

کاربرد پلیمرهای رسانای الکتریسیته

The Applications of Electrically Conducting Polymers

آقای ناصر ارسلانی دکتر علی اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

واژه‌های کلیدی:

پلیمرها، رسانای الکتریسیته، دوپه شده، دوبه نشده، الکترودهای اصلاح شده

چکیده

پلیمرها در اغلب موارد رسانا نیستند و عایق بودن علت اصلی به‌شتر کاربردهایشان است. در سالهای اخیر توسعه و کاربرد وسیع پلیمرها در صنعت، زمینه‌های جدیدی را برای پلیمرهایی ایجاد کرده است که رسانای الکتریسیته‌اند و در نتیجه خواص مناسبی برای کاربردهای الکتریکی دارند. در این مورد می‌توان از باتریهای پرشدنی و خازنها، سلولهای فوتولتایی، دستگاههای نمایش الکترونی، ذخیره‌سازی اطلاعات، حسگرها، کاتالیز کردن و الکترودهای پلیمری نام برد. در این مقاله موقعیت کنونی و چگونگی رشد و گسترش پلیمرهای رسانای الکتریسیته و کاربردهای مزبور مورد بررسی قرار گرفته است. همین‌اکنون مقایسه بین پلیمرهای رسانا به عمل آمده است.

مقدمه

کاهش الکتریسیته ساکن و ایجاد سپری در برابر میدانهای مغناطیسی دو زمینه مهم از کاربردهای پلاستیکهای رسانا در گذشته بوده است. مسیر تکاملی جهت دستیابی به این نوع مواد با به‌کار بردن مواد پرکننده رسانا در پلاستیکها آغاز شد. رسانندگی الکتریکی این مواد با فلزات اختلاف بسیار دارد و از طرفی افزایش مواد معدنی عموماً خواص مکانیکی و قابلیت شکل‌گیری این مواد را کاهش می‌دهد (جدول ۱). به این دلیل از مدتها قبل تلاش برای ساخت و توسعه مواد پلیمری که ذاتاً رسانای الکتریسیته باشند آغاز گردید. در این راستا سعی شد تا ویژگیهای شکل‌گیری، گرمازرمی و پایداری این مواد در شرایط به‌کار رفته کاهش نیابد. در مسیر تهیه و ساخت پلیمرهایی که رسانایی الکتریکی ذاتی دارند هیگر (Heeger)، مک دیار مید (MacDiarmid) و همکارانش در سال ۱۹۷۷ نشان دادند که رسانندگی الکتریکی ورقه پلی استیلن انعطاف‌پذیر، که با روش ارائه شده توسط شیراکاوا (Shirakawa) [1] تهیه شده بود، در اثر تماس با موادی نظیر یُد (I_2) یا آرسنیک پنتافلورید (AsF_5) تا حد 1000 Scm^{-1} (یعنی فقط ۱۰ مرتبه کمتر از رسانندگی جیوه) افزایش می‌یابد [2]. در جدول ۱ رسانندگی الکتریکی پلیمرهایی نظیر پلی استیلن و پلی‌پیرول که بیشتر از سایر پلیمرها مورد بررسی قرار گرفته‌اند، جهت مقایسه با سایر مواد ارائه شده است.

جدول ۱ - رسانندگی الکتریکی (σ) برای مواد مختلف [3]

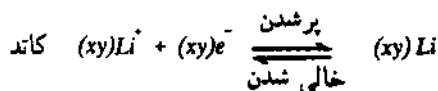
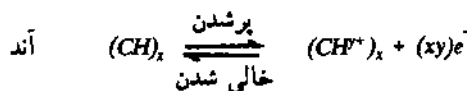
616×10^2	۸۹	6×10^8	مس
714×10^2	۱۳۱۶	10^2	جیوه
114×10^2	۰/۸	10^2	پلی استیلن دوبه شده با یُد
114×10^2	۱۳	$1/5 \times 10^2$	پلی پیرول دوبه شده با فنیل سولفونات
1×10^{-1}	۱/۰	10^{-1}	پلیمر پر شده با دوده
2×10^{-7}	۰/۵	10^{-7}	پلی استیلن دوبه نشده
$9/5 \times 10^{-17}$	۱/۰۵	10^{-16}	پلی استیرن

مقایسه رسانندگی پلاستیک پلی استیلن با پلی استیلن نشان می‌دهد که تا چه حد رسانندگی الکتریکی پلی استیلن به عنوان یک پلیمر رسانا با یک پلیمر عایق فرق می‌کند. با توجه به داده‌های جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که پلی استیلن دوبه نشده در محدوده نیم‌رساناها قرار دارد و بعد از دوبه‌شدن با بخارات یُد رسانندگی الکتریکی آن 10^{11} مرتبه تا حد رسانندگی جیوه افزایش می‌یابد. رسانندگی پلی‌پیرول، که می‌توان آن را به صورت فیلم تهیه کرد، ده مرتبه کمتر از رسانندگی پلی استیلن است. از روی جدول ۱ می‌توان اختلاف رسانندگی الکتریکی پلیمرهای رسانای جریان برق را با رساناهای کلاسیک نظیر مس مقایسه کرد. پلیمرهایی که رسانندگی آنها بین 10^1 و 10^3 Scm^{-1} است، از پایتترین حد رسانندگی رساناهای فلزی برخوردارند. به همین دلیل جایگزین کردن این پلیمرها برای فلزاتی مانند مس یا آلومینیم غیر عملی و غیرمعقول به نظر می‌رسد، ولی با توسعه علوم و تکنولوژی، موارد کاربرد بسیار زیادی برای این نوع پلیمرها، حتی پلیمرهایی که رسانندگی بسیار کمتری دارند، پیدا شده است. در این‌گونه کاربردها رسانندگی کم مواد پلیمری در مقایسه با فلزات

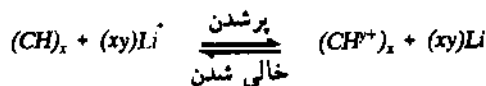
Key Words: Polymers, Electrically Conducting, Doped, Undoped, Modified electrodes

۱/۹	(CH) _x / Li
۲/۷	(CH) _x / Li
۲/۵	(CH) _x / (CH) _x
۲/۵	(CH) _x / (CH) _x
۰/۵	(CH) _x / (CH) _x
۰/۶۶	(CH) _x / (CH) _x

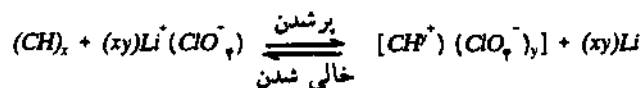
الف - به کارگیری پلی استیلین اکسید



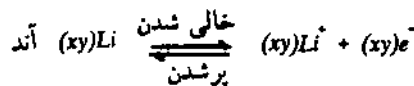
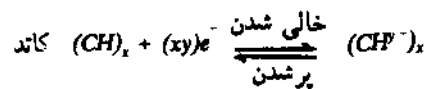
واکنش کلی انجام گرفته در باطری:



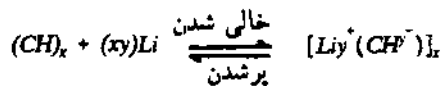
برای یک آنیون ویژه نظیر ClO_4^- ، واکنش کلی عبارت است از:



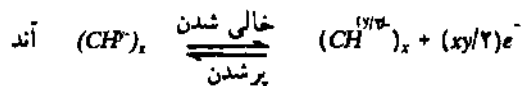
ب - به کارگیری پلی استیلین کاهیده



واکنش کلی انجام گرفته در باطری:

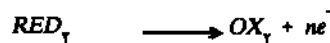
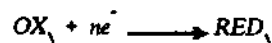


- پلی استیلین به عنوان آند



باتریهای پرشدنی و خازنها

برای ساخت باتریها و خازنهایی که یکی از الکترودها یا هر دو آنها از جنس پلیمرهای رساناست، پلیمر به کار رفته باید دارای ویژگیهای خاصی باشد. این ویژگیها عبارتند از:
- رسانش الکترونی بالایی را در واکنش اکسایش (یا کاهش) الکتروشیمیایی ارائه دهند. وجود رسانش الکتریکی، انتقال بار را از محل واکنش اکسایشی - کاهش به جمع کننده جریان (current collector) ممکن میسازد. واکنش اکسایشی-کاهش عبارت است از مبادله یک یا چند الکترون بین دو گونه ۱ و ۲:



که OX و RED اشکال اکسیدی و احیایی را نشان می دهند.

