

Poly(p-fenylenvinylen)y

Lukáš Novák

Bakalářská práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Lukáš Novák**
Osobní číslo: **T20702**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Poly(p-fenylenvinylen)y**

Zásady pro vypracování

Rešeršní bakalářská práce se zaměří na elektricky vodivý polymer poly(p-fenylenvinylen) a jeho deriváty a kopolymery. Skupina těchto polymerů nachází uplatnění například ve fotovoltaice či světelných diodách. Práce by měla přinést ucelený přehled o současném stavu v oblasti těchto polymerů, o chemické struktuře, typech, vlastnostech a použití.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J. Gruber, R. Wu Chia Li, I. A. Hümmelgen. Synthesis, properties, and applications of poly(p-phenylene vinylene)s. In: H. Singh Nalwa. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. Elsevier, 2001, ISBN 978-0-12-513745-4
2. T. Junkers, J. Vandenberg, P. Adriaensens, L. Lutsen, D. Vanderzande. Synthesis of poly(p-phenylene vinylene) materials via the precursor routes. Polym. Chem., 2012, 3, 275. DOI: 10.1039/C1PY00345C
3. N. Zaquen, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. Junkers. Controlled/living polymerization towards functional poly(p-phenylene vinylene) materials. Polym. Chem., 2016, 7, 1355. DOI: 10.1039/C5PY01987G.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato rešeršní bakalářská práce se zabývá elektricky vodivým polymerem poly(p-fenylenvinylenem) a jeho deriváty a kopolymery. Tyto a jiné vodivé polymery nacházejí uplatnění například ve známých zobrazovacích zařízeních typu OLED, ve fotovoltaice či oblasti flexibilních displejů a flexibilních bateriových zdrojů, velkoplošném osvětlení, biozobrazování, superkondenzátorech a řadě dalších. Práce přináší jednoduchý a ucelený přehled o vlastnostech, historii, struktuře, výrobě a současném stavu v oblasti těchto polymerů a o jejich nejběžnějším použití.

Klíčová slova: Poly(p-fenylenvinylen), PPV, vodivé polymery, elektroluminiscence, fotoluminiscence, světlo emitující diody, organické polovodiče, fotovoltaické články.

ABSTRACT

This research bachelor thesis deals with the electrically conductive polymer poly (p phenylenevinylene) and its derivatives and copolymers. These and other conductive polymers are used, for example, in known OLED display devices, in photovoltaics or in the field of flexible displays and flexible battery sources, large-area lighting, bioimaging, supercapacitors and many others. The work provides a simple and comprehensive overview of the properties, history, structure, production and current state in the field of these polymers and about their the most common use.

Keywords:

Poly(p-phenylenevinylene), PPV, electroluminescence, photoluminescence, light-emitting diodes, organic semiconductors, solar cells.

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí mé bakalářské práce paní Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady, které mi poskytovala při vypracovávání bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat všem, kteří mě podporují při mém studiu, zejména pak mé manželce.

„Kdokoliv si miní osvojovat právo soudce na poli pravdy a vědění, ten ať čeká, že ho zdrtí smích bohů.“

- Albert Einstein

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

OBSAH

ÚVOD	1
1 ORGANICKÁ SVĚTLO-VYZAŘUJÍCÍ ZAŘÍZENÍ	3
1.1 VÝSTUPNÍ PRÁCE.....	4
1.2 PRINCIP ČINNOSTI.....	4
1.3 HISTORIE.....	5
1.4 POLYMERNÍ OLED.....	7
2 VODIVÉ POLYMERY	8
2.1 ANORGANICKÉ POLOVODIČE.....	9
2.2 KONJUGOVANÉ POLYMERY.....	10
2.3 POLY(P-FENYLENVINYLEN).....	10
3 VLASTNOSTI PPV	11
4 VÝROBA PPV	13
4.1 SYNTÉZA Z PARAXYLENU.....	13
4.2 DALŠÍ ZPŮSOBY SYNTÉZY.....	14
4.3 GILCHOVA SYNTÉZA.....	15
4.4 WITTIGOVA POLYKONDENZACE.....	17
4.5 WESSLINGOVA POLYMERACE.....	19
4.6 SULFONYLOVÁ ANIONTOVÁ SYNTÉZA.....	19
5 APLIKACE PPV A JEHO DERIVÁTŮ A KOPOLYMERŮ	22
5.1 ELEKTROLUMINISCENČNÍ ZAŘÍZENÍ.....	22
5.2 SOLÁRNÍ ČLÁNKY.....	24
5.2.1 Jednovrstvý organický fotovoltaický článek.....	26
5.2.2 Vícevrstvý organický fotovoltaický článek.....	26
5.2.3 Objemový heteropřechod (Bulk heterojunction-BHJ).....	28
5.3 SENZORY.....	31
5.3.1 Senzor oxidu dusičitého.....	31
5.3.2 Sulfanový senzor.....	32
5.3.3 Senzor ultrafialového záření.....	32
5.3.4 Bezkontaktní detekce TATP.....	33
5.4 BIOMEDICÍNA.....	35
5.5 SUPERKONDENZÁTORY.....	36
ZÁVĚR	38
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	39
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	46
SEZNAM OBRÁZKŮ	48

ÚVOD

Od svého objevu získal elektroluminiscenční poly(p-fenylenvinyl) (PPV) prostor v různých aplikacích, jako jsou organické elektroluminiscenční diody (OLED), unipolární tranzistory s efektem pole (OFET, organic field-effect transistor) a různá fotovoltaická zařízení. [1]

Vodivé polymery s pevnými kovalentními vazbami a vysokou molekulovou hmotností představil v roce 1990 Richard Friend z univerzity v Cambridgi, posléze zakladatel společnosti Cambridge Display Technology, která je již řadu let jednou z předních společností v tomto oboru. Nicméně, zmínky o těchto látkách se datují již mnohem dříve. Důležitý krok v oblasti vodivých polymerů byl učiněn náhodou, a to když Hideki Shirakawa z Tokijského Technologického institutu připravoval organický polymer polyacetylen (PA). Tehdy hostující vědec přidal tisícinásobek katalyzátoru, než byl původní Shirakawův záměr. Jako výsledný produkt vznikla vrstva podobná hliníkové folii, která byla navíc velice pružná. Později v USA na Pensylvánské Univerzitě prováděli Shirakawa, Alan MacDiarmid a Alan Heeger podrobnější výzkum a vysloužili si za něj v roce 2000 Nobelovu cenu za chemii. [2]

Co znamenal tento objev shrnul poslední jmenovaný Alan Heeger:

Objev vodivých polymerů otevřel nové pole výzkumu na hranici mezi chemií a fyzikou kondenzovaných látek. Otevřel cestu k pokroku a porozumění základům chemie a fyziky makromolekul obsahujících vazby π . Nabídl možnost řešit otázky, které měly poslední desetiletí zásadní význam pro kvantovou chemii. Například, zda dochází v dlouhých řetězcích polyenů ke střídání vazeb a jaký je význam interakcí mezi elektrony a mřížky a elektronů mezi sebou v konjugované makromolekule? A nakonec možná nejdůležitější objev byl příslib dosažení nové generace polymerů: materiálů, které vykazují elektrické a optické vlastnosti kovů nebo polovodičů, a které si zachovávají atraktivní mechanické vlastnosti a zpracovatelské výhody polymerů. [3]

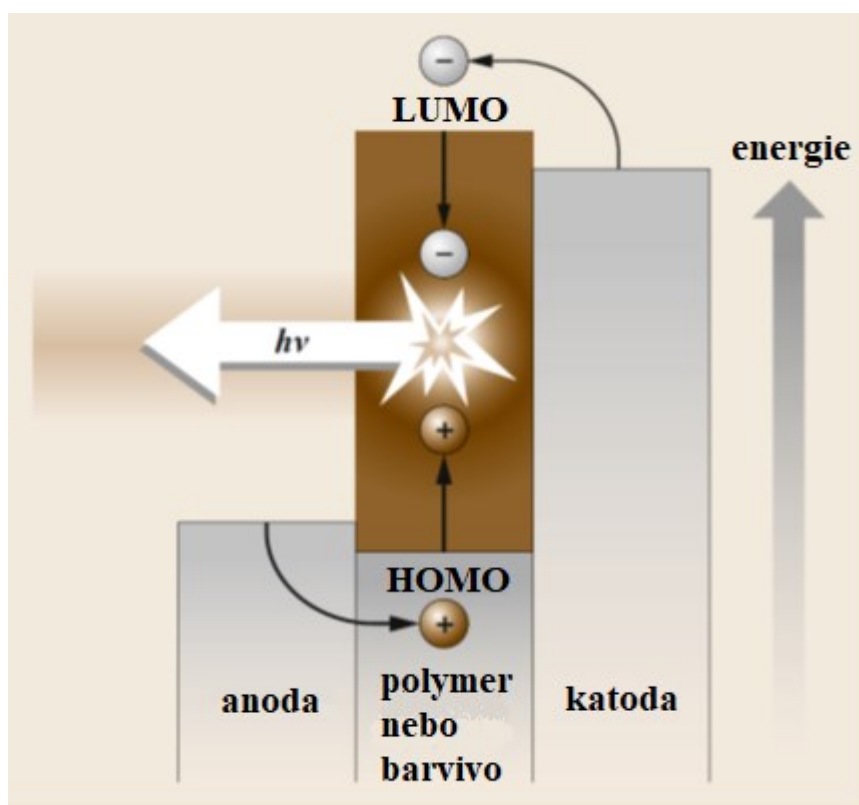
Zájem o organické polovodičové materiály v posledních desetiletích zásadně roste a jejich výzkum se čím dál více zaměřuje na nové technologie v oblasti flexibilních displejů a flexibilních bateriových zdrojů, fotovoltaických článků, velkoplošného osvětlení, organických záznamových médií a tisknutelných povrchů. Organická tištěná elektronika využívá levné, rychlé, velkoplošné produkce a kombinaci nových materiálů, což vede

k širšímu spektru využití a vývoji nových technologií, které jsou zároveň levné, lehké a šetrnější k životnímu prostředí.[2]

První část této bakalářské práce se bude zabývat zejména otázkou složení a na jakém principu ploché displeje s organickou emisí světla (OLED, organic light emitting diodes) fungují, poté se pozornost zaměří na teorii vodivých polymerů a v závěru se přiblíží konkrétnímu vodivému polymeru PPV a jeho derivátům, které oplývají mimořádnými vlastnostmi, avšak které nedostaly takový prostor ve výzkumu, jako jiní zástupci vodivých polymerů a nebyly tak důkladně prozkoumány.[4]

1 ORGANICKÁ SVĚTLO-VYZAŘUJÍCÍ ZAŘÍZENÍ

Vědomí o přítomnosti elektroluminiscence (emisi světla z organických materiálů při aplikaci elektrického pole) existuje již mnoho let. V poslední době však došlo k prudkému nárůstu zájmu o organická zařízení vyzařující světlo obsahující konjugované malé molekuly (tris(8-hydroxychinolino) hliník Alq3), nebo konjugovaný polymer PPV. Nejjednodušší OLED je elektroluminiscenční sloučenina vložená mezi kovy s vysokou a nízkou výstupní prací, jak je znázorněno na obrázku (Obr. 1).[5]



Obr. 1 Schematická energetická pásová struktura organické látky v zařízení vyzařující světlo (OLED). Rekombinace elektronů a děr vedou k emisi světla o frekvenci ν a energii $h\nu$. [5]

Anodová elektroda bývá běžně cínem dopovaný oxid inditý (ITO, indium-tin oxide), protože tento materiál je poloprůhledný, což umožňuje průnik světla ze zařízení. Při aplikaci napětí, jsou elektrony vybudeny z elektrody s nízkou výstupní prací do nejnižšího neobsazeného molekulárního orbitalu organické sloučeniny (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) (vodivostního nebo antivazebného orbitalu π^* vazby v případě organické

látky obsahující delokalizované elektrony) a díry z elektrody s vysokou výstupní prací do nejvyššího obsazeného orbitalu (highest occupied molecular orbital, HOMO)

(valenční nebo π vazba v případě organické sloučeniny). Rekombinace těchto opačně nabitých nosičů pak má za následek vyzařování světla.[5]

V dnešní době je výzkumná práce zaměřena na použití organických molekul s nízkou molekulovou hmotností a polymery a je značný průmyslový zájem při aplikaci takových materiálů na různé zobrazovací technologie. Odhaduje se, že globální trh s OLED displeji atakoval v průběhu roku 2020 hodnotu 41 miliard amerických dolarů s předpovědí nárůstu na cca 90 miliard do roku 2027.[6]

1.1 Výstupní práce

Fotoelektrický jev nastává, když se celá energie kvanta záření γ předává některému elektronu z elektronového obalu absorbujícího materiálu nebo případně volnému elektronu (např. v kovech, či vodivých polymerech s delokalizovanými π -vazbami). Část energie se spotřebuje na uvolnění elektronu (vykonáním tzv. výstupní práce W_v) a část se přemění na kinetickou energii E_k vzniklého fotoelektronu. Foton záření γ tímto zaniká a jeho energii přebírá fotoelektron, který ionizuje své okolí.[7] Pokud na látku dopadají elektrony, které způsobují vyzařování fotonů, mluví se o inverzním (obráceném) fotoelektrickém jevu, kterým se projevují právě vodivé polymery v zobrazovacích technologiích.

