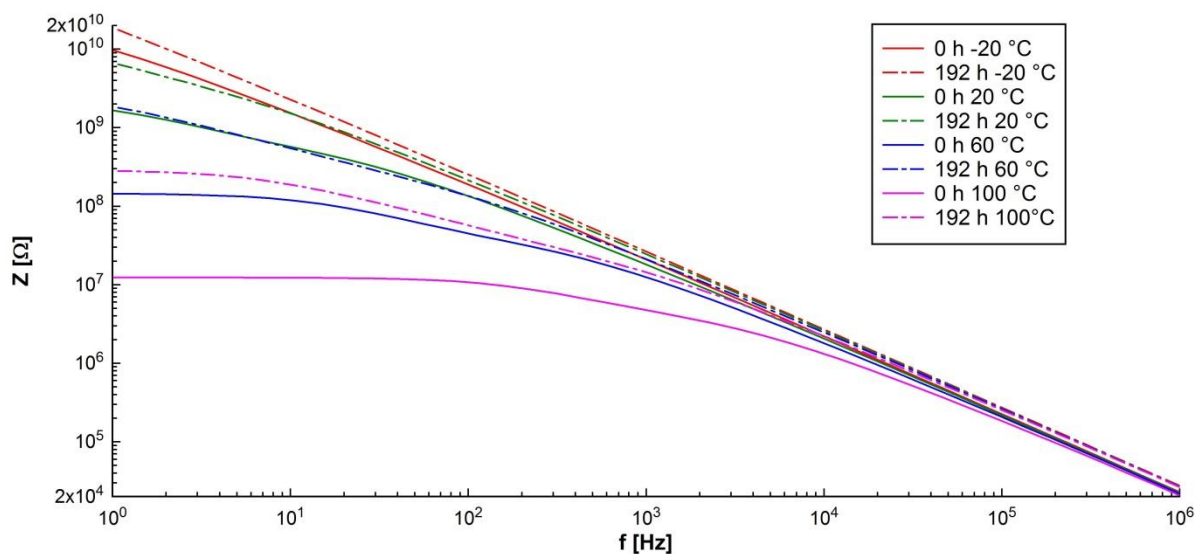
Jak můžeme vidět z grafu mezifázové i oxidační polymerace, od frekvence 1 kHz až k 1 MHz nebyly výraznější rozdíly hodnot komplexní permitivity mezi oběma metodami přípravy PANI zaznamenány.

Vysoké hodnoty reálné části permitivity při nízkých frekvencích lze přičíst budování volných nábojů na rozhraní, což vede k prostorové polarizaci.

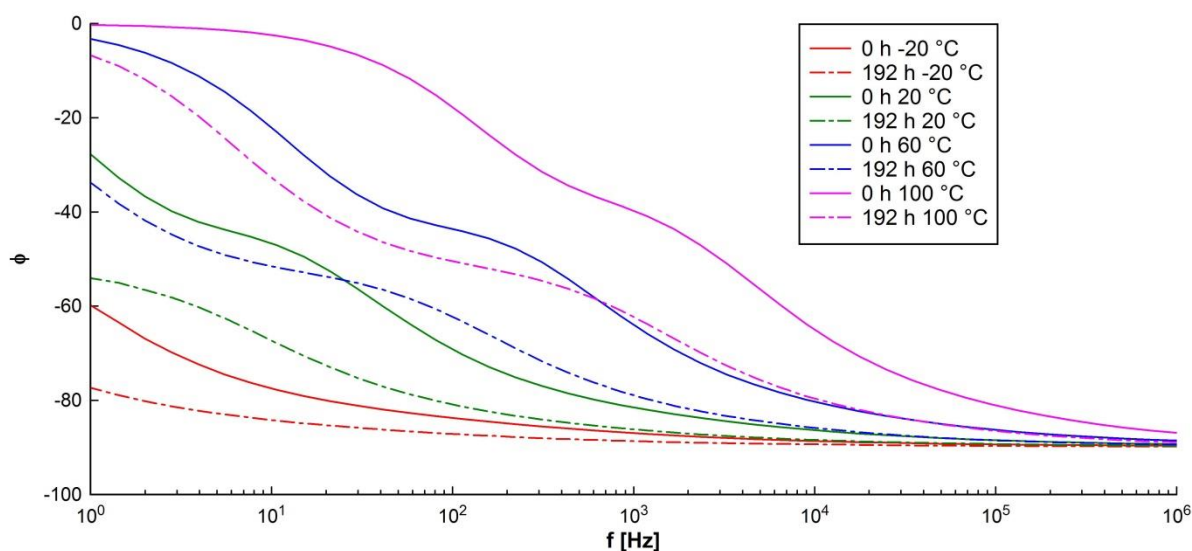
Zvyšování hodnot reálné části permitivity ϵ' u oxidační polymerace s dobou termooxidačního stárnutí lze připsat zvýšení mobility nábojů z dipólů v polymerním vzorku. To má za následek snadnou orientaci dipólů ve směru intenzity elektrického pole. Naopak u mezifázové polymerace se reálná část permitivity ϵ' s dobou termooxidačního stárnutí snižuje.