- این واکنش اکسایشی - کاهش باید برگشت پذیر باشد که برگشت پذیری شرطی اساسی برای الکترو پرشدنی در باطریها و خازنهاست (به عنوان نمونه پلی پیرول از این ویژگی برخوردار است) [4].
- در طی فرایند پرشدن اگر پلیمر به عنوان الکترو مثبت یک باطری عمل کند، پلی کاتیون از پلیمر رسانای خنثی تشکیل می شود و در پی آن آنیونهای موجود در الکترولیت به درون الکترو پلیمری منتشر می شوند تا خنثی شدن فرایند پرشدن تحقق یابد. در طی این فرایند رسانش یونی پلیمر (ویژگی تعویض یون) نیز افزایش می یابد.

- انعطاف پذیری این پلیمرها در حدی باشد که امکان هماهنگی با فشارهای درونی طی واکنشهای پرشدن و خالی شدن به وجود آید [4].
مک دیارمید و همکارانش بنیانگذار به کارگیری پلیمرهای رسانا به ویژه پلی استیلین در ساخت باتریهای پرشدنی نظیر باطری سرب - اسید، که به باطری نوع دوم موسوم است، می باشند [5]. شکلهای مختلف باطری مورد آزمایش قرار گرفت و باطریهایی ساخته شد که الکترودهای آن هر دو از پلی استیلین یا یکی از پلی استیلین و دیگری از لیتیم بود (جدول ۲).

با توجه به اهمیت کاربرد پلی استیلین در ساخت باتریهای پرشدنی بجاست که فرایندهای کلی انجام گرفته در سطح الکترو را برای باطریهای تمام پلیمری (هر دو الکترو از پلیمر ساخته شده است) و تک پلیمری (یک الکترو از پلیمر است) در طی پرشدن و خالی شدن با نیم واکنشهای کاهش و اکسایش نشان دهیم.
- پلی استیلین به عنوان کاتد در باطری تک پلیمری

۲۰ - ۱۰ داشته است [8]. باطری پلی استیلن - سدیم با الکترولیت پلی اکسی اتیلن ماکسیم چگالی توان و چگالی انرژی به ترتیب 250 WhKg^{-1} و 20 WhKg^{-1} را تولید می کند. خالی شدن خودبه خود در انواع باطریهای پلی استیلن یک مشکل جدی است و به واکنش بین دوپه کننده و پلی استیلن مربوط می شود. ناپایداری پلی استیلن دوپه شده حتی در اتمسفر عاری از اکسیژن مشاهده شده است. تخریب پلیمر در مقادیر بیش از ۱۰ درصد دوپه کننده یا دوپه شدن با دوپه کننده های اکسنده نظیر پرکلرات صورت می گیرد [9].

باطری پلی پارافینیلن - لیتیم که الکتروکود پلیمری آن پودر فشرده پلی پارافینیلن است ولتاژ کمی تولید می کند به طوری که در طی خالی شدن ولتاژ باطری از ۰/۹ ولت به ۰/۴ ولت افت می کند [10]. پلی پارافینیلن دوپه شده با هگزافلورورو آرسانات (AsF_6^-) نسبت به لیتیم ولتاژ ۲/۴ ولت می دهد، ولی این اختلاف پتانسیل زیاد هر حال را که به عنوان الکترولیت به کار برده شود، الکترولیز می کند. برای جلوگیری از این عمل در باطری پلی پارافینیلن، به عنوان الکترولیت از مایع دیوکسید گوگرد (SO_2) خالص در 40°C استفاده می شود [11].

باطری تمام پلیمری پلی آزلون (*Polyazolene*) نیز مورد استفاده قرار گرفته است. این باطری ولتاژ ۱/۶ ولت را تولید می کند که در طی ۵۰ دقیقه ولتاژ آن به ۰/۸ ولت افت می کند [12].

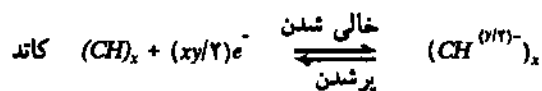
نارمن (*Naarman*) باطری پلی پیروول - لیتیم که ولتاژ اولیه آن ۳/۵ ولت و در طی خالی شدن به ۲/۵ ولت افت می کند را مورد مطالعه قرار داده است [4]. چگالی انرژی به دست آمده بر مبنای وزن کل باطری در گستره $40 - 8 \text{ WhKg}^{-1}$ است. عامل مهم در محدود شدن چگالی انرژی نیاز به الکترولیت کافی برای حل کردن تمام یونهای اضافی تولید شده در طی خالی شدن است.

همچنین باطری پلی تیوفن - پلی تیوفن [13] و نیز پلی آنیلین به عنوان کاتد باطری برای کار در یک الکترولیت آبی مورد بررسی قرار گرفته اند [14].

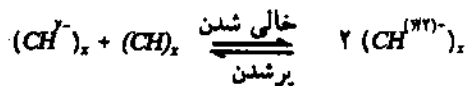
در جدول ۳ انواع الکترودهای پلیمری که می توانند در ساخت باطریها به کار روند ارائه شده است. ولتاژ باطریها و نسبت ظرفیت (مقدار جریان و یا ولتاژ تولید شده توسط باطری) بر وزن به صورت کلی بیان شده است.

واکنشهای انجام گرفته در نمونه ای از این باطریها در شکل ۱ نشان داده شده است.

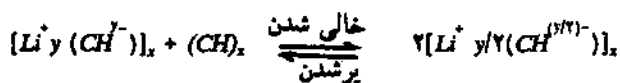
پلیمر در میدان الکتریکی اعمال شده اکسید می شود و به ازای هر الکترونی که از پلیمر گرفته می شود یون مقابل (به عنوان مثال ClO_4^- یا BF_4^-) موجود در الکترولیت به درون پلیمر انتشار می یابد، و کاتیون کاهیده لیتیم به صورت اتم فلزی خنثی روی سطح الکتروکود می نشیند. میزان اکسایش پلیمر حاصل از پتانسیل اعمال شده به وسیله پایداری حلال محدود می شود. خالی شدن باطری انجام واکنشهای معکوس را موجب



واکنش کلی انجام گرفته در باطری:

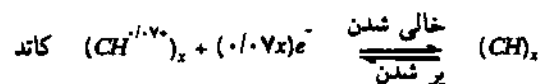
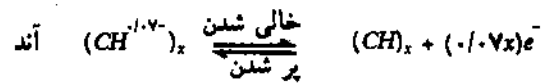


اگر کاتیون مخالف Li^+ باشد در آن صورت واکنش کلی به صورت زیر است:

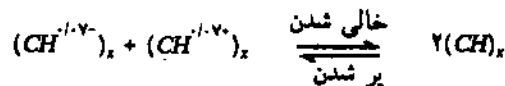


در تمام موارد بالا $y \leq 1$ می باشد.