1.2 Princip činnosti

Funkční principy organických zařízení emitujících světlo jsou podobné principům polovodičových zařízení emitujících světlo (LED, light-emitting diod) s výjimkou toho, že hlavní materiály jsou organické spíše než anorganické polovodiče. Když se na takové zařízení přivede napětí, anoda poskytne pro rekombinaci díry a katoda elektrony a ty se poté rekombinují a emitují světlo.[8]

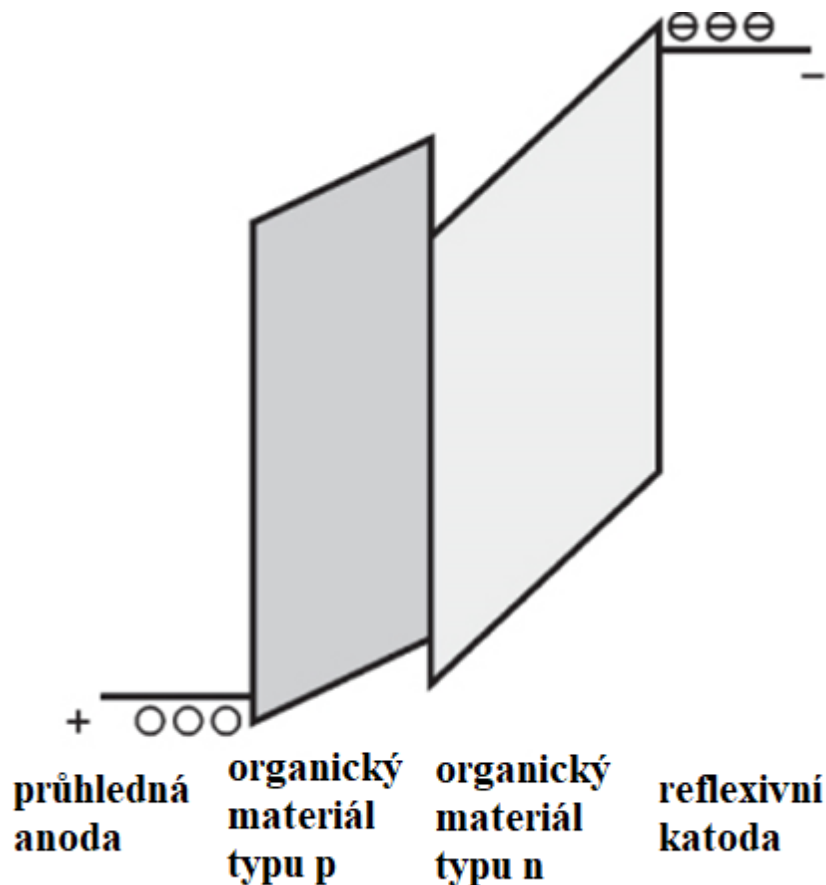
Energetické hladiny v organických materiálech, které mohou být obsazeny nosiči náboje, odpovídají molekulárním orbitalům (MO), z nichž každý může být aproximován jako kombinace mnoha atomových orbitalů (AO). Elektrony zaplňují MO od nejnižších energetických hladin, takže lze definovat nejvyšší obsazený molekulární orbital (HOMO). MO s nejbližší vyšší energetickou hladinou se nazývá nejnižší neobsazený molekulární orbital (LUMO). Hladiny HOMO a LUMO v organických materiálech v některých

ohledech odpovídají valenčním a vodivým pásmům v běžných polovodičových materiálech. Poté, co je elektron vybuzen, opticky nebo elektricky, na vyšší energetickou hladinu, uvolňuje svou energii radiálně nebo nezářivě. Kvůli rozdílu ve spinové hybnosti existují dva druhy energetických hladin, singletové a tripletové, které mají nedegenerované energie. Radiační relaxace singletových a tripletových excitovaných stavů se nazývá fluorescence a fosforescence. Typicky je časová konstanta radiační rekombinace z tripletového stavu mnohem delší než u singletového stavu, což má za následek nízkou fosforescenční kvantovou účinnost při pokojové teplotě.[8]

Vstřikování nosičů náboje do organických zařízení je omezeno energetickými bariérami na rozhraní kov/organický a organický/organický materiál, které jsou typicky modelovány pomocí Richardson-Schottkyho rovnic pro termionickou emisi. Organické molekuly v OLED jsou obvykle agregovány v amorfní formě bez dobře definované pásové struktury, což má za následek spíše nízkou hodnotu mobility náboje, obvykle méně než 10^{-3} cm²/Vs. Nosiče jsou transportovány „skákáním“ mezi organickými molekulami takto neuspořádaného materiálu, což znamená, že hodnota mobility roste s aplikovaným elektrickým polem. V organických materiálech, protože hustota volných nosičů v tepelné rovnováze je poměrně nízká, je transport nosičů v organickém tenkém filmu obecně popsán proudem omezeným nábojem (TCLC, trap-charge limited current) a vedením omezeným na bezzáchytový prostorový náboj (SCLC, space-charge limited conduction), což je nejvyšší udržitelný proud v dokonalém izolátoru.[8]

1.3 Historie

V roce 1963 pozorovali H. Kallmann a M. Pope z Newyorské univerzity modrou elektroluminiscenci z organického materiálu aplikací elektrického pole na monokrystal anthracenu. [9] Kvůli tloušťce organické vrstvy však byly zapotřebí stovky voltů hnacího potenciálu. Kvantová účinnost (ve smyslu počtu emitovaných fotonů na vstřikovaný nosič) byla také velmi nízká kvůli nevyváženému vstřikování a transportu náboje. V roce 1987 byla poprvé představena dvouvrstvá struktura zařízení C. W. Tangem a S. A. VanSlykem, kteří využili tepelného odpařování ve vakuové komoře k depozici amorfních organických tenkých vrstev. Protože organický film byl tenký několik desítek nanometrů, může být řídicí napětí menší než 10 V. [10] Následující obrázek (Obr.2) popisuje strukturu zařízení.



Obr. 2 Schematické znázornění organické dvojvrstvy v OLED zařízení. [8]

Dvě organické vrstvy byly: aromatický diamín, který byl použit jako materiál vrstvy transportující díry (HTL, hole-transporting layer), a chelát hliníku, který byl použit jako materiál pro emitující vrstvu (EML, emitting layer) a vrstvu přenášející elektrony (ETL, electron-transporting layer). Elektrony a díry byly transportovány přes ETL a HTL s relativně vysokou mobilitou elektronů a děr a rekombinovány blízko organicko/organického rozhraní. Tento mechanismus v hrubých detailech odpovídal činnosti běžné polovodičové LED. Vstřikování nosiče do organických vrstev bylo zlepšeno úpravou výstupních prací kovových elektrod. Anoda s vysokou výstupní prací, cínem dopovaný oxid inditý (ITO) a katoda s nízkou výstupní prací, slitina Mg:Ag, byly vhodnou volbou pro účinné vstřikování nosiče. Vzhledem k tomu, že ITO je průhledný pro viditelné světlo, mohou emitované fotony vyzařovat anodou a skleněným substrátem a uniknout ze struktury zařízení. Pro další snížení hnacího napětí, zlepšení kvantové účinnosti a prodloužení provozní životnosti byly navrženy vícevrstvé struktury, které obsahují materiály, jako je vrstva pro vstřikování děr (HIL, hole-injection layer),

vrstva blokující díry (HBL, hole-blocking layer) a vrstva vstřikování elektronů (EIL, electron-injection layer). Emisní vlnovou délku z OLED lze upravit výběrem materiálu EML a struktury zařízení. V roce 1990 Burroughes a kol. v Cambridge demonstrovali elektroluminiscenci z konjugovaného polymeru, nazývaného polymerní světlo emitující zařízení (PLED, polymer light-emitting diod).[11] Principy fungování PLED a OLED jsou v zásadě totožné. Hlavní rozdíl pochází z molekulové hmotnosti a technologie výroby. Konjugované polymery nemohou být sublimovány ve vakuu kvůli jejich velké molekulové hmotnosti. [8]

1.4 Polymerní OLED

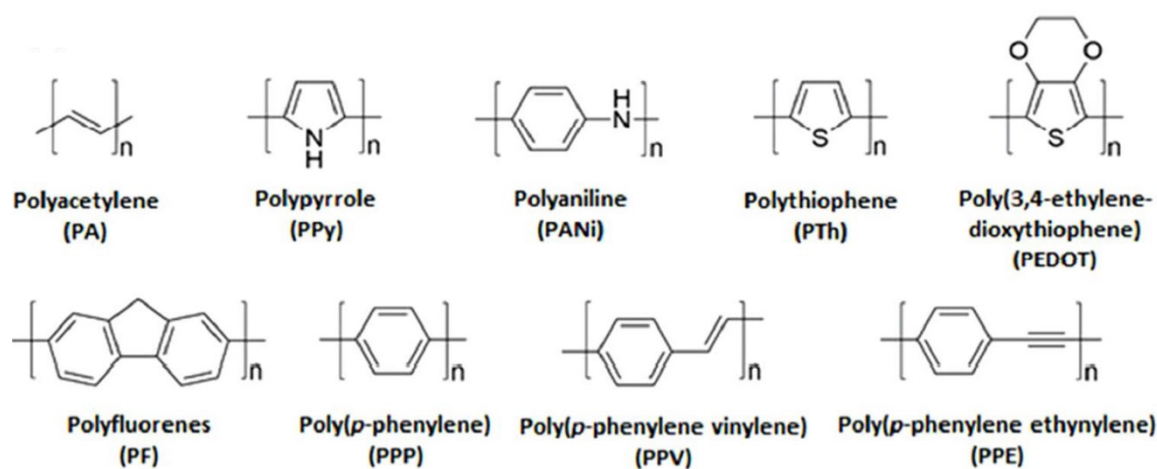
Podle molekulové hmotnosti organických materiálů lze rozlišit dva hlavní druhy OLED. Pro molekulové hmotnosti nižší než 1 000 g/mol se zařízení nazývají nízkomolekulární OLED, které lze obvykle vyrobit tepelným odpařováním organických látek ve vysokém vakuu. Na druhé straně zařízení využívající materiály s molekulovou hmotností nad 10 000 g/mol se označují jako polymerní OLED nebo-li PLED. Materiály se střední molekulovou hmotností se obtížněji používají a zpracovávají, takže se používají jen zřídka.[8]

Na Cambridgeské univerzitě v roce 1989 byl vyroben PLED metodou rotačního nanášení Burroughesem a kol. [11]. Žlutozelená emise byla detekována z tenkého filmu PPV s konfigurací zařízení Al/A1₂O₃/PPV/Al. Vyzařované spektrum a elektroluminiscenční účinnost konjugovaných polymerů může být vyladěna vhodným molekulárním designem.[8]

Protože se polymer bude tepelně rozkládat při teplotách mnohem nižších, než by bylo potřeba pro odpařování, tvorba tenkého filmu pro polymerní OLED probíhá procesem v roztoku. Polymer se rozpustí ve vhodném rozpouštědle a výsledný roztok se nanese na substrát. Rozpouštědlo se odstraní buď teplem nebo vakuem a zanechá tak na substrátu jednotné polymerní vrstvy. Zbytkové rozpouštědlo se v organickém tenkém filmu může chovat jako zhášec, který zvyšuje neradiční rekombinaci. Může také difundovat během provozu zařízení nebo skladování a zkrátit tak životnost zařízení. Pro dosažení nízkého budicího napětí, vysoké rekombinační účinnosti a vysoké emisní účinnosti je typicky preferována vícevrstvá struktura pro optimalizaci optických a elektrických charakteristik. I když je to možné, není snadné vyrobit polymerní OLED s více než dvěma vrstvami.[8]