V PANI-EB jsou na rozdíl od vodivých forem PANI jen dipóly, které mají omezenou pohyblivost. Při velmi nízkých frekvencích mají nosiče náboje dostatečný čas na přesun a k vybudování rozhraní mezi vzorkem a elektrodou, což vede k vysoké hodnotě permitivity ϵ' .

U vzorků vyrobených mezifázovou polymerací je vidět téměř lineární klesající průběh ztrátového činitele v logaritmických souřadnicích. Matematicky se jedná o mocninnou funkci. U vzorků vyrobených oxidační polymerací jen při frekvencích 1 až 15 Hz, pak dochází ke zlomu a ztrátový činitel je konstantní do 300 Hz. Po této frekvenci opět dochází k lineárnímu klesání ztrátového činitele v logaritmických souřadnicích. [9, 26]



Obrázek 33. Porovnání impedancí vzorků vyrobených mezifázovou polymerací.



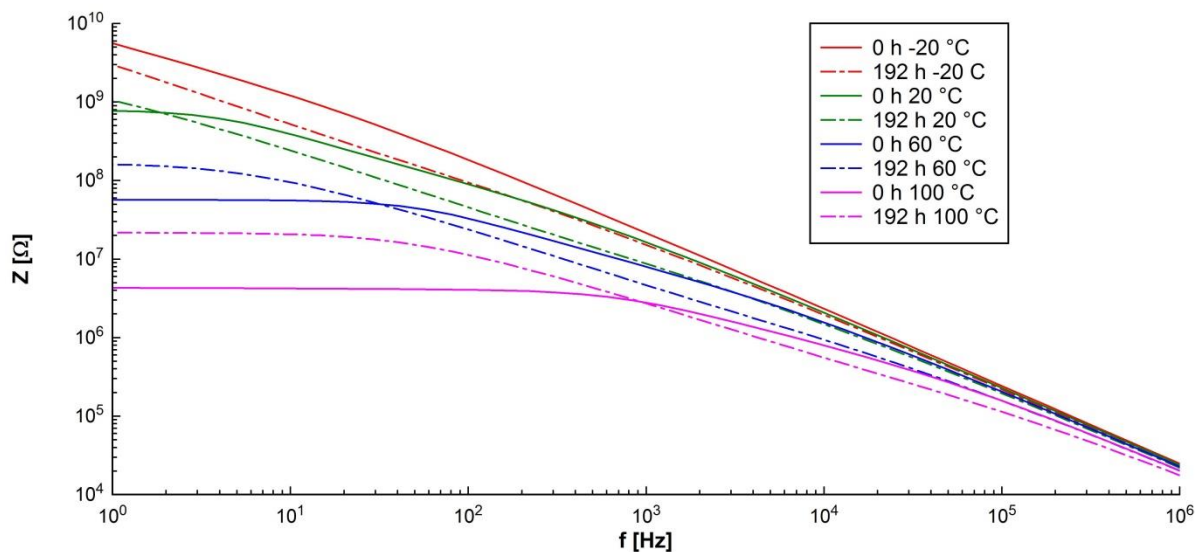
Obrázek 34. Fázový posuv vzorků vyrobených mezifázovou polymerací.

Na obrázku 33 a 34 jsou porovnány počáteční a konečné naměřené hodnoty impedance a fázového posuvu při rozdílných teplotách měření u vzorků vyrobených mezifázovou polymerací. Je vidět, že po termooxidačním stárnutí vzorků dochází k nárůstu impedance na celé frekvenční ose. Tento rozdíl je patrný do frekvence 10 kHz.