- باطری با به کارگیری آند و کاتد پلی استیلنی



واکنش کلی باطری:



پتانسیل این باطری که با یونهای مثبت تترابوتیل آمونیم ($n - \text{Bu}_4\text{N}^+$) و یونهای منفی هگزافلورورو فسفات (PF_6^-) دوپه شده باشد تقریباً ۲/۵ ولت است [7].

بررسیهای انجام گرفته روی باطریها بیشتر در زمینه چگالی انرژی (*energy density*) یعنی نسبت انرژی الکتریکی بر وزن، چگالی توان (*power density*)، سرعت خالی شدن خودبه خود، بار کسری قابل بازیابی (*fractional charge recoverable*) و عمر آنهاست. چگالی انرژی تعریف شده برای انواع باطریها ممکن است بر پایه وزن الکترودها به تنهایی یا وزن تمام باطری باشد. ماکسیم چگالی توان اولیه برای باطریها $(\text{CH})_x / \text{Li}$ بر پایه وزن الکتروکود به تنهایی $2/9 \text{ KWKg}^{-1}$ است و چگالی توان متوسط تا خالی شدن کامل، که بستگی به سرعت خالی شدن دارد، ۲۰ الی 20 WhKg^{-1} می باشد [6]. سرعت انتشار یونها در رشته پلی استیلن به وسیله سرعت خالی شدن باطری محدود می شود.

چیانگ (*Chiang*) باطری تمام پلیمری ساخته شده از دو الکتروکود پلی استیلن با الکترولیت پلی اکسی اتیلن را مورد بررسی قرار داده است که به کارگیری این باطری در دمای 85°C ، چگالی توان در گستره 20 WhKg^{-1}

جدول ۲ - انواع الکترودهای پلیمری، ولتاژ و نسبت ظرفیت به وزن باطریهای ساخته شده از آنها [15].

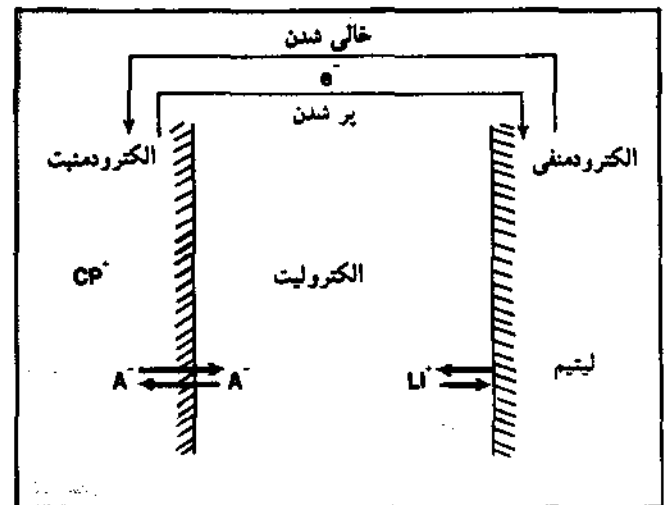
نوع	پلیمر	الکتروکاتد	الکتروانود
$n - CP_1 / n - CP_2$	Li^+PPF	Li^+PA	$n - CP_1 / n - CP_2$
$n - CP / p - CP$	$PPy^+BF_4^-$	Li^+PA	$n - CP / p - CP$
$p - CP_1 / p - CP_2$	$PPy^+BF_4^-$	$PPy^+BF_4^-$	$p - CP_1 / p - CP_2$
$n - CP / Me$	Li^+PA	Li	$n - CP / Me$
$p - CP / Me$	$PPy^+BF_4^-$	Li	$p - CP / Me$
$n - CP / X$	TB	LPA	$n - CP / X$
$p - CP / X$	$PPy^+BF_4^-$	TB	$p - CP / X$

(n) = کاهنده، p = اکسید، CP = پلیمر رسانا، Me = فلز قلیایی، X = کالکوزید ناز واسطه، PA = پلی استیلن، PPP = پلی پارافین و PPy = پلی پیروول

می شود و پلیمر اکسیده به پلیمر خنثی کاهش می یابد و آنیون به درون الکترولیت بر می گردد و با لیتیم اکسیده یک مولکول خنثی را به وجود می آورد.

بهترین باطریهای ساخته شده از این نوع ولتاژی معادل ۲ ولت تولید می کنند و تا ۳۰۰ بار، بدون افت ولتاژ محسوس، قابل پر و خالی شدن هستند. به دلیل پایداری و رسانایی الکتریکی مناسب پلی پیروول نسبت به انواع پلیمرهای دیگر، فعالیت های گسترده ای برای ساخت باطریهای با الکتروود پلی پیروول انجام گرفته است. دو نمونه از باطریهای پلی پیروول - لیتیم در شکل ۲ نشان داده شده است [4].

کاربرد پلیمرهای رسانا در ساخت آبر خازن ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل ماهیت عملکرد یکسان خازن ها و باطریها، پلیمرهای رسانای به کار رفته در ساخت سوپر خازن ها باید تمام ویژگیهای مورد نظر در ساخت باطریها را داشته باشند. این خازن ها از نوع باطریهای



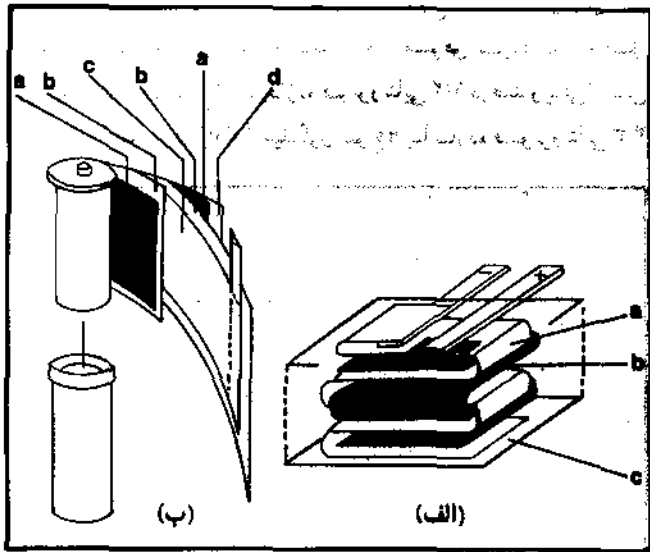
شکل ۱ - واکنشهای الکتروود باطری پلیمر رسانا (CP) - لیتیم پر شدن، آنیون مخالف را نشان می دهد [16]

تمام پلیمری هستند که یکی از پلیمرها حالت دویه شده را دارد. دیگری در حالت خنثی می باشد. این خازن ها نسبت بار به ولتاژی نشان می دهند که در محدوده ۱ فاراد قرار دارد و چنین نسبتی که معرف ظرفیت خازن است خیلی بیشتر از ظرفیت خازنهای تجارتمی موجود در بازار است. در ساخت این نوع خازن ها به دلیل ویژگی مطلوب پلی پیروول که در بالا بدان اشاره شده از این پلیمر استفاده شده است. اصول کار چنین خازنی در شکل ۳ نشان داده شده است.

ولتاژ ۱/۵ ولت از خالی شدن کامل یکی از الکترودها (پتانسیل ۲/۵ ولت نسبت به Li/Li^+ و پر شدن کامل دیگری (پتانسیل ۴/۰ ولت) ناشی می گردد. در طی فرایند خالی شدن خازن، الکترون ها از پلیمر خنثی به سمت پلیمر دویه شده جریان یافته و متعاقب آن آنیونها از پلیمر دویه شده به سمت پلیمر خنثی حرکت می کنند. مشاهده می شود که هیچ تسفیری در غلظت یون موجود در الکترولیت در طی خالی شدن (یا پر شدن) به وجود نمی آید و در نتیجه این خازن ها برخلاف باطریها به مقدار کمی از الکترولیت نیاز دارند. با توجه به این امر فاصله بین الکترودها بی نهایت کم است و ضخامت خازن می تواند معادل دویس بر ضخامت هر الکتروود فرضی شود. دو نمونه از نخستین خازنهای ساخته شده در شکل ۴ نشان داده شده است [16].