2 VODIVÉ POLYMERY

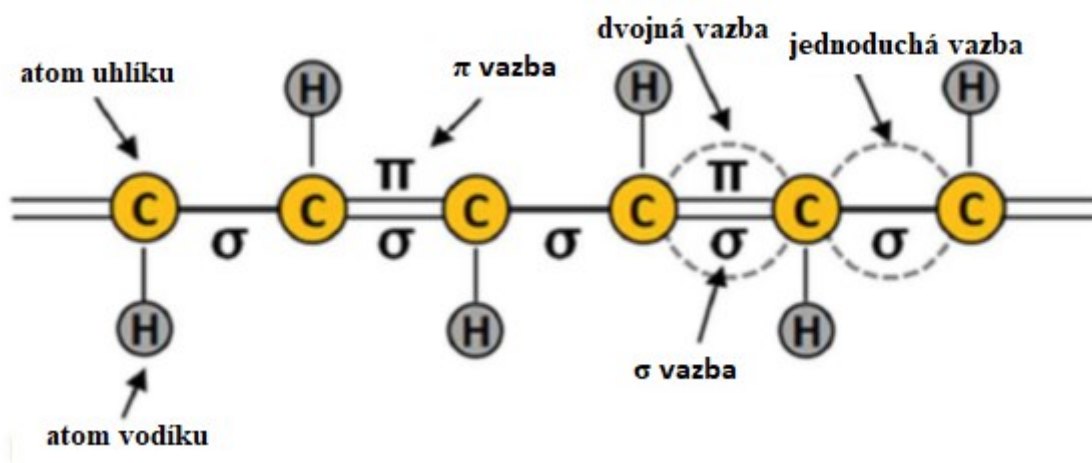
Vodivé polymery (CPs – conductive polymers) obvykle mají vynikající elektrické a optické vlastnosti, a tak nacházejí uplatnění v praktických odvětvích jako biozobrazování, senzorech, vodivých lepidlech a zařízeních pro ukládání energie. Tyto polymery mají podobné chování jako anorganické polovodiče, a tudíž jsou známy pod pojmem „organické polovodiče“. Tato vodivost je předmětem studia již od jejich objevu roku 1977. Jak napovídá jejich název, hlavním záměrem výzkumu byla právě výjimečná elektrická vodivost těchto unikátních polymerů, způsobená přítomností delokalizovaných elektronů v jejich struktuře. Na druhou stranu, jejich mechanická pevnost je odvozena od hlavního řetězce. Doposud bylo detailně prozkoumáno zejména těchto pět vodivých polymerů: polyanilin (PANI), polyacetylen (PA), polypyrrol (PPy), polythiofen (PTh) a poly(3,4-etylenedioxythiofen) (PEDOT), viz Obr. 3. Tato práce se zabývá důležitým vodivým polymerem s názvem poly(p-fenylenvinylen), který oplývá mimořádnými vlastnostmi, nicméně nebyl ještě důkladně prozkoumán, jako výše zmínění zástupci vodivých polymerů. [4]



Obr. 3 Chemická struktura běžně známých vodivých polymerů. [12]

Jak již bylo zmíněno, konjugované polymery jsou organickými polovodiči (CPs), jejichž polovodičové chování je spojováno s molekulárními π -orbitaly delokalizovanými podél polymerního řetězce, viz Obr. 4. Jejich hlavní výhodou oproti nepolymerním polovodičům je možnost zpracování polymeru do použitelných a robustních struktur. Odpověď systému na elektrické vybuzení je nelineární – vložení elektronu a díry může vést k lokalizovanému excitovanému stavu, který se poté může zářivě rozpadnout, což je předpoklad možnosti použití tohoto materiálu v elektroluminiscenčních zařízeních. [11]

Polymer PPV, připravený pomocí prekurzoru z roztoku, lze použít jako aktivní element v širokém spektru elektroluminiscenčních diod. Kombinace dobrých strukturálních vlastností tohoto polymeru, jeho jednoduché výroby a emise zeleno-žluté části světelného spektra s přiměřeně vysokou účinností předurčuje PPV pro užití ve vývoji širokého spektra světelných displejů. [11]



Obr. 4 Pátevní struktura konjugovaného polymery, který se skládá ze střídajících se jednoduchých a dvojných vazeb. Vazby σ a π zabezpečují pevnost polymerního řetězce a poskytují delokalizovaný elektron. [12],[13]

2.1 Anorganické polovodiče

O vývoj pevných světlo-vyzařujících polovodičových zařízení byl v minulosti dlouhodobý zájem. V anorganických polovodičích s přímým zakázaným pásem jako AsGa (arsenid gallity) je dosaženo efektivního generování světla, ale tyto látky jsou těžce použitelné a neekonomické ve velkoplošných displejích. Za tímto účelem byly vyvinuty systémy na bázi polykrystalického sulfidu zinečnatého, nicméně nízká účinnost a spolehlivost zabránily výrobě ve velkém měřítku. Kvůli běžnému vysokému kvantovému výtěžku fotoluminiscence u organických polovodičů, je dlouhodobý zájem o možnost vyzařování světla těmito organickými polovodiči prostřednictvím injekce náboje pod vysokým aplikovaným polem (elektroluminiscence). Světlo-vyzařující zařízení se vyrábějí vakuovou sublimací organických vrstev, a přestože jsou účinnost a výběr barvy emise velmi dobré, obecně existují problémy spojené s dlouhodobou stabilitou sublimovaného organického filmu, zvláště proti rekrystalizaci a dalším strukturálním změnám. [8],[11]

2.2 Konjugované polymery

Jak bylo zmíněno v přechozí kapitole, existují problémy spojené se stabilitou organického filmu, zvláště proti rekrystalizaci a dalším strukturálním změnám. Cestou ke zlepšení strukturální stability organických vrstev je přesun z nízkomolekulárních látek k makromolekulárním materiálům. A konjugované polymery se zdály být dobrou volbou v tom, že mohou v zásadě poskytovat obojí, jak skvělý přesun náboje, tak vysokou kvantovou účinnost pro luminiscenci. Mnohem větší zájem než o luminiscenční látky ale vyvolávaly konjugované polymery jako vodivé materiály, s často vysokou chemickou dotací. Jedním z důvodů bylo to, že polyacetylen, nejprostudovanější z těchto materiálů, vykazuje velmi slabou fotoluminiscenci. Nicméně konjugované polymery, které mají velké polovodičové pásy a mohou být připraveny v dostatečné čistotě, aby bylo možné kontrolovat vyhasínání excitovaného stavu nezářivými procesy v místech defektů, vykazují vysoké kvantové výtěžky vhodné pro fotoluminiscenci. Mezi těmito polovodiči vyniká PPV, z něhož lze vhodně vyrobit vysoce kvalitní tenké vrstvy vykazující silnou fotoluminiscenci v pásech blízko 2,2 eV těsně pod prahovou hodnotou pro mezipásmový přechod mezi π a π^* . [11]

2.3 Poly(p-fenylenvinylen)

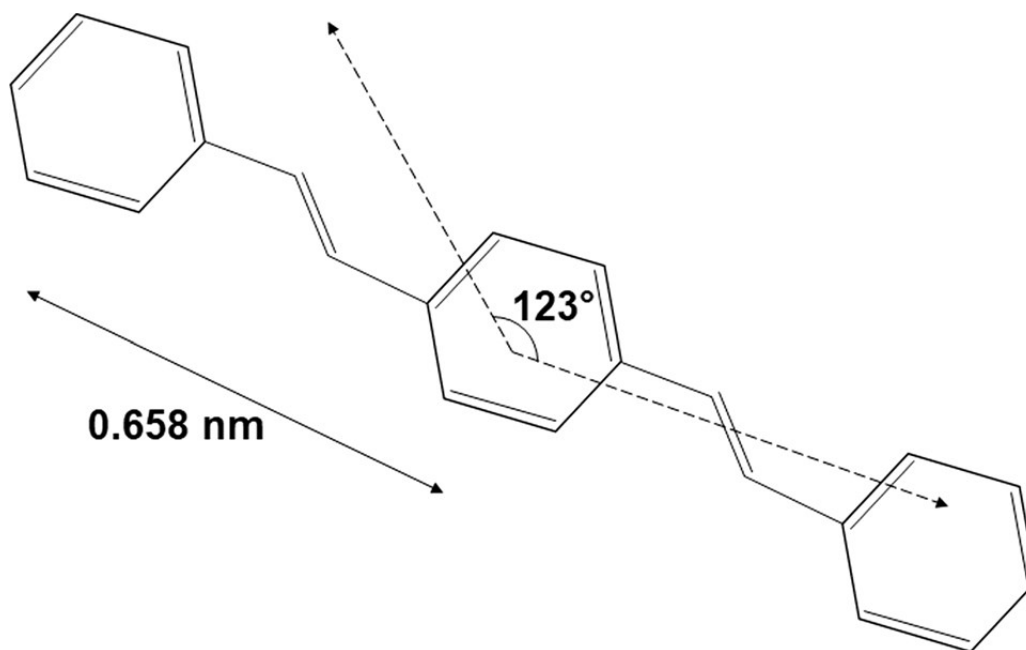
PPV procházel výzkumem a vývojem za poslední tři desetiletí a pokrok nebyl tak pozoruhodný jako u ostatních výše zmiňovaných hlavních CPs. V tomto ohledu je třeba poznamenat, že PPV snoubí výjimečné vlastnosti, jako vysoká elektrická vodivost, chemická stabilita, snadné zpracování a vynikající optické vlastnosti. [4]

Navíc syntéza PPV je také poměrně snadná a ekonomicky realizovatelná. Přestože se jedná o unikátní CPs, nedosáhl statutu všestrannosti jako např. PANi a PPy. Přesto se využívá v některých významných aplikacích, které převážně zahrnují polymer-organické světelné diody, organické solární články, senzory a přístroje pro biozobrazování. Kromě toho také našel menší využití ve výrobě tzv. akčních členů (aktuátorů), superkondenzátorů a tranzistorů s efektem pole (OFET). V těchto aplikacích je však PPV použit buď ve formě derivátu, kopolymeru nebo ve spojení s jinými vysoce výkonnými materiály. V průběhu let byla vyvinuta řada cest k dosažení snadné syntézy PPV a jeho derivátů a kopolymerů. [4]

3 VLASTNOSTI PPV

PPV lze polymerovat na pevné, orientované a vysoce krystalické tenké filmy. [14] Je to jasně žlutý, fluorescenčně emitující polymer s píky emisního spektra 551 nm a 520 nm, které odpovídají pásmovým mezerám 2,25 eV, respektive 2,4 eV, a které spadají do žlutozelené oblasti viditelného spektra. [15] Kromě čistého PPV lze připravit jeho deriváty a dále je upravovat pro dosažení mimořádných vlastností. Tyto PPV deriváty mohou být snadno transformovány na elektricky vodivé polymery prostřednictvím dopingu. Ačkoliv je PPV nerozpustný ve vodě, jeho prekurzory lze chemicky upravit tak, aby byly ve vodě rozpustné. Navíc skutečnost, že PPV vykazuje malé zakázané pásmo a má jasně žlutou barvu fluorescence, z něj dělá ideálního kandidáta pro elektroluminiscenci. [4]

Granier a kol. [16] studovali strukturu PPV pomocí elektronové difrakce a bylo pozorováno, že PPV má para-krystalickou strukturu s monoklinickými jednotkovými buňkami. Parametry jednotky buňky jsou následující: $a = 0,790$ nm, $b = 0,605$ nm, c (osa řetězce) = $0,658$ nm a α (monoklinický úhel) = 123° . Každá jednotková buňka se skládá ze dvou monomerních jednotek. Obr. 5 představuje schéma struktury PPV.



Obr. 5. Strukturní uspořádání PPV. [17]

Je známo, že PPV vykazuje diamagnetismus (vložením látky do vnějšího magnetického pole dojde v látce k zeslabení magnetického pole a látka je magnetickým polem odpuzována) s nízkou elektrickou energií vodivosti v nedopovaném stavu.

Nicméně doping vede k výraznému zlepšení elektrické vodivosti na téměř 100 Sm^{-1} . Vlastnosti PPV lze dále doladit pouhým nahrazením bočních skupin na hlavním řetězci, což vede k diverzifikaci jeho vlastností, které mu pomáhají zajistit jistou všestrannost. Přítomnost heteroatomů v postranních řetězcích pomáhá zlepšení jeho rozpustnosti a zvyšuje alkoxy funkčnost, čímž se však stává náchylnější k oxidaci. Navíc přítomnost delší boční skupiny zasahuje do přenosu náboje podél hlavního řetězce, což vede ke zhoršení jeho elektrické vodivosti. [4]

PPV lze realizovat jako kopolymer polyacetyleny (PA) a poly(p-fenylenu) (PPP); a z toho důvodu vykazuje vnitřní elektrické a optické vlastnosti v rozmezí těch, které vykazují PA a PPP jednotlivě. Intenzivní výzkum elektronických vlastností PPV pomocí metody měření hustoty s využitím lineárních muffin-tin orbitalů (LMTOs, linear muffin-tin orbitals) [pozn. Model nepřekrývajících se kružnic připomíná formu na pečení muffinů, odtud vznikl tento název.] jako základní funkce, odhalil podrobnosti o pásmové struktuře PPV. Bylo pozorováno, že elektronová struktura se skládá ze čtyř obsazených π pásem; mezi kterými, tři se vztahují k benzenovým π vazbám a jeden přispívá z vinylenových π vazeb. Dále bylo pozorováno, že zakázané pásmo jedné částice pro přechod π na π^* pro PPV je 2,0 eV, což je v dobré shodě s experimentálním výsledkem. [18]