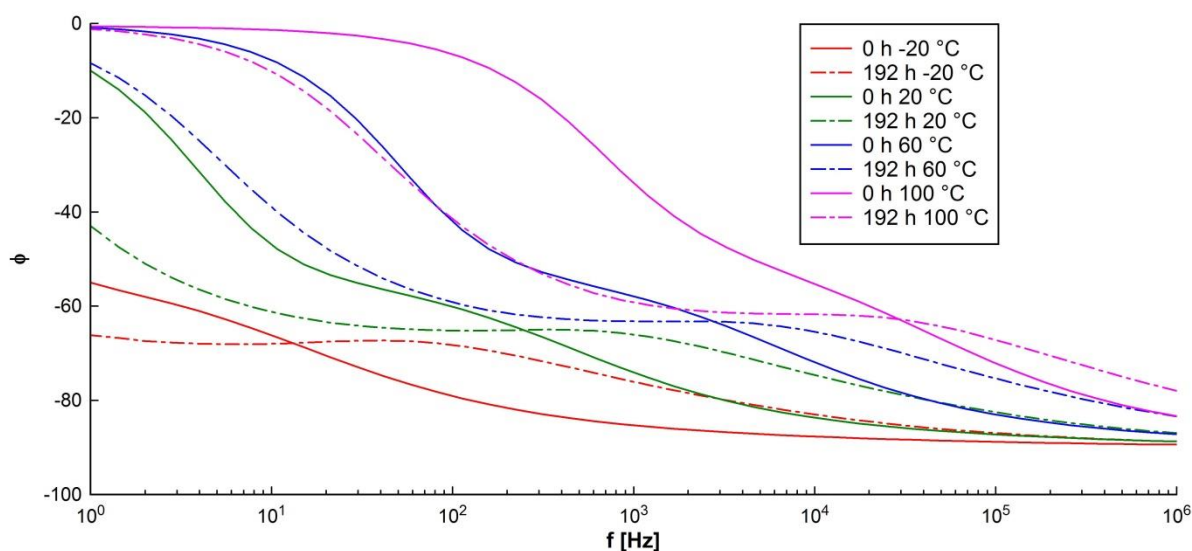
Na průběhu impedance je také vidět její pokles s teplotou v oblasti nízkých frekvencí, který souvisí s rostoucí mobilitou nosičů náboje v závislosti na teplotě.

Z fázového posuvu je vidět, že na frekvenční závislosti fázového posuvu je patrný zlom charakteristiky, který se s rostoucí teplotou posouvá směrem k vyšším frekvencím a který zřejmě může souviset se změnou charakteru vodivostního mechanismu v polymeru.

Při 20 °C je fázový přechod nezestárnutého vzorku na -45°. U zestárnutého vzorku je fázový posuv posunut k vyšší frekvenci a je na -60°. Při 60 °C je fázový přechod nezestárnutého vzorku na -40° a u zestárnutého vzorku je fázový posuv na -50°. A při 100 °C je fázový přechod nezestárnutého vzorku na -30° a u zestárnutého vzorku je fázový posuv na -45°.



Obrázek 35. Porovnání impedancí vzorků vyrobených oxidační polymerací.