عناصر نیم رسانا و فوتو ولتایی

اخیراً مطالب جامعی در مورد خصوصیات نیم رسانای پلی استیلن توسط کانیک (Kantcki) منتشر شده است [17]. دیسودهای شاتکی (Schottky diodes) را می توان به شکل ساندویچی از پلی استیلن بین دو



شکل ۲ - دو نمونه از باطریهای پلی پیروول - لیتیم [4]

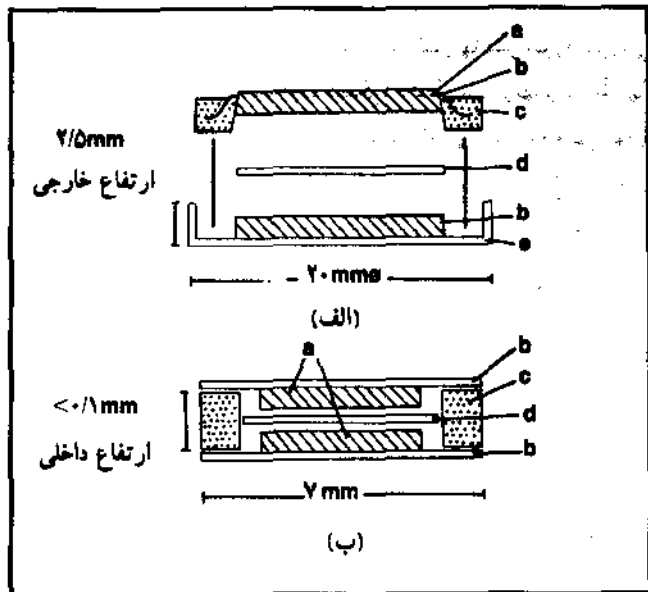
(الف) نوع ساندویچی: a - جدا کننده + الکتروود منفی (Li), b - الکتروود مثبت (پلی پیروول) و c - اطاقک
(ب) نوع استوانه ای: a - پلی پیروول، b - جدا کننده، c - لیتیم و d - جمع کننده جریان

درصد می‌باشند.

ترانزیستور اثر میدان (*field-effect transistor*) با علامت اختصاری *FET* که در ساخت آن از پلی‌استیلین استفاده شده نیز مورد بررسی قرار گرفته است که در این نوع ترانزیستور اثر میدان، تحرک حاملین بار پایین و زمان پاسخ (*response time*) نیز ناچیز است [20]. در ترانزیستور اثر میدان که از پلی تیوفن ساخته شده است به ازای ولتاژهای تخلیه بیش از ۵۰ ولت جریانهای منبع - تخلیه (*source-drain currents*) کمتر از ۲۰ نانو آمپر است. تحرک حفره (*hole mobility*) بسیار پایین و در حدود $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ می‌باشد [21]. ناپایداری پلی‌استیلین و تحرک کم حاملین بار از عمده نقصهایی است که بهره‌برداری از این پلیمر را مانع می‌شود. پلیمرهای دیگر پایدارترند ولی رسانایی ذاتی مورد نیاز برای ساخت این نوع وسایل را ندارند. شکل ۵ طرح ساده‌ای از یک ترانزیستور اثر میدان (*FET*) با ورودی عایق شده را نشان می‌دهد [22].

دستگاههای نمایش الکترونی

با انجام واکنش الکترو شیمیایی یعنی چرخه برگشت پذیر بین حالت رسانا (اکسیده) و حالت عایق (خنثی)، تغییرات رنگ پلیمر مشاهده می‌شود که این تغییرات رنگ می‌تواند توانایی کاربرد پلیمرهای الکتروفعال را در دستگاههای نمایش الکترونی توجیه کند. گارنیر (*Garnier*) و همکارانش رفتار الکترو رنگی انواع فیلمهای نازک پلی تیوفن را که در سطح پلاتین تهیه شده‌اند مورد بررسی قرار داده‌اند

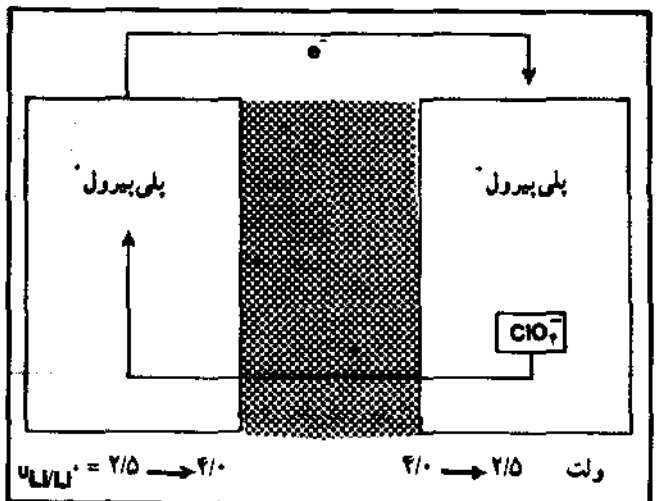


شکل ۲ - دو نمونه از ابرخازنهای پلی‌پیرول [16]

(الف) خازن دگم‌ای مدل ۲۰۲۵ با ظرفیت ۱۰۰F - e- سروش فولادی (با ضخامت ۰/۱۲۵mm) - b- الکترو پلی‌پیرول (با ضخامت ۰/۱mm) - c- کلاهک، d- جدا کننده و e- ظرف فولادی (با ضخامت ۰/۱۲۵mm) (ب) خازن با فیلم نازک و ظرفیت ۱۰۰F - e- الکتروهای پلی‌پیرول (با ضخامت ۰/۰۱۲mm) - b- ورقه فولادی، c- چسب مذاب و d- جدا کننده (۰/۰۲mm)

فلز غیر مشابه تهیه کرد. یکی از این فلزات طلا می‌باشد که تماس اهمی مناسبی با پلی‌استیلین دارد و دیگری از سرب یا ایندیم است. مطالعه رفتار هریک از دیودها اطلاعات زیادی دربارهٔ ویژگیهای الکترونی پلی‌استیلین به دست می‌دهد. دیودهای شانکی پلی‌استیلین دارای نسبت یکسوسازی (*rectification ratio*) در گستره ۱۰۰ الی ۵۰۰ می‌باشند. دیودهایی که یکی از الکترودهای آنها شفاف است وقتی در معرض نور قرار می‌گیرند به صورت یک سلول فوتو ولتایی عمل می‌کنند. در مجاورت نور شدید خورشید (نور سفید)، سلولهای فوتو ولتایی و ولتاژی و ولتاژهای مدار باز (*open circuit voltage*) ۸۰ تا ۷۰۰ mV و بازده‌های تبدیل توان (*power conversion efficiencies*) در گستره ۱۰^{-۲} تا ۰/۲ درصد می‌دهند. این سلولها با سلولهای سیلیکون و سیلیکون بی‌شکل با بازده‌های ۲۰ درصد و ۵ درصد قابل مقایسه‌اند. پایین بودن بازده این نوع سلولها ناشی از بازده کوانتومی پایین پلیمرهای به کار رفته است. حاملین بار که در اثر جذب نور تولید می‌شوند، تحرک (*mobility*) و عمر پایین به ترتیب حدود $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ و $5 \times 10^{-5} \text{ S}$ دارند و بنابراین بارها قبل از آنکه بتوانند در عرض الکترو انتشار یابند معمولاً با هم ترکیب می‌شوند. دویه کردن پلیمر رسانندگی الکترونیکی را افزایش داده ولی بازده فوتوولتایی را کاهش می‌دهد.