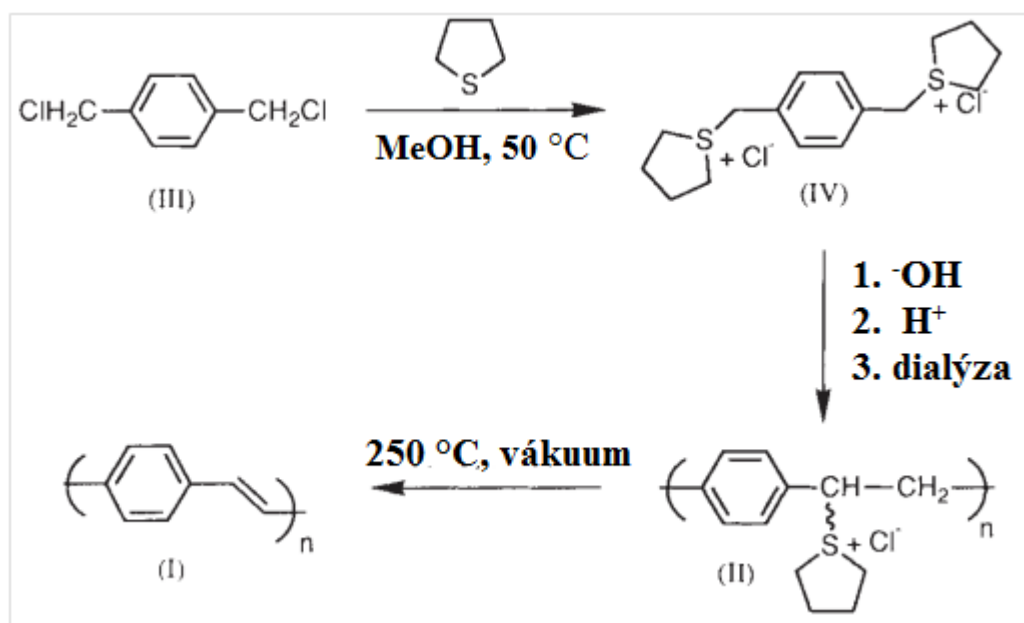
Také bylo zjištěno, že optické a elektrické vlastnosti PPV lze upravit změnou elektronegativity skupiny distančního řetězku [19] (tzv. spacer group). Například PPV s distančním řetězkem isopropyliden, vykazoval silnější interakci π - π ve srovnání s PPV s hexafluorisopropylidenovou boční skupinou. Navíc vykazoval nižší drsnost a vyšší transport náboje. Bylo také zjištěno, že velikost spaceru ovlivňuje optické vlastnosti PPV. Testování různých spacerů od skupiny etylu, přes hexyl, až po dodecyl vyústilo ke změnám barev a také k ovlivnění optických a elektrochemických vlastností, zejména rozpustnosti PPV. [20]

4 VÝROBA PPV

Tento fotovodivý polymer s nelineárními optickými vlastnostmi lze připravit různými chemickými cestami. I když jej lze připravit hned několika různými metodami, nejpoužívanější je využitím paraxylenových meziproductů. [4]

4.1 Syntéza z paraxylenu

PPV (I) byl vyroben z roztoku z prekurzoru, jak popisuje Obr. 6. Tento polymerní prekurzor (II) byl připraven z α,α' -dichloro-para-xylenu (III) přes polymerační meziproduct sulfoniové soli (IV). Polymerace byla provedena ve vodném roztoku metanolu v zásaditém prostředí. Poté byla směs dialyzována destilovanou vodou. Po odebrání rozpouštědla byl polymerní prekurzor znovu rozpuštěn v metanolu. [11]

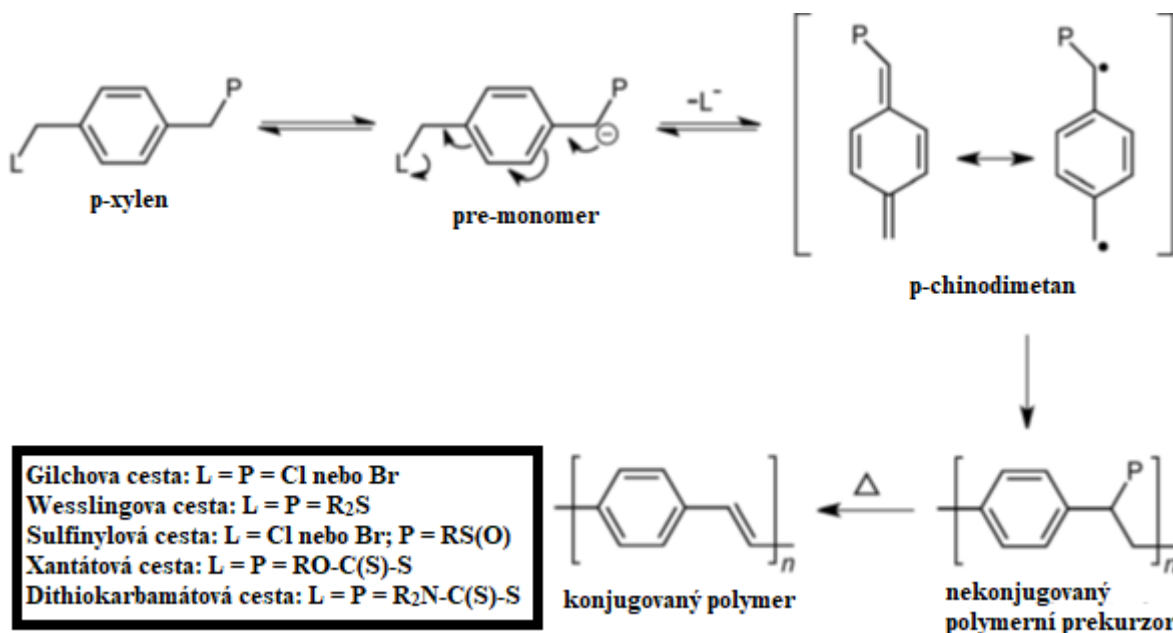


Obr. 6 Syntéza s využitím paraxylenových meziproductů [11]

Zjistilo se, že metanol je dobré rozpouštědlo pro odstředivé nanášení tenkých filmů polymerního prekurzoru na vhodné materiály. Po tepelné konverzi (zpravidla 250 °C, ve vakuu, po 10 h) se stane film PPV homogenní (typická tloušťka 100 nm), hustý a jednotný. Navíc je pevný a nepoddajný stabilní na vzduchu při pokojové teplotě a ve vakuu při teplotách do 300 °C. [11]

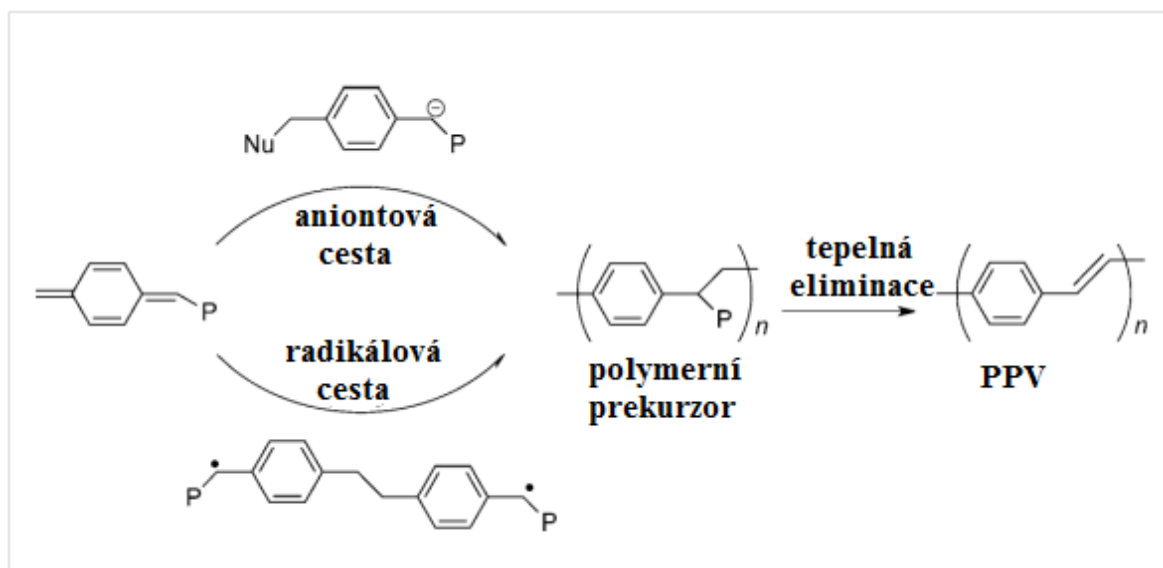
4.2 Další způsoby syntézy

Existuje několik způsobů, jak syntetizovat PPV; nicméně, a převážně se používá prekurzorová cesta syntézy. V posledních několika letech byla popsána řada způsobů výroby, kupříkladu Gilchova cesta, xantátová cesta, sulfinylová cesta, Weslingova cesta a dithiokarbamátová cesta a další. Obecná reprezentace výše uvedených reakčních cest je uvedena na Obr. 7. V obrázku je P polární funkční skupina, která pomáhá stabilizovat pre-monomer a L je opouštějící skupina. U všech cest zůstávají základní kroky stejné. Za prvé, zahrnuje eliminaci p-xylylu na pozici 1,6 za pomoci zásady, to vede k tvorbě meziprojektu p-chinodimetanu (p-quinodimethane), což je reaktivní nekonjugovaný monomer, který může dodáním tepla spontánně polymerovat za tvorby konjugovaných PPV řetězců. [21]



Obr. 7 Syntéza p-chinodimetanu a následná konverze na PPV. [21]

Tvorba prekurzorového polymeru prostřednictvím polymerace p-chinodimetanového meziprojektu je společná pro všechny prekurzorové cesty. Polymerace PPV může probíhat dvěma různými způsoby, jak je uvedeno na Obr. 8. K eliminaci opouštěcí skupiny lze použít zásadu a iniciovat aniontovou polymeraci nebo monomer (p-chinodimetan) může dimerizovat za vzniku dvouradikálových systémů, které mohou dále podléhat radikálové polymeraci. [21]



Obr. 8 Možné cesty polymerace PPV: aniontový a radikálový mechanismus [21]

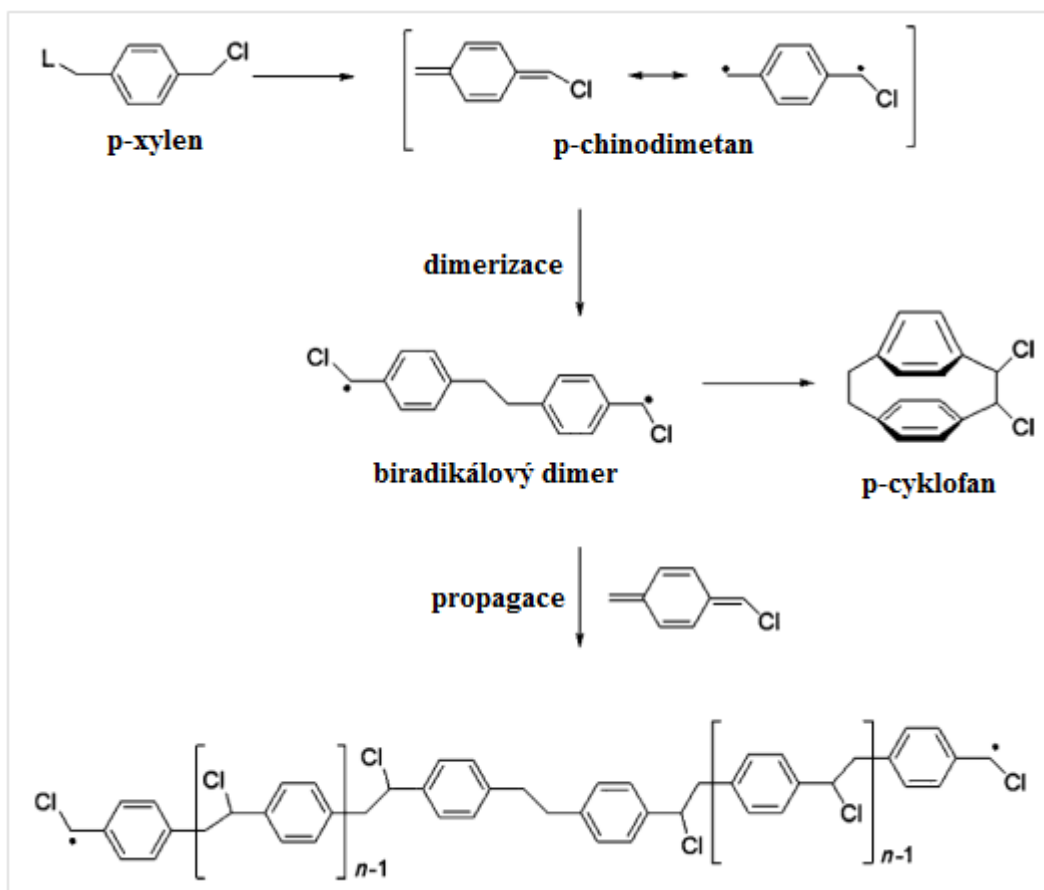
Mechanismus čisté aniontové polymerace pro přípravu PPV lze dosáhnout pečlivým výběrem reakčních podmínek tak, aby byla vyloučena iniciace radikálů. Vlastnosti PPV a možné aplikace silně závisí na reakčních podmínkách, protože jak radikálový, tak aniontový mechanismus může nastat současně. Pro lepší pochopení mechanismu polymerace PPV je nutné získat více informací o čistě radikálovém mechanismu růstu řetězce. Proto se současné studie věnují podrobnému teoretickému zkoumání právě Gilchovy syntézy, o které je známo, že probíhá čistě radikálovým mechanismem. [22],[23]