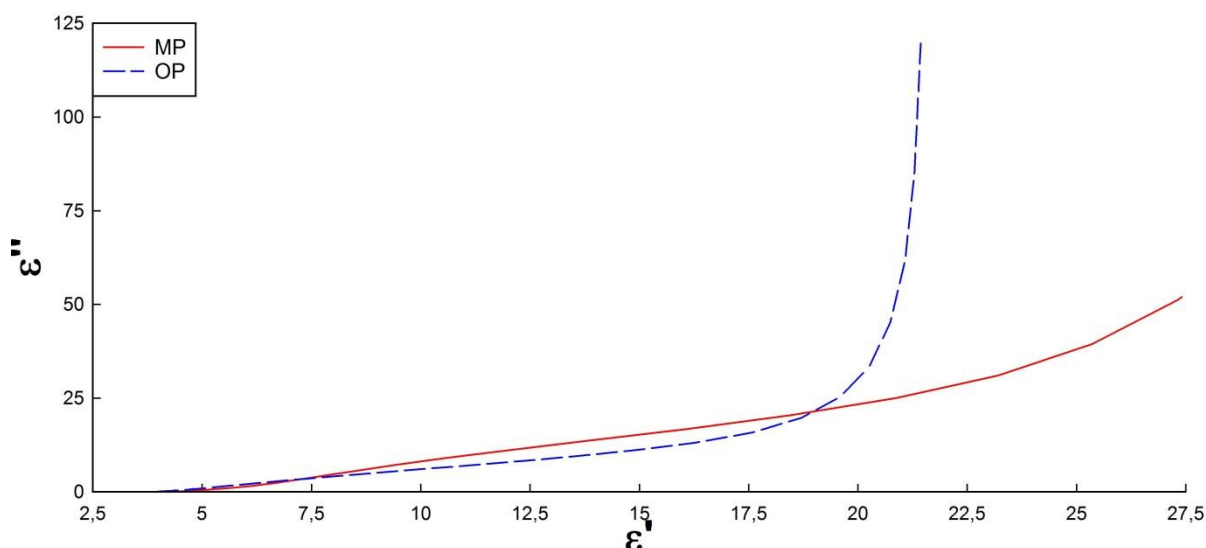
Obrázek 36. Fázový posuv vzorků vyrobených oxidační polymerací.

Na obrázku 35 a 36 jsou porovnány počáteční a konečné naměřené hodnoty impedance a fázového posuvu při rozdílných teplotách měření u vzorků vyrobených oxidační polymerací. Po termooxidačním stárnutí vzorků dochází také jako u vzorků vyrobených mezifázovou polymerací k nárůstu impedance, avšak jen v určitých intervalech a teplotách. Měřením při -20 °C se zjistilo, že se impedance zestárnutého vzorku snížila. Při měření ve 20 °C byla impedance zestárnutého vzorku vyšší jen do frekvence 2 Hz . Pak byla až do 1 MHz vyšší.

Měřením při teplotě 60 °C byla impedance zestárnutého vzorku větší jen do 30 Hz a při 100 °C byla vyšší do 850 Hz . Nezestárnuté vzorky měly do těchto frekvencí konstantní

impedanci, která se začala lámat až po dosažení 2 Hz při 20 °C, 30 Hz při 60 °C a při 100 °C byla křivka konstantní do 850 Hz.

Z fázového posuvu je vidět, že při vyšší teplotě měření se fázový posuv posouvá směrem k vyšším frekvencím, jako tomu bylo u vzorků vyrobených mezifázovou polymerací. Úhel fázového posuvu se mění jen v intervalu -60° až -40° . Při 20 °C je fázový přechod nezestárnutého vzorku na -50° a u zestárnutého vzorku je fázový posuv posunut doprava a je na -60° . Při 60 °C je fázový přechod nezestárnutého vzorku na -45° a u zestárnutého vzorku je fázový posuv na -55° . A při 100 °C je fázový přechod nezestárnutého vzorku na -40° a u zestárnutého vzorku je fázový posuv na -45° .



Obrázek 37. Cole-Cole diagram. Porovnání obou nezestárnutých vzorků.

Na obrázku 37 vidíme, jak nevychází Cole-Cole diagram. Z kapitoly 4 se nám nepotvrdil kružnicový průběh, který se předpokládal. Pokud předpokládáme, že v polyanilinu jsou nějaké polarizační mechanismy, jsou dle Cole-Cole diagramu nejspíše zastíněny vodivostí samotného materiálu.

6 Závěr

Experiment vlivu termooxidačního stárnutí polyanilinu na jeho dielektrické vlastnosti nepotvrdil teorie o dielektrických materiálech. Byly zhotoveny čtyři druhy vzorků pomocí dvou metod. Dva druhy byly ve formě pelet a dva ve formě tenkých vrstev na mikroskopovém sklíčku. První metodou bylo vyrobení polyanilinové báze mezifázovou polymerací a druhou metodou bylo vyrobení polyanilinové báze oxidační polymerací. Dedopovaný polyanilin byl nechán stárnout při teplotě 120 °C na vzduchu v různých časových intervalech. Na všech vzorcích byl zkoumán vliv termooxidačního stárnutí polyanilinu na jeho dielektrické vlastnosti.