اصولاً دیودها می‌توانند با متصل شدن پلیمر نوع p به پلیمر نوع n یا تشکیل پلیمر نوع p/n در بطن الکتروپلیمر شدن ساخته شوند. اتصال p-n با پلیمر شدن پلی تیوفن نوع n روی پلی‌پیرول نوع p ساخته شده است و دارای نسبت یکسوسازی ۱۵ می‌باشد [18]. اتصالات پلی‌استیلین نوع n با پلی‌پیرول یا پلی تیوفن نیز ساخته شده است که نسبت یکسوسازی ۱۵۰ و بازده‌های فوتوولتایی ۱۰^{-۲} درصد برای این نوع اتصالات گزارش شده است [19]. اتصالات دیگری که بیشتر از همه موفق بوده‌اند شامل پلی‌پیرول / سیلیکون نوع n با بازده فوتوولتایی ۱/۲ درصد و پلی‌استیلین دویه شده با مقادیر کم AsF_6^- / سیلیکون نوع n با بازده فوتوولتایی ۲/۳



شکل ۳ - واکنشهای الکترو ابر خازن پلی‌پیرول [16]

خرج بودن و در عین حال مؤثر بودن سلولهای فوتوالکتروشیمیایی را برای تبدیل و ذخیره انرژی خورشیدی تحت الشعاع قرار داده است. روشهای گوناگونی برای پایدار کردن نیمرساناها در سطح تماس یا الکترولیت مورد بررسی قرار گرفته است که شامل موارد زیرند:

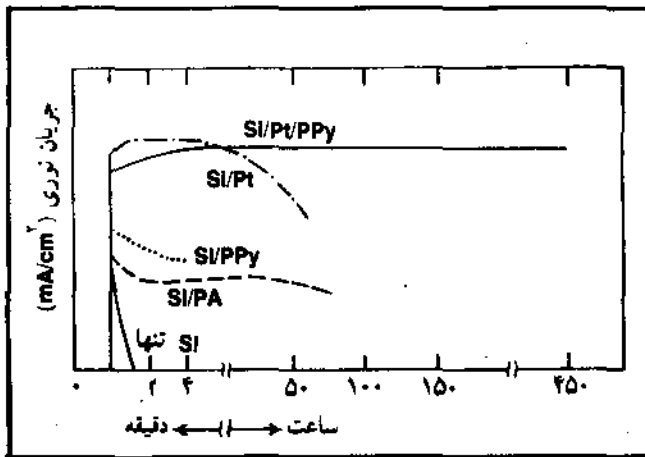
(الف) پوشش دادن نیمرساناها با فیلمهای فلزی نازک یا نیمرساناها.

(ب) به کارگیری الکترولیت‌های غیرآبی

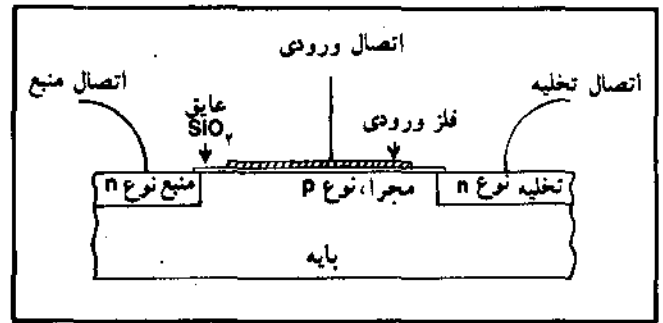
(ج) ترکیب کردن سطح نیم رساناها با مواد الکترولیت

(د) پوشش دادن سطح نیم رساناها با پلیمرهای رسانای الکتریسته علت اصلی به کارگیری پلیمرهای رسانای الکتریسته به عنوان حفاظ پوششی در شکل فیلمی نازک روی فوتوآنها در آخرین روش ارائه شده، ناشی از رسانندگی الکتریکی بالا و پایداری شیمیایی این پلیمرهاست. فیلمهای نازک چسبندگی خوبی روی سطح پلاتین دارند و بنابراین کندن فیلمهای پلیمر از سطح فوتوآنها مشکل می‌شود. اخیراً استفاده از پلی ۳-متیل تیوفن مشکل چسبندگی روی فوتوآنها را تعدیل کرده است.

فیلم پلیمر رسانای الکتریسته به عنوان مانعی برای انتقال یون / حلال به سطح فوتوآند عمل می‌کند و به طور مؤثر خوردگی ناشی از نور را، که به نوع سیستم بستگی دارد، تا بیش از چند صد ساعت به تعویق می‌اندازد. میزان پایداری در برابر خوردگی ناشی از نور برای فیلم پلی‌پیرول (PPy) روی n-Si با استفاده از داده‌های اسکوتیم (Skotheim) و نوفی (Noufi) در شکل ۶ نشان داده شده است [25, 26]. از شکل پیداست که عمر و جریان نوری (photocurrent) خارج شده از یک فوتوالکترود Si/PPy نسبت به فوتوالکترود Si تنها، بسیار بهبود یافته است. همان طور که مشاهده می‌شود فوتوالکترود Si/PPy بیشترین طول عمر، به میزان



شکل ۶ - مقایسه پایداری نسبی فوتوآندهای با پوشش و بدون آن (فوتوآندهای SI تنها، SI/Pt، SI/PVPPY در الکترولیت ۱/۱ M و فوتوآند SI/PA در محلول H_2SO_4 با $pH = 1$ حاوی Fe^{2+} با غلظت ۰/۱۵M و Na_2SO_4 با غلظت ۰/۱M قرار دارند [25, 26].



شکل ۵ - نمایش ساده‌ای از یک ترانزیستور اثر میدان (FET) با ورودی عایق شده [22]

[23]. در جدول ۴ نتایج و داده‌های مربوط به چند نوع پلیمر ارائه شده است. رنگهایی که به دست می‌آیند به ساختار شیمیایی پلیمر و آنیون مقابل موجود در فیلم بستگی دارد. زمانهای پاسخ نوعاً 10×10^{-2} تا 50×10^{-2} است و به ضخامت فیلم بستگی دارد. معلوم شده است که فیلمی به ضخامت $0.1 \mu m$ حداقل ضخامت لازم را برای تمایز بین رنگها در سطح الکترود پلاتین داراست [24].

در مورد فیلمی از پلی‌پیرول به ضخامت $0.2 \mu m$ که در حالت خنثی است نورهایی با طول موج مربوط به ناحیه مرئی به آسانی از آن عبور می‌کند به طوری که رنگ سبز مایل به زردی مشاهده می‌شود و در حالت اکسید به دلیل تغییر رنگ به قهوه‌ای تیره، نور کمتری عبور می‌کند. اکسایش بیشتر عبوردهی نور را به سوی طول موجهای کوتاهتر سوق می‌دهد و رنگ فیلم به آبی تبدیل می‌شود. کاربرد نمایشی این پلیمرها، تابلوهای اعلام در فرودگاهها، ایستگاههای راه آهن و آگهیهای تبلیغاتی را در بر دارد.