4.3 Gilchova syntéza

Experimentálně bylo prokázáno, že Gilchova syntéza probíhá radikálovým mechanismem řetězového růstu a je běžně se používá v průmyslu k získání derivátů PPV s vysokou molekulární hmotností. Přestože Gilchova syntéza je nejvyužívanější, flexibilní a efektivní přístup k polymeraci PPV, podrobnosti o reakčním mechanismu a přesné povaze zúčastněných meziproductů jsou stále nejasné. [21]

Počátečním krokem v Gilchově mechanismu je vytvoření aktivního monomeru (p-chinodimetanu), za pomoci 1,6-dehydrohalogenace (eliminace typu E2) z výchozího materiálu p-xylynu. Jakmile se meziproduct p-chinodimetan vytvoří, spontánně dimerizuje, čímž tvoří diradikál. Šíření řetězce probíhá na obou stranách. Diradikál může také podstoupit intramolekulární radikálovou rekombinační reakci, která vede k cyklickému vedlejšímu produktu dichloro-(2,2)-paracyklofanu (Obr 9). [21]

Nicméně p-chinodimetan (tzv. pravý monomer) a diradikály jsou klíčovými meziprodukty, které určují vlastnosti polymeru. Tento samoiniciační mechanismus je dominantní a ani přítomnost rozkládajícího se iniciátoru neovlivňuje reakci. Lapače radikálů, jako je například (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (zkráceně TEMPO), leč zcela inhibuje polymeraci, tak podporuje radikálovou povahu polymerace. [21],[24]

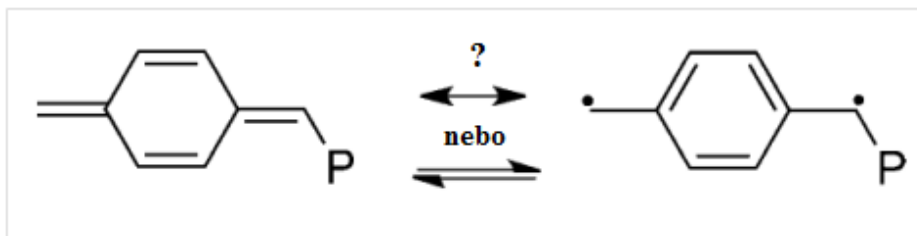


Obr. 9 Polymerace PPV radikálovým mechanismem (Gilchova syntéza) [21]

Gilchova syntéza je velmi bohatým zdrojem (2,2)-paracyklofanů; Kromě paracyklofanů byly experimentálně indikovány další vedlejší produkty sestávající z cyklických trimerů a tetramerů. V současnosti probíhají podrobné výpočetní studie mechanismu a kinetiky jejich vzniku, včetně zkoumání různých p-chinodimetanových monomerů, což může vést k omezení tvorby vedlejších produktů. [21],[25]

Jak již bylo zmíněno, p-chinodimetanové monomery hrají důležitou roli při určování vlastností výsledného polymeru a očekává se, že budou mít silnou tendenci obnovit svou aromaticitu.

Proto se předpokládá, že hnací silou pro diradikálovou formaci je síla rearomatizace. Hypoteticky, elektronickou strukturu monomeru lze popsat jako směs dvou rezonančních struktur (Obr. 10), a to plně kovalentních a diradikálových.[21]



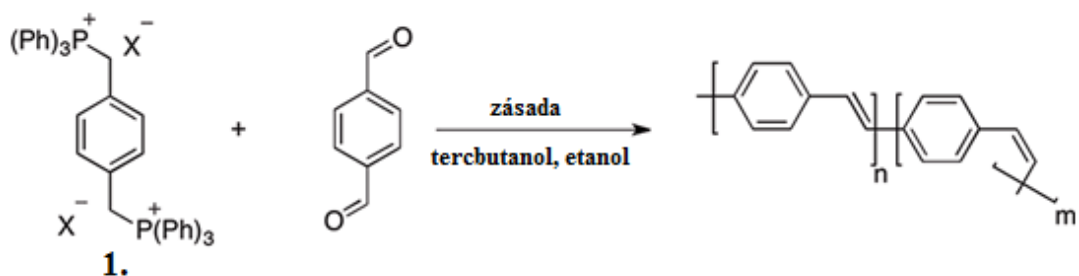
Obr. 10 Rezonanční struktury p-chinodimetanu [21]

Ve zdrojové studii, byla zkoumána radikálová polymerace přes Gilchovu syntézu, aby se objasnily kritické kroky polymerační reakce. Za tímto účelem byly různé kroky radikálové polymerace důkladně analyzovány. Výsledky výpočtů ukazují, že propagace je poměrně rychlá, což naznačuje, že krok, který určuje reakční rychlost je proces dimerizace. Vedlejší reakcí byla tvorba (2,2)-paracyklofanu a bylo prokázáno, že je velmi důležitou součástí syntézy, protože výnos z polymerace PPV nikdy nepřesáhl 80 %. Monomery p-chinodimetanu jsou klíčovými meziprodukty polymerace PPV a jejich aromatické jádro může zásadně ovlivnit polymerační reakci. Bylo prokázáno, že veškeré p-chinodimetanové monomery jsou v singletových základních stavech (celkový spin elektronů v molekule je nulový), i když některé z nich mají výrazný diradikálový charakter. Na základě těchto výsledků by p-chinodimetanové monomery s výrazným diradikálovým charakterem mohly podstoupit rychlejší dimerizace vedoucí ke vzniku většího množství vedlejších produktů, zatímco dimerizační krok pro monomery s méně výrazným diradikálovým charakterem by měl být pomalejší, poskytující menší množství vedlejšího produktu. S těmito informacemi lze výrazně zlepšit kinetické modelování polymerací PPV a další vývoj přesných polymerů obsahujících PPV (také prostřednictvím aniontové polymerace, kde se radikálová iniciace stává vedlejší reakcí). [21]

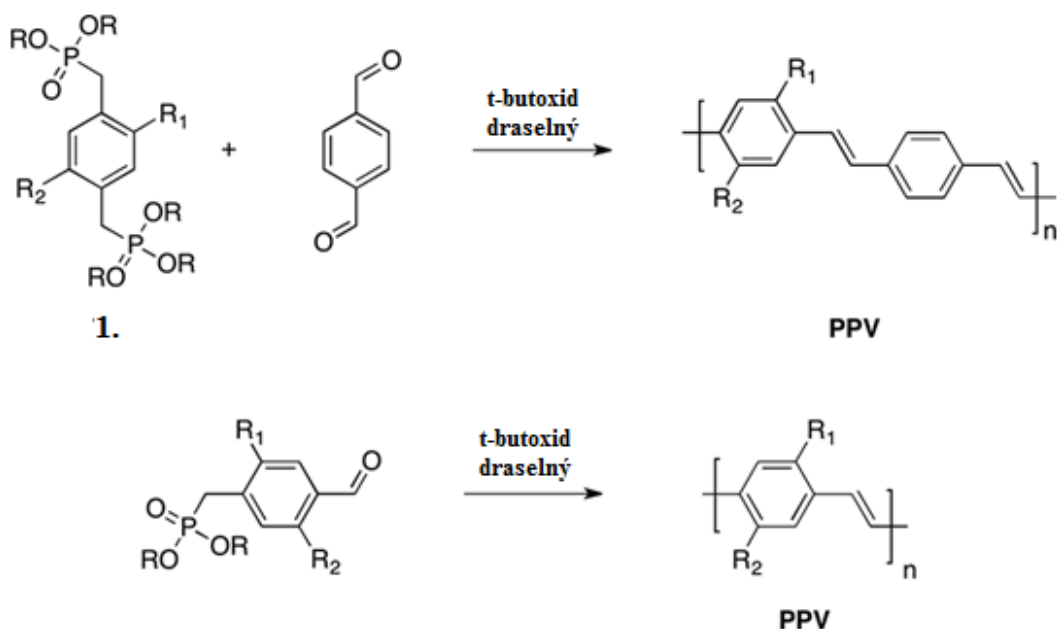
4.4 Wittigova polykondenzace

Snad nejjednodušší, přímou a nejrozšířenější metodou pro výrobu zcela konjugovaných PPV a derivátů je Wittigova polykondenzační reakce (Obr. 11). Ačkoli představuje velmi výhodný přístup k získání PPV se substituenty nebo bez nich, Wittigova reakce obecně produkuje pouze materiály s nízkou molekulovou hmotností se směsí cis a trans vinylových vazeb.

Tato směs cis a trans segmentů je nevhodná pro dosažení homogenních optoelektronických vlastností, které jsou vyžadovány v některých aplikacích polymerové elektroniky. [26]



Obr. 11 Klasická Wittigova polymerizace [26]

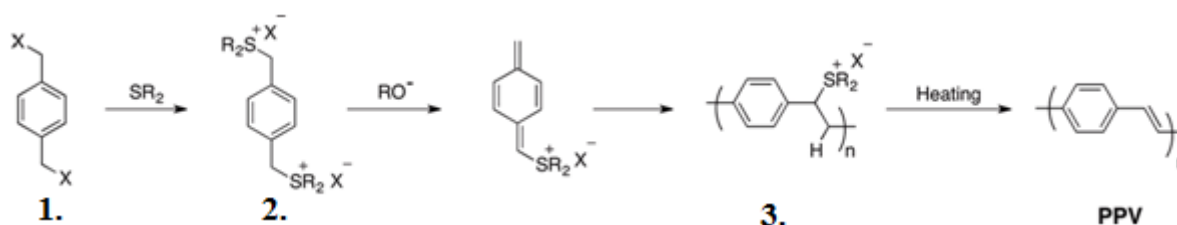


Obr 12. Wittig-Hornerova polymerace [26]

Při použití fosforitých ylidů (1. na Obr. 12) místo fosfoniových ylidů (1. na Obr. 11), proběhla modifikace Wittigova polykondenzačního mechanismu a je známá jako Wittig-Hornerova reakce (Obr. 12), V důsledku této změny se nejen zvýšilo množství trans vazby v PPV, ale také se zvýšily molekulové hmotnosti na více než 10 kDa (10^4 g.mol^{-1}). Tyto vlastnosti a také všestrannost při výběru monomeru vedly k širokému použití Wittig-Hornerovy reakce pro přípravu PPV. Přes vyšší molekulové hmotnosti získané touto modifikací však stereoselektivita reakce zůstává nedostatečná pro získání konfiguračně čistých trans PPV systémů. [26],[27]

4.5 Wesslingova polymerace

Tato metoda, implementovaná v roce 1966, využívá prekurzor, ve kterém jsou dva atomy chloru na α,α' -dichlor-p-xylynu (1 na Obr. 13) nahrazeny sulfoniovými skupinami tak, aby se získala sloučenina (2 na Obr. 13). Bazicky katalyzovaná polymerace sloučeniny vede k poly-p-xylenovému prekurzoru se sulfoniovými skupinami (3 na Obr. 13), který je rozpustný ve vodě a alkoholech. Zahřívání vede k eliminaci HCl za vzniku PPV. Je však důležité zdůraznit, že navzdory dobrým výtěžkům této reakce může produkce HCl v procesu poškodit substráty (např. ITO) během in situ polymerace pro zařízení, jako jsou OLED displeje, tedy vyžadující složitější konstrukci pro výrobu zařízení. [26],[29]



Obr. 13 Wesslingova polymerizace [26]

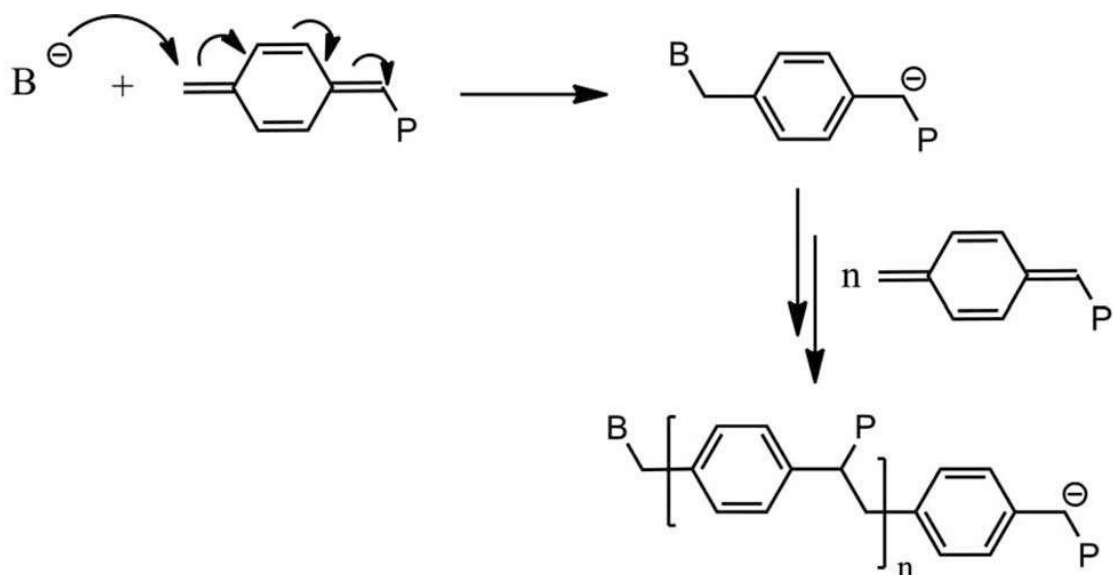
4.6 Sulfonylová aniontová syntéza

U většiny z výše zmíněných prekurzorových syntéz je pozorován mechanismus volných samoiniciovaných radikálů, který má malou nebo žádnou kontrolu, aby mohla být dosažena žádaná molekulová hmotnost, koncové skupiny nebo požadovaná disperzita. Přesně definované blokové nebo roubované kopolymery mohou být syntetizovány pouze, pokud je dosaženo kontroly vzniku koncových skupin a molekulové hmotnosti. [28]