UV-VIS a FT-IR spektroskopie potvrdily, že vlivem termooxidačního stárnutí dochází ve struktuře polyanilinu ke změnám, kterými jsou například prodlužování vazeb mezi atomy vodíku, dusíku a uhlíku a přechody elektronů do jiných orbitálních vrstev. Zajímavá byla změna zbarvení vzorků vyrobených jak mezifázovou, tak i oxidační polymerací, která byla patrná ve viditelném spektru lidského oka.

Zvýšená impedance po termooxidačním stárnutí byla potvrzena některými studiemi o polyanilinu. Ukázalo se však, že to platí jen u vzorků vyrobených mezifázovou polymerací. U vzorků vyrobených oxidační polymerací to platí jen do určité frekvence v závislosti na teplotě, při které se měření provádí.

To, že se v grafu závislosti komplexní permitivity na frekvenci projevila vodivost při nízkých frekvencích, poukazuje na to, že v PANI-EB dochází pouze k iontové vodivosti, způsobené vakancí nebo příměsí v molekulové struktuře. Dalším možným důsledkem vodivosti může být Schottkyho jev - zesílení tepelné emise elektronů z kovu (elektrody) do polovodiče nebo Poole-Frenkelův mechanismus – termální emise nosičů náboje z pasti do polymeru. Oba mechanismy snižují bariéru na straně pasti a zvyšují pravděpodobnost úniku elektronu.

I když se jednalo o jednu a tutéž látku, potvrdily se mírné dielektrické vlastnosti a rozdílná morfologie v závislosti na metodě přípravy. Ačkoliv je PANI-EB dedopovaná a zbavená vodivých iontů, nechová se jako klasický izolant. Tomuto tématu bylo doposud věnováno v odborné literatuře velmi málo oproti vodivým formám PANI.

7 Seznam použité literatury

- [1] MEISSNER, B. a V. ZILVAR. 1987. Fyzika polymerů [online]. Praha [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/14%20KAPITOLA%2012.pdf>
- [2] PROKEŠ, J., J. STEJSKAL a M. OMASTOVÁ. 2001. POLYANILIN A POLYPYRROL: Dva představitelé vodivých polymerů [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/08-PDF/484-492.pdf>
- [3] STEJSKAL, J. Polyanilin: Vodivý polymer [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [4] TRCHOVÁ, M. 2010. Evolution, performance, ageing and reincarnation of polyaniline [online]. Praha [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: http://www.avcr.cz/miranda2/export/sites/avcr/data.avcr.cz/vzdelavani/vedecky_titul_dokto_ved/files_obhajoby/trchova_teze.pdf?0.8131587929092348
- [5] KONYUSHENKO, E.N., J. STEJSKAL, I. ŠEDĚNKOVÁ, M. TRCHOVÁ, I. SAPURINA, M. CIESLAR a J. PROKEŠ. 2006. Polyaniline nanotubes: conditions of formation [online]. [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1002/pi.1899. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.1899/full>
- [6] [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://frontiermaterials.net/research/interfacial%20polymerization2.jpg>
- [7] HUANG, Jiaxing, Richard B. KANER a Miroslava TRCHOVÁ. 2004. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). Journal of the American Chemical Society [online]. 126(3): 851-855 [cit. 2015-05-02]. DOI: 10.1021/ja0371754. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja0371754>
- [8] STEJSKAL, J., I. SAPURINA a M. TRCHOVÁ. 2010. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report). Progress in Polymer Science [online]. 35(12): 1420-1481 [cit. 2015-05-02]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010000705>
- [9] Physica B: Condensed Matter [online]. [cit. 2015-04-20]. ISSN 09214526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452613007965>
- [10] Theory of Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy [online]. [cit. 2015-05-03]. Dostupné z: http://www.chem.ucla.edu/~bacher/UV-vis/uv_vis_tetracyclone.html.html
- [11] Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti [online]. [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/~koplikr/UV_VIS_spektrometrie.pdf
- [12] Benzene [online]. [cit. 2015-04-11]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>
- [13] Dye Structure and Colour [online]. [cit. 2015-03-17]. Dostupné z: <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/dyecolor.htm>
- [14] HONOVÁ, J. 2011. STUDIUM VZTAHU MEZI STRUKTUROU A VLASTNOSTMI DERIVÁTŮ DIKETOPYROLOPYROLŮ. Brno. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=37000. VUT Brno.
- [15] Infračervená spektroskopie [online]. [cit. 2015-05-06]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>