محافظت فوتوآندهای نیمرسانا

ناپایداری فوتوآندهای نیمرسانا با شکاف پیوندی کوچک در مقابل خوردگی ناشی از نور (photocorrosion) درون محلولهای آبی، کم

جدول ۴ - داده‌های الکترورنگی برای تعدادی از پلی‌ناچور حلقهها [23, 24]

پلیمر	ضخامت (nm)	جریان (mA/cm²)	تعداد	پول
پیرول	۲۰	۶۶	ClO_4^-	پول
تیوفن	۲۰	۷۳	BF_4^- , ClO_4^-	تیوفن
۳-متیل تیوفن	۱۲	۷۵	BF_4^-	۳-متیل تیوفن
۴-متیل تیوفن	۶۰	۷۵	ClO_4^-	۴-متیل تیوفن
۲،۲-بی تیوفن	۴۰	۶۸	$CF_3SO_3^-$	۲،۲-بی تیوفن

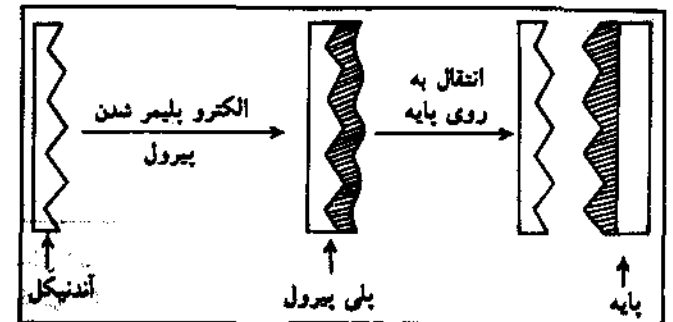
تقریبی ۲۵۰ ساعت، را دارد و هیچ گونه کاهش در جریان نوری خروجی نشان نمی‌دهد. فوتوالکتروُد Si که با لایه نازک فلزی پوشش داده شده است (Si/Pt) و فوتوالکتروُد Si با پوشش پلی آنیلین (PA) برای مقایسه با دیگر فوتوآنها در شکل ۶ آورده شده است. به طور کلی، خصوصیات مناسب و برجسته فوتوآندهای پوشش یافته از پلیمر نسبت به فوتوالکترودهای بدون پوشش محسوس است.

ذخیره سازی اطلاعات

میر (Meyer) و همکارانش امکان استفاده از رسانایی الکتریکی بالای پلی پیرول را برای ساختن مخزن اطلاعات با حجم زیاد بررسی کرده‌اند [27]. چنانچه در شکل ۷ که توسط میر ارائه شده است مشاهده می‌شود، ابتدا پلی پیرول را با الگوی مشابه سطح (surface relief pattern) در سطح آند کشت می‌دهند، سپس آن را از سطح جدا کرده و به پایه اولیه جامد دیگری می‌چسبانند که در این حالت تصویر الگوی سطح آند روی سطح خارجی پلی پیرول باقی می‌ماند. رسانایی الکتریکی بالای پلی پیرول را می‌توان برای ذخیره سازی اطلاعات تا هنگامی که اطلاعات در الگوی ناشی از سطح آند روی سطح لایه نازک پلیمر انبار می‌شود، مورد استفاده قرار داد. آزمایش روی صفحه‌های با شعاع ۲۱۰ mm و به کمک ماده اولیه‌ای با نسبت علامت (signal) به پارازیت (noise) ثابت، که اطلاعات بر روی آن ذخیره شده است، به شیوه تصویربرداری از سطح بدون تخریب اطلاعات در حد بسیار مطلوبی انجام گرفته است. با توجه به اینکه کاهش رسانایی پلی پیرول طی زمان بسیار طولانی (سالها) پیش می‌آید، می‌توان همکارانش پیش‌بینی می‌کنند که مسأله مهمی در خواندن اطلاعات حتی بعد از سالهای متوالی ذخیره سازی، پیش نیاید.

حسگرها

با توجه به اینکه پلیمرهای رسانا نسبت به اکسایش و گازهای دوپه کننده حساس هستند، به کارگیری این پلیمرها به عنوان حسگرهای شیمیایی، طبیعی به نظر می‌رسد. به عنوان مثال پلی استیلن در تماس با اکسیژن به سهولت دوپه شده و برای مدت کوتاهی افزایش محسوس در



شکل ۷ - انتقال پلی پیرول با الگوی مشابه سطح از روی آند به روی پایه [27].

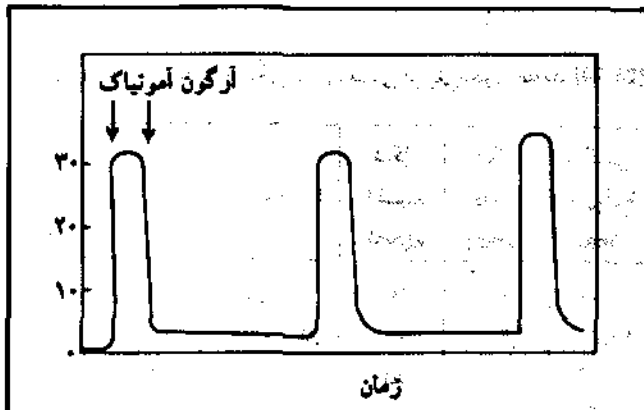
رسانایی آن مشاهده می‌شود. حسگرهای فعلی بیشتر از سرامیکها ساخته شده‌اند که در اثر تماس با عوامل شیمیایی تغییر رسانایی در آنها به وجود می‌آید. ولی برای پلیمرهای رسانا، تخریب پلیمر یک مانع بزرگ در راه به کارگیری آنها به عنوان حسگر می‌باشد و از طرف دیگر به علت کند بودن فرایندهای انتشاری در این مواد زمان پاسخ‌دهی طولانی است. با وجود این میدان عمل بسیار وسیعی برای بررسی و کاربرد آنها وجود دارد. دو نوع مهم از این حسگرها عبارت‌اند از:

(الف) حسگر گازی (gas sensor)

(ب) زیست حسگر (biosensor)

یک حسگر گازی بر اساس تغییرات فاحش رسانایی الکتریکی پلیمر در اثر مواد نشت کننده از منابع داخلی عمل می‌کند. پلی پیرول در شرایط مشخص و معینی برای این منظور مفید و قابل استفاده است. آمونیاک برای یک پلیمر دوپه شده به صورت مثبت، یک عامل منفی محسوب شده و افزایش مقاومت و در نتیجه کاهش میزان رسانایی را باعث می‌شود. استفاده از اتمسفر آرگون، آمونیاک جذب شده در سیستم را دفع می‌کند و در نتیجه رسانایی به حدود مقدار اولیه خود بازمی‌گردد، (شکل ۸). از طرف دیگر، نیتروژن دی‌اکسید (NO_2) به عنوان یک اکسنده عمل می‌کند و باعث کاهش مقاومت در پلی پیرول و در نتیجه افزایش رسانایی آن می‌شود.

در نمونه‌ای از یک زیست حسگر از قابلیت تری سدید (I_p) در اکسایش پلی استیلن، به عنوان وسیله‌ای برای اندازه‌گیری غلظت گلوکز در محلولها استفاده می‌شود. ابتدا گلوکز اکسیداز ($glucose oxidase$), $D-\beta$ گلوکز را به D - گلوکونیک اسید ($D-gluconic acid$) اکسید می‌کند. نتیجه این واکنش آزاد شدن هیدروژن پروسید در محلول است. لاکتو پروکسیداز ($lactoperoxidase$)، که یک آنزیم متداول در سلولهای گیاهی و حیوانی است، در حضور هیدروژن پروکسید I را به I_2 اکسید می‌کند. I_2 یک دوپه کننده مناسب برای پلی استیلن است و پلیمر را اکسید می‌کند و در نتیجه تغییر مقاومتی که متناسب با غلظت گلوکز در محلول است، حاصل



شکل ۸ - پاسخ الکتریکی پلی پیرول و حسگر گازی که بیانگر وجود آمونیاک است [28].