Existuje mnoho různých prekurzorových syntéz, včetně výše zmíněných nejdůležitějších zástupců, jako jsou Gilchova, Wittigova, Wesslingova syntéza, přičemž jednotlivé cesty se liší pouze v substituentech použitých ke stabilizaci premonomeru a v polymerním prekurzoru. Jako vedlejší reakce často dochází také k polymeraci aniontové, která však vede pouze k nízkomolekulárním materiálům ve srovnání s výrobkem z radikálové polymerace. Již před několika lety se ukázalo, že aniontovou polymeraci lze potlačit v protickém prostředí (což utlumí šíření aktivního řetězce) a radikálová polymerace by mohla být zastavena přidáním lapače radikálů, jako je například TEMPO. [21],[28]

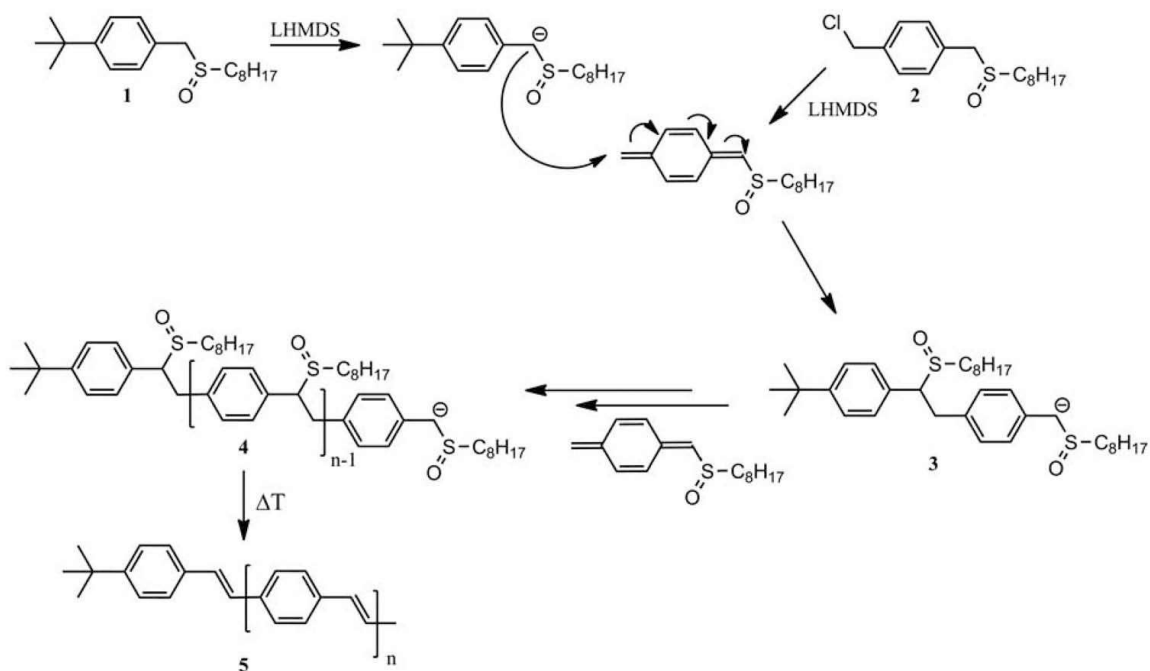
Relativně nedávno byly publikovány případy, při kterých lze dosáhnout rozumných výtěžků a žádané molekulové hmotnosti selektivní aniontovou polymerací. K dosažení

tohoto cíle, se provádí polymerace cestou sulfinylového prekurzoru v tetrahydrofuranu (THF) (spíše než v alkoholu, který je jinak často používaným rozpouštědlem) za použití objemné molekuly LHMDS (bis(trimetylsilyl)amidu lithného) jako báze (B na Obr. 14). [28]



Obr. 14 Obecné reakční schéma pro aniontovou polymeraci p-chinodimetanových systémů [26]

Jedna z výhod aniontové polymerace oproti radikálovým procesům je dobrá kontrola nad velikostí molekulové hmotnosti i její distribucí, stejně jako vysoká přesnost konce řetězce, která je typická u polymerů vyrobených aniontovou polymerací. Aby bylo možné dosáhnout těchto výsledků také při polymeraci chinodimetanu, je potřeba použít specializované iniciátory tak, aby se vyladila funkčnost a počet rostoucích řetězců. Jde o to, aby měl iniciátor podobnou strukturu jako rostoucí konec řetězce. Konkrétně se může jednat o 1-terc-butyl-4[(n-oktylsulfinyl)metyl]benzen (1 na Obr. 15), který se zdá být dobrou volbou ke splnění těchto kritérií. [28]



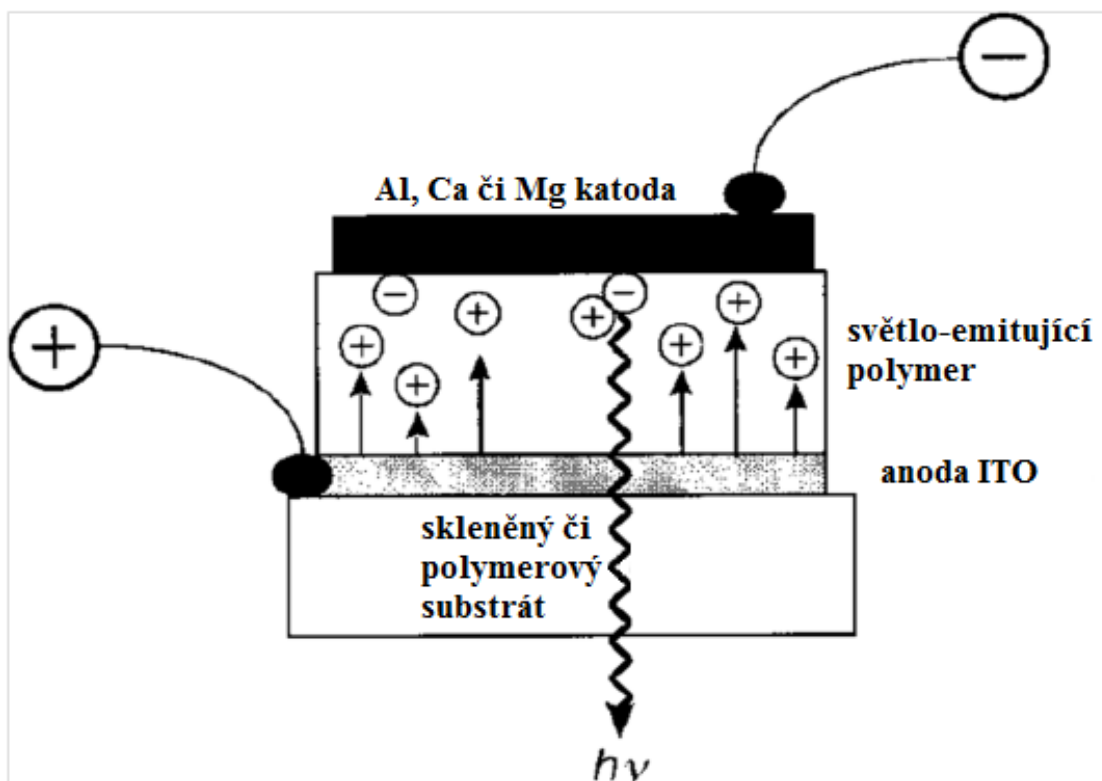
Obr. 15 Aniontová polymerace čistého PPV za pomoci iniciátoru. [26]

5 APLIKACE PPV A JEHO DERIVÁTŮ A KOPOLYMERŮ

Obvykle jsou polymery spojovány s izolačními vlastnostmi a nacházejí užití zejména u obalů a izolací vodičů. Nicméně objev vodivých polymerů značně rozšířil jejich aplikační potenciál. [4]

5.1 Elektroluminiscenční zařízení

Jedna z nejvýznamnějších vlastností PPV je již výše několikrát zmíněná elektroluminiscence. V roce 1989 byla poprvé skupinou z Cambridge vyvinuta LED na bázi vodivého polymeru, která zahrnovala využití PPV jako emitujícího materiálu. [11] Ve srovnání s konvenčními zobrazovacími technologiemi založenými na katodové trubici a displeji z tekutých krystalů, zobrazovací jednotky na bázi PPV mají několik výhod, jako např. snadná zpracovatelnost i na velkých plochách a zakřivených površích a dobré mechanické vlastnosti. Kupříkladu pevnost v tahu dluženého řetězce PPV je srovnatelná s aramidovými vlákny. [30]

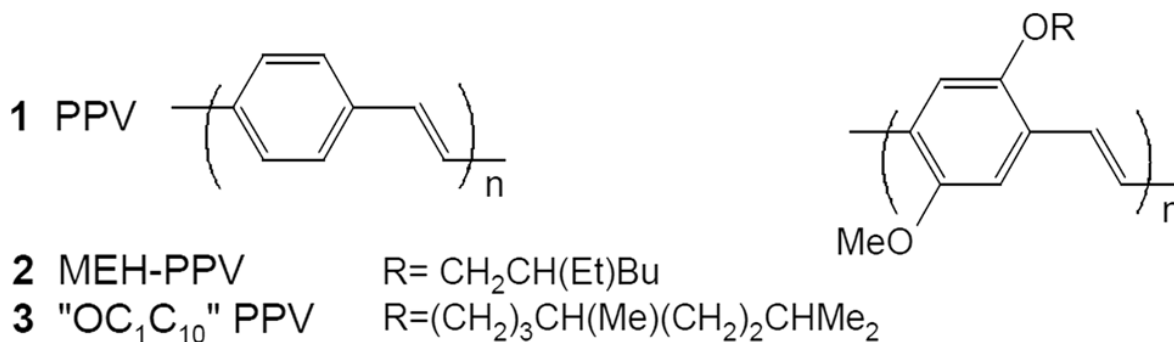


Obr. 16 Zobecněné schematické znázornění typické pro jednovrstvé elektroluminiscenční zařízení [15]

Bylo zjištěno, že luminiscenční vlastnosti PPV závisí na způsobu syntézy a i přestože je netavitelný a nerozpustný, byly nalezeny způsoby výroby z roztoku, které jsou vhodné k výrobě tenkých a průhledných filmů. Při výrobě je doporučeno využít vodíkovou či dusíkovou atmosféru, jelikož stopy kyslíku při syntéze snižují kvantovou účinnost luminiscence. [15]

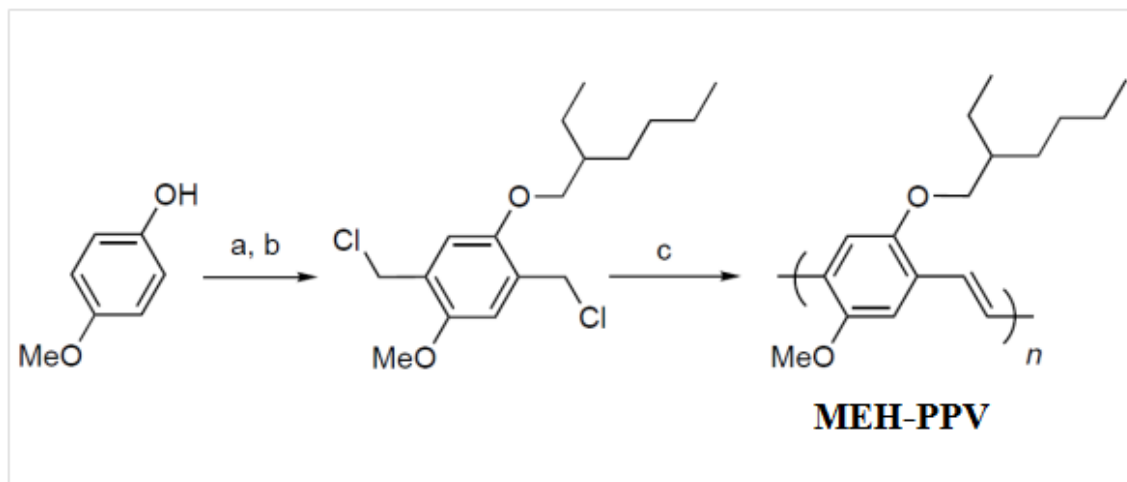
Správná volba a kombinace materiálu pro elektrody je nejdůležitějším bodem pro světelný výkon PPV LED zařízení. Obecně se jednovrstvá zařízení připravují z roztoku litím tenké vrstvy polymeru na sklo povlakované ITO, viz Obr. 16. Následuje vakuové nanášení kovů, sloužících jako katoda (např. Ca). Nicméně kvůli citlivosti Ca na vlhkost, se kombinace ITO/PPV/Ca pro komerční účely příliš nepoužívají. Zařízení na bázi Al zase mají nízkou účinnost z důvodu nízké injekce elektronů. Pro zlepšení účinnosti se aplikuje mezi PPV a Al vrstva oxidu hlinitého. [4],[15]