- [16] TAPIA, A. K. G., E. J. DEL ROSARIO, B. BASILIA a R. V. SARMAGO. 2009. FTIR AND XPS ANALYSES OF THERMALLY AGED POLYANILINE EMERALDINE FILMS: RELATIONSHIP TO MORPHOLOGICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES AFTER DOPING [online]. JOURNAL of NUCLEAR And Related TECHNOLOGIES. [cit. 2015-03-27]. Dostupné z: http://www.nuklearmalaysia.org/nuklearmalaysia_org/media/File/JNRT-2009/JNRT2009-2-4.pdf
- [17] Does FT-IR Absorption around 2300 - 2400 Cm-1 correspond with carbonate compound? [online]. [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: http://www.researchgate.net/post/Does_FT-IR_Absorption_around_2300-2400_Cm-1_correspond_with_carbonate_compound
- [18] CHARACTERISTIC INFRARED ABSORPTION BANDS [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: http://faculty.jsd.claremont.edu/jluft/uploads/1/0/3/5/1035043/ir_table_characteristic_bands.pdf
- [19] TOMÁŠ, M. 2009. Mechanismy polarizace [online]. Plzeň [cit. 2015-05-02]. Dostupné z: <http://dielektrika.kvalitne.cz/mechpolar.html>
- [20] Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials: Application Note [online]. [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: <http://www3.imperial.ac.uk/pls/portallive/docs/1/11949698.PDF>
- [21] Dielectric spectroscopy. 2001-. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2015-04-05]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_spectroscopy
- [22] JANDORA, R. Elektrické pole [online]. [cit. 2015-03-16]. Dostupné z: <http://radek.jandora.sweb.cz/f13.htm>
- [23] Iontová vodivost [online]. [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: <http://encyklopedie.vseved.cz/iontov%C3%A1+vodivost>
- [24] Krystalová porucha. 2001-. Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2015-04-10]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Krystalov%C3%A1_porucha
- [25] HANGYA, J. 2010. VLIV KOREKČNÍCH ČINITELŮ NA SLOŽKY KOMPLEXNÍ PERMITIVITY. Brno. Dostupné také z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=31416. bakalářská. VUT Brno.
- [26] BABU, Veluru J., Sessa VEMPATI a Seeram RAMAKRISHNA. 2013. Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation. Materials Sciences and Applications [online]. 04(01): 1-10 [cit. 2015-05-02]. DOI: 10.4236/msa.2013.41001. ISSN 2153-117x. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/msa.2013.41001>
- [27] VIK, Robert. Vliv elektrického pole na vodivost nedopovaného polyanilinu. Electroscopie. 2009.
- [28] SPEKTROSKOPI UV (ULTRA VIOLET) [online]. 2014. [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <https://pinkrabbitlucu.wordpress.com/2014/09/06/spektroskopi-uv-ultra-violet/>
- [29] NOVOTNÁ, R., T. ŠILHA a Z. TRÁVNÍČEK. 2011. Spektrální metody studia chemických látek. Olomouc. Dostupné také z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Spektralni_metody.pdf. učební text. Univerzita Palackého v Olomouci.
- [30] IR a UV VIS spektroskopie [online]. [cit. 2015-04-20]. Dostupné z: physics.ujep.cz/~mkormund/P219/NanoMataChar-prednaska3.pdf

- [31] OTYEPKA, M. UV-VIS spektroskopie, kvantová chemie a počítačová chemie [online]. Olomouc [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://fch.upol.cz/vyzkum/srozum/pocitacovach.pdf>
- [32] Reflektanční techniky: Zeslabená úplná reflektance (ATR) [online]. [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Atr.htm>
- [33] Fourier Transform Infrared (FTIR)- Attenuated Total Reflection (ATR) Spectroscopy: Theory [online]. [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: <http://sites.temple.edu/strongingroup/laboratories/atr/>
- [34] FRUBING, P. 2001. Dielectric spectroscopy. Dostupné také z: <http://polymerscience.physik.hu-berlin.de/anleitg/dielectric.pdf>. University of Potsdam
- [35] Dielectric Spectroscopy, Conductivity Spectroscopy, and Electrochemical Impedance Spectroscopy [online]. [cit. 2015-05-05]. Dostupné z: http://www.novocontrol.de/html/intro_overview.htm