می‌شود. مقدار گلوکز با توجه به درصد تغییر رسانایی در یک زمان معین تعیین می‌شود. این تغییر با غلظت گلوکز از تباط خطی دارد (شکل ۹) [28].

کاتالیز کردن

به‌کارگیری پلیمرهای اصلاح شده در نقش الکترودهای کاتالیزوری بسیار مورد توجه قرار گرفته است، به طوری که نوفی و بول (Bull) با وارد کردن RuO_4 و فتالوسیانینها در پلی پیرول به ترتیب فوتو اکسایش آب و کاهش O_2 به H_2O_2 را کاتالیز کرده‌اند [29,30]. واردسازی آنیون پورفیرین (Porphyrin) کالت سولفون دار شده در پلی پیرول باعث ایجاد فعالیت خوب در کاهش اکسیژن می‌شود [31]. پلی تیوفنی که با ذرات نقره و پلاتین آمیخته شده برای کاتالیز کردن کاهش H^+ نیز به کار گرفته شده است [32].

الکترودهای پلیمری

فیلم پلیمرهای رسانا در حالت اکسید شده و در حالی که روی الکتروود پلاتین نگهداری شده‌اند، می‌تواند به عنوان آنود برای انجام واکنشهای اکسایش به کار برده شود. الکتروود $[P^+]$ - پلی پیرول، یعنی الکتروود پلاتینی که به وسیله فیلم پلی پیرول پوشانده شده است می‌تواند برای بررسی واکنشهای اکسایشی - کاهشی گونه‌های الکترو فعال محلول در الکتروولیت بی پروتون مورد استفاده قرار گیرد. دیاز (Diaz) و همکارانش نشان داده‌اند که با توجه به موارد زیر داده‌های الکترو شیمیایی حاصل از الکترودهای $[P^+]$ - پلی پیرول با الکتروود پلاتین تنها، قابل مقایسه‌اند: واکنشهای اکسایشی - کاهشی فقط در سطح الکتروود انجام گیرد، انتقال الکترون سریع بوده و هیچ گونه جذب، جذب سطحی یا واکنش الکتروود پلیمری با گونه‌های محلول رخ ندهد [33].

سایر کاربردها

به دلیل تاثیر عوامل محیطی نظیر دما، رطوبت، اکسیژن و فشارهای

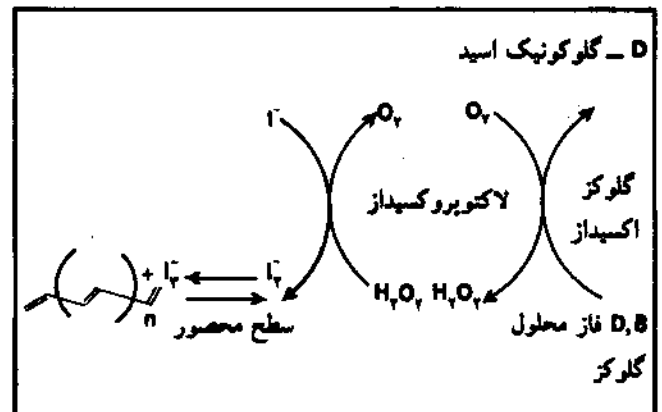
مکانیکی بر روی میزان رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا، پژوهشگران توانسته‌اند با به کارگیری این پلیمرها و کنترل تغییرات رسانایی آنها به ثبت تغییرات به وجود آمده در مکانها یا وسایلی که متأثر از عوامل محیطی یاد شده‌اند، اقدام کنند. به دلیل بی‌اثر بودن و پایداری بعضی از پلیمرهای رسانا، امکان استفاده از این پلیمرها در ساخت عصبهای مصنوعی نیز وجود دارد. لوبر (LeBerre) و همکارانش پلیمرهای رسانای الکتروسیسته‌ای از لیگاند های بزرگ حلقه (macrocycle) نظیر اتر تاجی (crown ether) به روش الکتروشیمیایی تهیه کرده‌اند تا کاتیونهای فلزی را از محلولها و سطوح جذب کنند. به عنوان مثال، فیلم نازکی از پلی (دی بنزو - ۲۴ - کروان - A) BF_4 بر روی آندپلاتین، بدون هیچ گونه کاهش محسوسی در فعالیت الکتریکی آن که رفتار برگشت پذیر بین حالت اکسیده و حالت خنثی دارد، بدین منظور تهیه شده است [34,35]. این پلیمرها کاربردهای دیگری در ساخت غشاهای زیست پزشکی (biomedical membrane)، وسایل تبادل یون و تشخیص نوترون (neutron detection) پیدا کرده‌اند و پیش‌بینی می‌شود که روز به روز بر وسعت کاربرد آنها افزوده شود.

نتیجه‌گیری

با توجه به پیشرفت روزافزون در زمینه تهیه انواع پلیمرهای رسانای الکتروسیسته و ابداع روشهای گوناگون برای تهیه پلیمرهایی با رسانایی الکتریکی بالا، مقاومت مکانیکی مناسب، ساختار مشخص و دلخواه زنجیر پلیمر با انواع عوامل فیزیکی و شیمیایی، به کارگیری این پلیمرها در جنبه‌های گوناگون علوم و تکنولوژی پلیمر میسر شده است. با تغییر ویژگیهای فیزیکی و شیمیایی این پلیمرهای رسانا می‌توان موارد کاربرد آنها را گسترش داد، به عنوان مثال تغییر عامل دویه کننده در یک پلیمر خاص، باعث تغییر خصوصیات الکترو رنگی آن می‌شود و یا میزان رسانایی پلیمر را تغییر می‌دهد. همان‌طور که در مقاله بحث شده است، کاربردهای بسیار متنوع این پلیمرها انگیزه بسیار مناسبی است که پژوهشگران در این رشته، در زمینه تهیه این پلیمرها و پیدا کردن کاربردهای جدید، گسترش و بهبود کاربردهای کنونی قدمهای مؤثر و لازم را بردارند.



- [1] Shirakawa H., Ikeda S., Polymer J., 2, 231 (1971).
- [2] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Hegger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gan S.C., Mac Diarmid A.G., Phys. Rev. Lett., 39, 1089 (1977).
- [3] Müstedt H., BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, UMSCHAU, 11, 683 (1985).



شکل ۹ - مکانیسم تشخیص مقدار گلوکز در محلول با استفاده از زیست حسگر پلی استیلن [28].

چهل و چهارمین جایزه نوبل شیمی به دو زیست‌شیمی‌دان انگلیسی، آرچر جان پورتر مارتین (Archer John Porter Martin) رئیس مؤسسه ملی پژوهش‌های پزشکی لندن و ریچارد لورنس میلینگتون سینگ (Richard Laurence Millington Syngé) رئیس بخش شیمی پروتئین و کربوهیدرات مؤسسه بیوهوشی روت (Rowett) اسکاتلند به دلیل ابداع کروماتوگرافی تقسیمی، اعطا گردید. این دو دانشمند فارغ‌التحصیل از دانشگاه کمبریج می‌باشند. مارتین طی سالهای ۱۹۳۰ از آزمایشگاه تصفیه دانشگاه کمبریج کار می‌کرد و در آنجا بود که توجه وی به پروتئینها جلب شد. هر چند در سال ۱۹۰۲، امیل فیشر (Emil Fischer)، برنده جایزه نوبل نشان داد که مولکول پروتئین شامل زنجیری از آمینواسیدهاست که به وسیله پیوندهای پپتیدی به یکدیگر متصل‌اند، ولی شناسایی یک پروتئین ویژه به وسیله تجزیه آن و تعیین هر آمینواسید سازنده مشکل بود زیرا آمینواسیدها آنقدر به یکدیگر شبیه‌اند که جداسازی آنها به وسیله روشهای معمول شیمیایی، غیرممکن بود. کروماتوگرافی در سال ۱۹۱۵، به وسیله ریچارد ویل استیتر (Richard Willstätter)، برنده جایزه نوبل، برای جداسازی رنگدانه‌های گیاهی مشابه، به کار برده شد، ولی برای پروتئینها روشی با مقیاس کوچکتر مورد نیاز بود.