Kopolymery PPV získaly obrovskou pozornost díky schopnosti ladění barevného spektra a vylepšené účinnosti luminiscence. Kopolymerace bis(halogenmetyl) monomerů vede ke dvěma dobře známým derivátům PPV, jmenovitě MEH-PPV poly(2-metoxy-5-(2'-etylhexyloxy)-p-fenylenvinylen) a OC₁C₁₀-PPV poly(2-(3',7'-dimetylokytyloxy)-5-metoxy-1,4-fenylenvinylen). [4]



Obr. 17 Chemické struktury PPV (1) a jeho derivátů MEH-PPV (2) a OC₁C₁₀-PPV (3). [31]

Existuje jasná korelace mezi velikostí postranního řetězce a šířkou emisního spektra, která se zmenšuje s rostoucí délkou řetězce. Tyto výsledky lze vysvětlit tím, že významné interakce π - π mohou probíhat relativně volně z důvodu blízkosti řetězců PPV. Naproti tomu v případě polymeru nesoucího relativně objemné postranní řetězce jsou meziretězčové interakce značně omezeny. [20] Dlouhé postranní řetězce pomáhají hlavním řetězcům PPV udržet se dál od sebe navzájem, vyhýbat se zhášení a tedy zlepšují kvantovou účinnost světelných zařízení. [4],[15]



Obr. 18 Schéma přípravy MEH-PPV [15]

Na Obr. 18 je znázorněno schéma syntézy nejvíce zkoumaného dialkoxy-PPV, MEH-PPV, kde a) 3-(bromometyl)heptan, KOH, etanol, b) formaldehyd, konc. HCl, 1,4-dioxan a c) terc-butoxid draselný, tetrahydrofuran. Elektroluminiscenční vlastnosti materiálů lze vyladit změnou úrovně energie HOMO a LUMO, což zase ovlivňuje šířku zakázaného pásma mezi HOMO a LUMO. Tyto základní dlouhé a solubilizující postranní řetězce dialkoxy-PPV, který je již možné rozpustit v různých rozpouštědlech, způsobují červeno-oranžový posun emisního signálu ve fotoluminiscenci ve srovnání s čistým PPV. [4],[15]

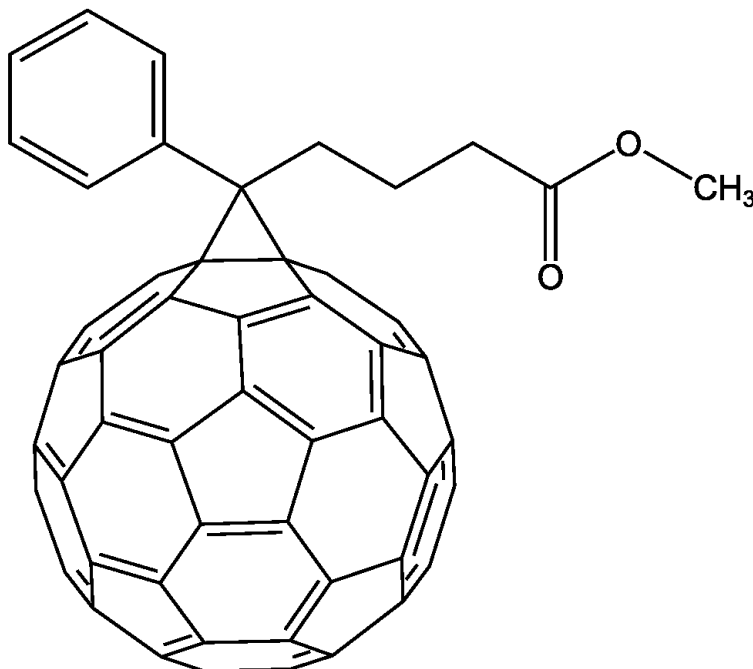
5.2 Solární články

Vzhledem ke svým vlastnostem se nabízí uplatnění PPV v součástech solárních článků. Nejvýhodnější se jeví použití derivátů PVV, na něž se v současnosti soustřeďuje výzkum pro aplikaci ve fotovoltaice. Čistý PPV je nerozpustný a netavitelný, a proto také obtížně zpracovatelný. První pokusy o použití tradiční Wittigovou syntézou vedly pouze k nerozpustnému PPV s velmi nízkou molární hmotností. [32]

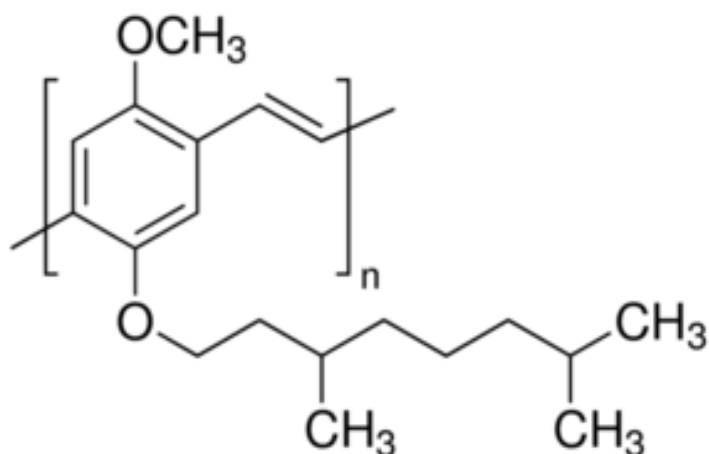
Teprve syntéza vysoce kvalitní PPV fólie s vysokou molekulovou hmotností vyvinuta Wesslingem vedla k přípravě široké škály dalších derivátů PPV. K syntéze řady derivátů PPV vedly různě modifikované Wesslingovy postupy používající opouštěcí skupiny na bázi síry, např jako sulfynyl, sulfonyl a xanthát. Dosud nejpoužívanější metoda pro přípravu derivátů PPV je Gilchova syntéza. [32]

Organické solární články na bázi polymerů mají oproti běžným solárním článkům několik výhod z hlediska nákladové efektivity, snadné zpracovatelnosti a dobrých mechanických vlastností.

Kupříkladu bylo pozorováno, že solární články založené na metylesteru kyseliny fenyl-C61-máselné (PCBM) (Obr. 19) a poly[2-metoxy-5-(3,7-dimetyloktyloxy)-1,4-fenylvinylen] (MDMO:PPV) (Obr. 20) prokázaly vysokou účinnost. [4]



Obr. 19 PCBM - metylester kyseliny fenyl-C61-máselné [33]

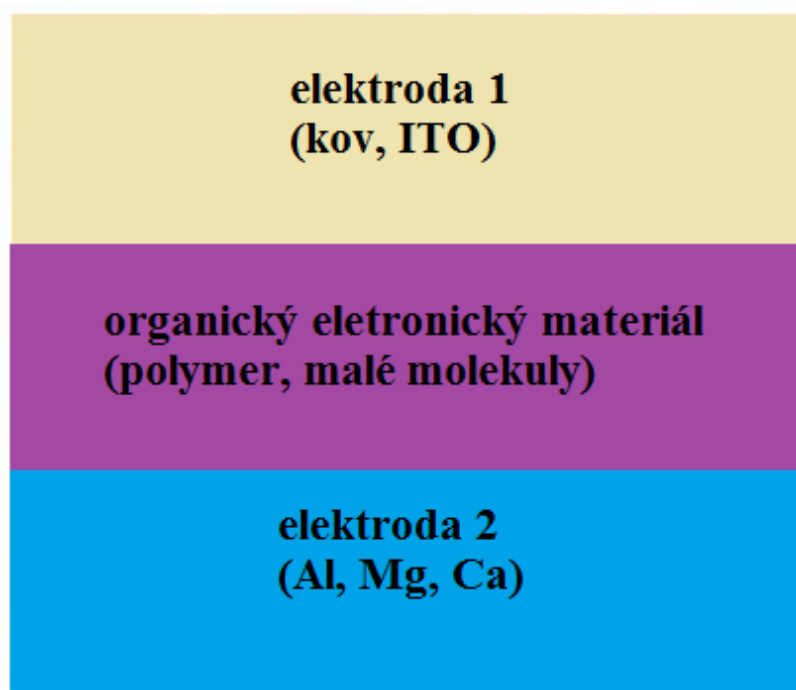


Obr. 20 MDMO-PPV [34]

Na základě různých studií, po roce 2000 účinnost přesáhla 1 %, začala rychle růst a do roku 2013 dosáhla 12 %. V dnešní době je hustota fotoproudu produkovaného slunečním zářením v organických solárních člancích srovnatelná s hodnotami anorganických solárních článků. [5]

5.2.1 Jednovrstvý organický fotovoltaický článek

Jednovrstvé organické fotovoltaické články jsou nejjednodušší formou. Tyto články jsou vyrobeny vložením vrstvy organických elektronických materiálů mezi dva kovové vodiče, typicky se jedná o vrstvu ITO s vysokou výstupní prací a vrstvu kovu s nízkou výstupní prací, jako je Al, Mg či Ca. Základní struktura takové buňky je znázorněna na Obr. 21.



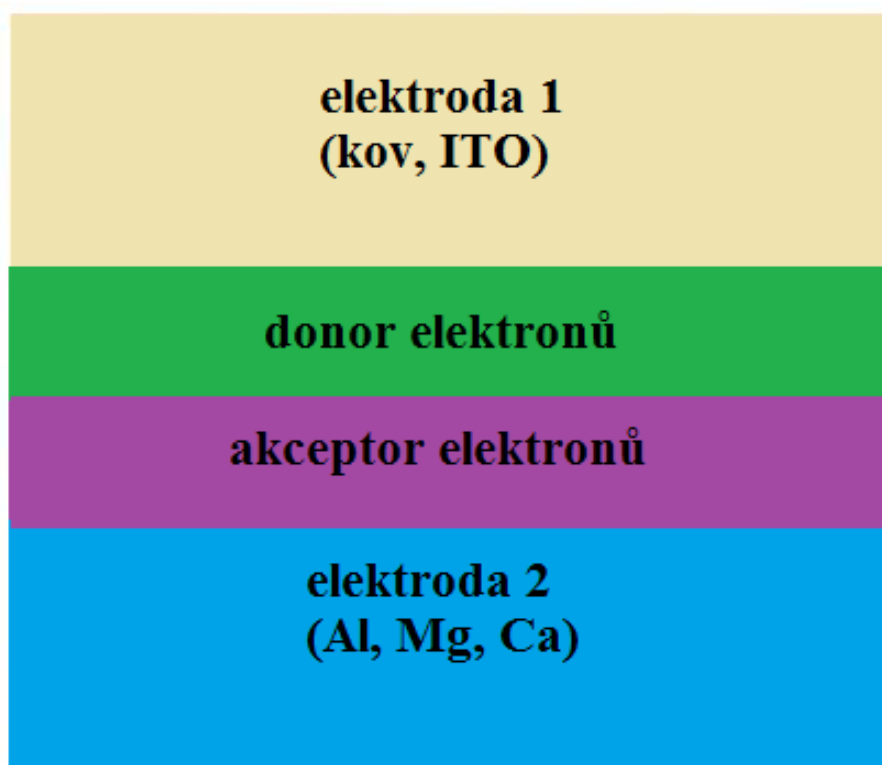
Obr. 21 Schematické rozložení jednovrstvého organického solárního článku [35]

Jednovrstvé organické solární články nefungují příliš dobře. Mají nízkou kvantovou účinnost (<1 %) a nízkou účinnost přeměny energie (<0,1 %). Hlavním problémem u nich je, že elektrické pole vyplývající z rozdílu mezi dvěma vodivými elektrodami je zřídka dostatečné k rozdělení excitonů. Elektrony se často rekombinují s děrami, aniž by dosáhly elektrody. ITO/PPV/Al článek vykázal otevřené napětí 1 V a účinnost přeměny energie 0,1 % při osvětlení bílým světlem. [36],[37],[38]