در سال ۱۹۴۴، هنگامی که مارتین ضمن قهوه خوردن مشغول بحث و گفتگو دربارهٔ مشکلات با یکی از همکارانش بود طرح خالصی از روش مورد نیاز برای خالص‌سازی را با قلم روی یک دستمال کاغذی کشید. در این میان بخشی از دستمال کاغذی به طور اتفاقی در نعلبکی نجان قهوه قرار گرفت و مایع توسط اثر موپینه‌ای شروع به پانین آمدن از دستمال کرد. مارتین متوجه شد که با عبور قهوه از جوهر روی دستمال، جوهر به رنگهای قرمز، زرد، سبز تجزیه گردید. همانطور که پاسور گفته بود «ضامن، یار فکر آماده است» طرف سه هفته مارتین به همراه همکارش سینگ، روشی را برای جداسازی و تجزیه کیفی و کمی آمینواسیدها به وسیله کروماتوگرافی تقسیمی ابداع کرد. در این فرایند یک قطره از مخلوط آمینواسید در ته یک نوار از کاغذ صافی نهاده می‌شود تا خشک گردد. سپس انتهای کاغذ در حلالی فرو برده می‌شود که توسط اثر موپینه‌ای به بالا حرکت می‌کند. زمانی که حلال خزنده از روی مخلوط خشک می‌گذرد، آمینواسیدها به همراه حلال شروع به حرکت می‌کنند، ولی با سرعتهای متفاوت که به انحلال‌پذیری آنها در حلال و آب وابسته است. تمبر یادبودی که به مناسبت یکصدمین سال تأسیس مؤسسه سلطنتی شیمی انتشار یافت، همراه با نقاط رنگی امتری را نشان می‌دهد که توسط سینگ در جداسازی آمینواسیدها روی نشاسته به دست آمد.

روش کروماتوگرافی کاغذی، یک موفقیت به موقع بود و به سرعت برای انواع مختلف مخلوطها به کار برده شد. این روش توسط فردریک سانگر (Frederick Sanger) (متولد ۱۹۱۸)، برنده جایزه نوبل ۱۹۸۵ برای جداسازی آمینواسیدهای متفاوت آنسولین و تعیین ترتیب قرار گرفتن آنها در مولکول به کار گرفته شد. همین طور با استفاده از روش کروماتوگرافی کاغذی، همراه ردیابهای ایزوتوپی، مولین کلونین (Melvin Calvin)، برنده جایزه نوبل ۱۹۶۱، توانست ویژگیهای شیمیایی فرایند فتوسنتز را با جزئیات دریابد.

در سال ۱۹۵۳، مارتین فن کروماتوگرافی گازی را کامل کرد که به زودی به وسیله‌ای قدرتمند برای جداسازی مقادیر کم مواد قرار تبدیل گردید. در طی سالهای ۱۹۴۸ - ۱۹۴۲ سینگ از کروماتوگرافی کاغذی برای تعیین ساختار آمینواسید آنستی بهریتیک، گرامسیدین، استفاده کرد.

منبع:

Journal of Chemical Education
Vol 67, No 9, Sep 1990

[4] Bittihn R., Ely G., Woeffler F., Munstedt H., Naarman H., Naegle D., Makromol. Chem.; Symp. 8: 51 (1987).
[5] Mac Diarmid A.G., Kaner R.B., In: Skotheim T.A. (ed) Handbook of Conducting Polymer 22, 1454 (1986).
[6] Kaner R.B., Mac Diarmid A.G. Mammone R.J., Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 242: 575 (1984).
[7] Mac Innes D., Jr, Drug M.A., Nigrey P.J., Nairns D.P., Mac Diarmid A.G., Heeger A.J., J. Chem. Soc.: Chem. Commun.: 317 (1981).
[8] Chiang C.K., Polymer 22, 1454 (1981).
[9] Wieners G., Monkenbush M., Wegner G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88: 935 (1984).
[10] Shacklette L.W., Elsenbaumer R.L., Chance R.R., Sowa J.M., Ivory D.M., Miller G.G., Baughman R.H., J. Chem. Soc.: Chem. Commun.: 361 (1982).
[11] Dietrich M., Mortensen J., Heinze J., J. Chem. Soc.: Chem Commun.: 1131 (1986).
[12] Waltman R.J., Diaz A.F., Bargon J., J. Electrochem. Soc., 131(6), 1452 (1984).
[13] Kaneto K., Yoshino K., Inuishi Y., Japan J. Appl. Phys., L 21: 567 (1982); L22: 412 (1983).
[14] Kiani A., Kaya M., Asaki K.S., J. Electrochem. Soc., 133: 1069 (1986).
[15] Naegle D., Bittihn R., Solid State Ionics, 28-30, 983 (1988).
[16] Naegle D., Polymer Research Division BASF Aktiengesellschaft D-6700 Ludwigshafen /Rh. Fed. Germany (1989).
[17] Kanicki J., In: Skotheim (ed) Handbook of Conducting Polymers. Dekker, New York, Vol. 1, Chap. 17 (1986).
[18] Aizawa M., Yamada T., Shinohara H., Akagi K., Shirakawa H., J. Chem. Soc.; Chem. Commun.: 1315 (1986).
[19] Usuki A., Murase M., Kurauchi T., Synth. Met., 18: 705 (1987).
[20] Ebisawa F., Kurokawa T., Nara S., J. Appl. Phys., 5: 3255 (1983).
[21] Koezuka H., Tsumura A., Ando T., Synth. Met., 18: 699 (1987).
[22] Janata J., Huber R.J., Ion Selective Electrode Rev., 1, 31 (1979).
[23] Garnier F., Tourillon G., Gazard M., Dubouis J.C., J. Electroanal. Chem., 148, 299 (1983).
[24] Gazard M., Dubois J.C., Champagne M., Garnier F., Tourillon G., J. Phys. Colloq., C3 (6), 537 (1983).
[25] Skotheim T., Petersson L.G., Inganes O., Lundstrom I., J. Electrochem. Soc., 129, 1737 (1982).
[26] Noufi R., Nozik A.J., White J., Warren L.F., J. Electrochem. Soc. 129, 2261 (1982).
[27] Meyer W.H., Kiess H., Binggeli B., Meier E., Harbeck G., Synth. Met., 10, 255 (1985).
[28] انتشارات مرکز آمار ایران، ۱۳۶۵
[29] Noufi R., J. Electrochem. Soc., 130, 2126 (1983).
[30] Bull R.A., Fan F.R., Bard A.J., J. Electrochem. Soc., 131, 687 (1984).
[31] Okabayashi K., Ikeda O., Tamura H., J. Chem. Soc.: Chem. Commun., 684 (1983).
[32] Tourillon G., Garnier F., Mol. Cryst. Lig. Cryst., 121, 305 (1985).
[33] Diaz A.A., Vaquez Vallejo J.M., Duran A.M., IBM J. Res. Dev., 25, 42 (1981).
[34] Le Berre V., Carlier R., Tallec A., Simonet J., J. Electroanal. Chem., 143, 425 (1982).
[35] Le Berre V., Carlier R., Simonet J., Tallec A., J. Phys. Colloq., C3 (6), 1269 (1983).