5.2.2 Vícevrstvý organický fotovoltaický článek

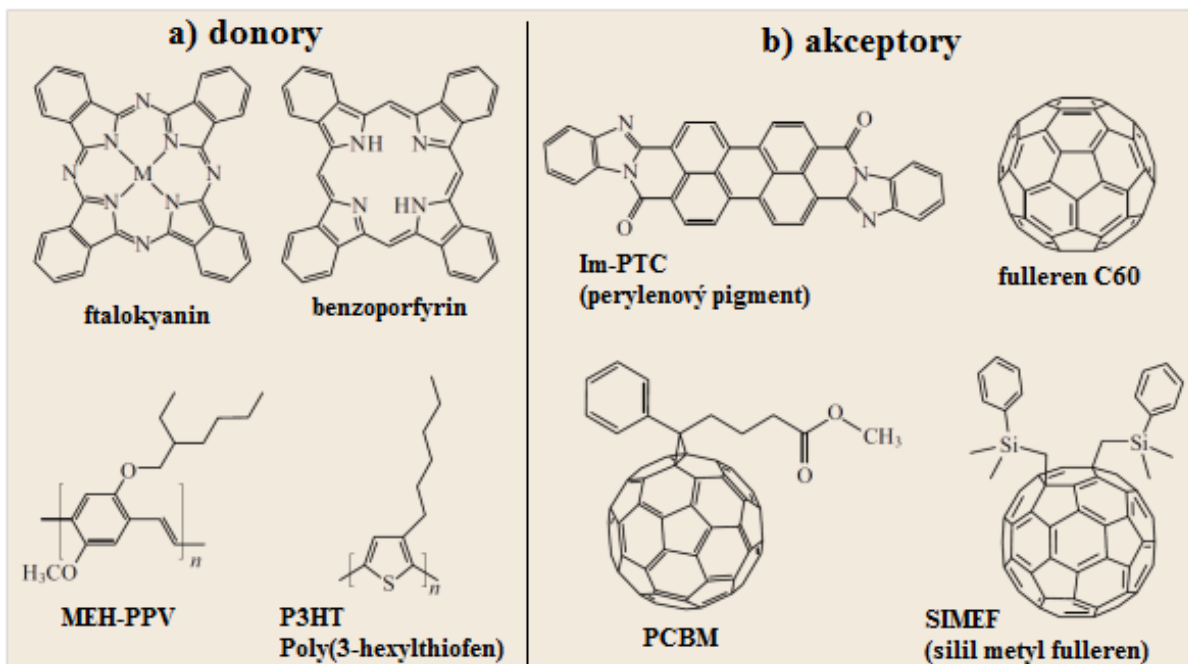
Dvouvrstvé články obsahují dvě vrstvy mezi vodivými elektrodami (Obr. 22). Obě vrstvy mají rozdílnou elektronovou afinitu a ionizační energii, proto na rozhraní mezi dvěma vrstvami vznikají elektrostatické síly. Světlo musí vytvořit excitony v této malé nabitě oblasti pro účinnou separaci a sběr náboje.

Materiály jsou voleny tak, aby byly rozdíly dostatečně velké, aby tato lokální elektrická pole byla silná, což štěpí excitony mnohem účinněji než jednovrstvé fotovoltaické články. Vrstva s vyšší elektronovou afinitou a ionizačním potenciálem je akceptor elektronu a druhá vrstva je donor elektronu. Tato struktura se také nazývá planární heteropřechod (heterojunction) donor-akceptor.[36],[37],[38]



Obr. 22 Schematické rozložení dvouvrstvého organického solárního článku [39]

V roce 1992 byla připravena buňka planárního polymerního heteropřechodu [40] složená z C60 a MEH-PPV, která byla následována v roce 1995 buňkou s objemovým heteropřechodem [41] (BHJ, bulk heterojunction). Typická kombinace donorů a akceptorů pro malé molekulární systémy a polymerní systémy jsou znázorněny na Obr. 23.



Obr. 23 Chemické struktury typických organických polovodičů působících jako a) donory a b) akceptory [5]

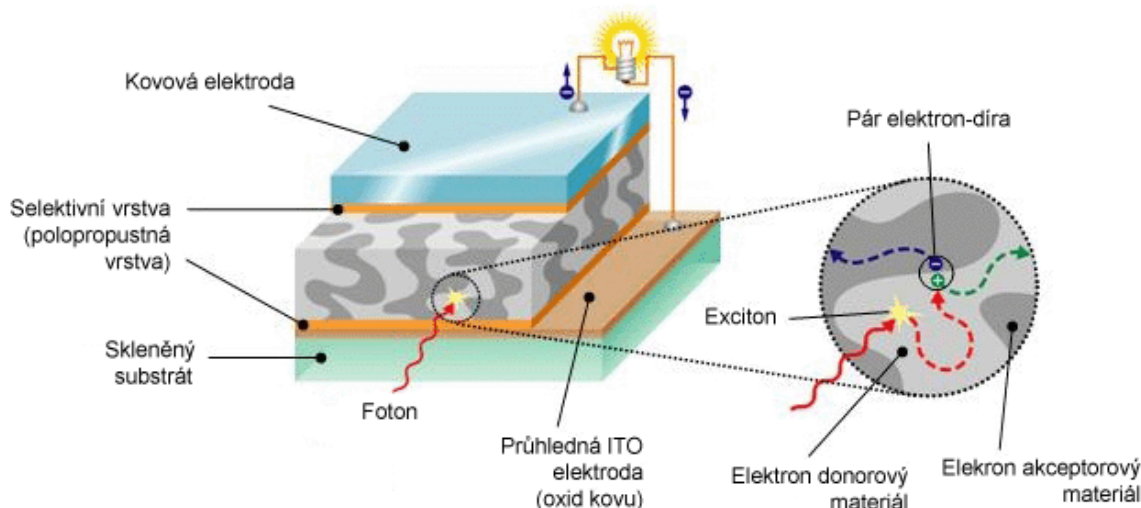
C60 má vysokou elektronovou afinitu, díky čemuž je dobrým akceptorem. C60/MEH-PPV dvouvrstvý článek má relativně vysoký faktor plnění 0,48 a účinnost přeměny energie 0,04 % při monochromatickém osvětlení.[33]

Difúzní délka excitonů v organických elektronických materiálech je typicky řádově 10 nm. Aby většina excitonů difundovala na rozhraní vrstev a rozdělila se na nosiče, měla by být tloušťka vrstvy ve stejném rozsahu jako délka difuze. Polymerní vrstva však obvykle potřebuje tloušťku alespoň 100 nm, aby absorbovala dostatek světla. Při tak velké tloušťce se na rozhraní heteropřechodů může dostat jen malá část excitonů, což způsobuje nízkou účinnost. [42]

5.2.3 Objemový heteropřechod (Bulk heterojunction-BHJ)

Objemové heteropřechody mají absorpční vrstvu sestávající ze směsi donorových a akceptorových materiálů v nanoměřítku. Velikosti domén této směsi jsou v řádu nanometrů, což umožňuje, aby excitony s krátkou životností dosáhly rozhraní a disociovaly se díky velké donor-akceptorové mezifázové oblasti. [43] Efektivní BHJ však potřebují udržovat dostatečně velké velikosti domén, aby vytvořily perkolační síť, která umožňuje donorovým materiálům dosáhnout elektrody transportující díry a akceptorovým materiálům dosáhnout elektrody transportující elektrony.

Bez této perkolační sítě by mohly být náboje zachyceny v donorové nebo akceptorové doméně a podléhat rekombinaci. BJJ mají výhodu oproti vrstveným fotoaktivním strukturám, protože mohou být vyrobeny dostatečně tlusté pro efektivní absorpci fotonů bez obtížného zpracování spojeného s orientací vrstvené struktury při zachování podobné úrovně výkonu. [37],[38]



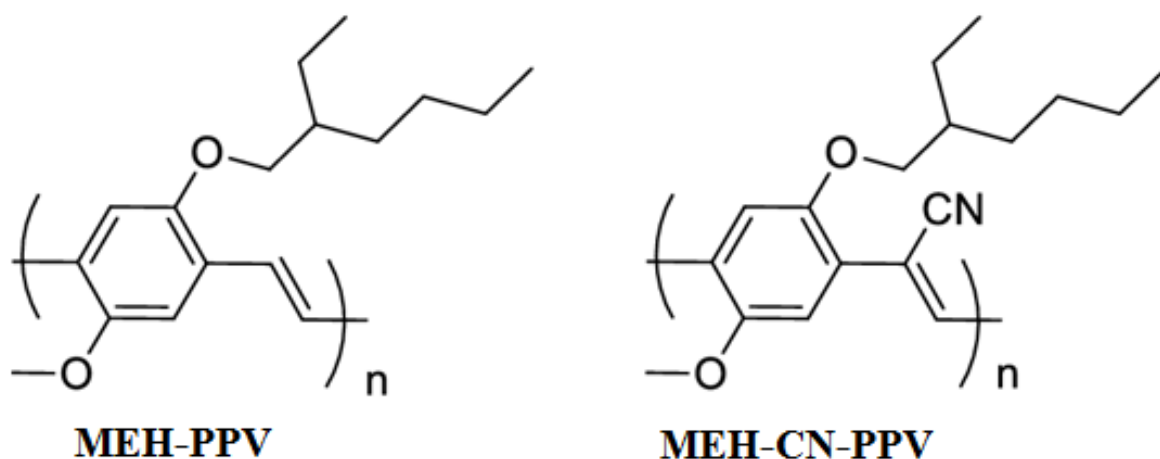
Obr. 24 Schéma solárního článku s objemovým heteropřechodem. [44]

Fullereny, jako je C60 a jeho deriváty, se používají jako materiály akceptoru elektronů u fotovoltaických článků s BJJ. Článek se směsí MEH-PPV a metanofunkcionalizovaným derivátem C60 jako heteropřechodem, ITO a Ca jako elektrodami vykázal při monochromatickém osvětlení účinnost 29 % a účinnost přeměny energie 2,9 %. [41]

Směsi polymer/polymer se také používají v disperzních heteropřechodových fotovoltaických článcích. Směs CN-PPV a MEH-PPV s Al a ITO jako elektrodami poskytla maximální účinnost přeměny monochromatického výkonu 1 % a faktor plnění 0,38. [45] Struktura MEH-PVV a MEH-CN-PPV je na Obr. 25. Nicméně MDMO-PPV je nejrozšířenějším derivátem PPV a slouží jako donor v kombinaci s C60 akceptorem v organických fotovoltaických článcích BJJ. Kromě zavedení funkčních skupin na fenylenový kruh lze upravit hladiny molekulární orbitální energie PPV také začleněním substituentů do vinylenových dvojných vazeb. Deriváty CN-PPV obsahující kyano skupinu na každé dvojně vazbě jsou snadno syntetizovatelné. Ve srovnání s MEH-PPV náhrada vinylenové vazby s kyanovinylenovými vazbami v MEH-CN-PPV snižuje úroveň LUMO i HOMO o přibližně 0,5 eV, se slabým vlivem na velikost zakázaného pásu.

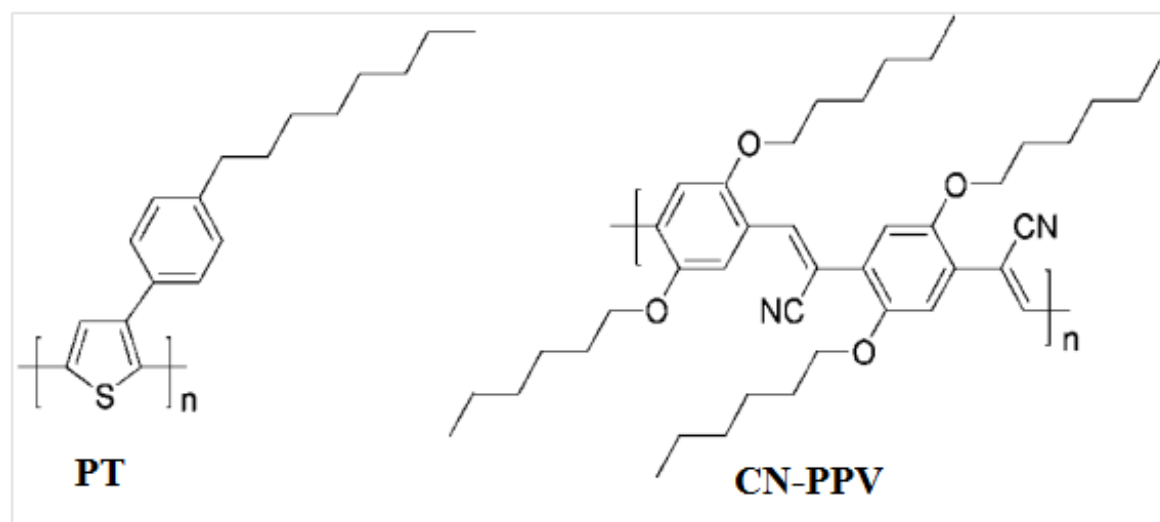
Je třeba také poznamenat, že s dalšími kyano skupinami na dvojitých vazbách, se může páteří hlavní řetězec zkroutit v důsledku sterických překážek. [32]

Navíc CN-PPV vykazuje vysokou elektronovou afinitu a přenos elektronů díky přitahování elektronů postranní kyano skupinou a nízkou položenou hladinou LUMO, a tak je vhodný jako akceptor elektronů ve fotovoltaických zařízeních buď ve dvojrůžně nebo v BHJ konfiguraci. [32]



Obr. 25 Struktura MEH-PPV a MEH-CN-PPV [46]

Například ve dvouvrstevném zařízení zkonstruovaném procesem laminace a následným tepelným žiháním sestávajícím z derivátu CN-PPV 2,5-bis(hexyloxy) jako vrstvy donorové a derivátu polythiofenu PT (viz Obr. 26) jako vrstva akceptoru, bylo dosaženo celkové účinnosti 1,9 %. [32]



Obr. 26 Struktura derivátu polythiofenu a derivátu CN-PPV 2,5-bis(hexyloxy) [32]

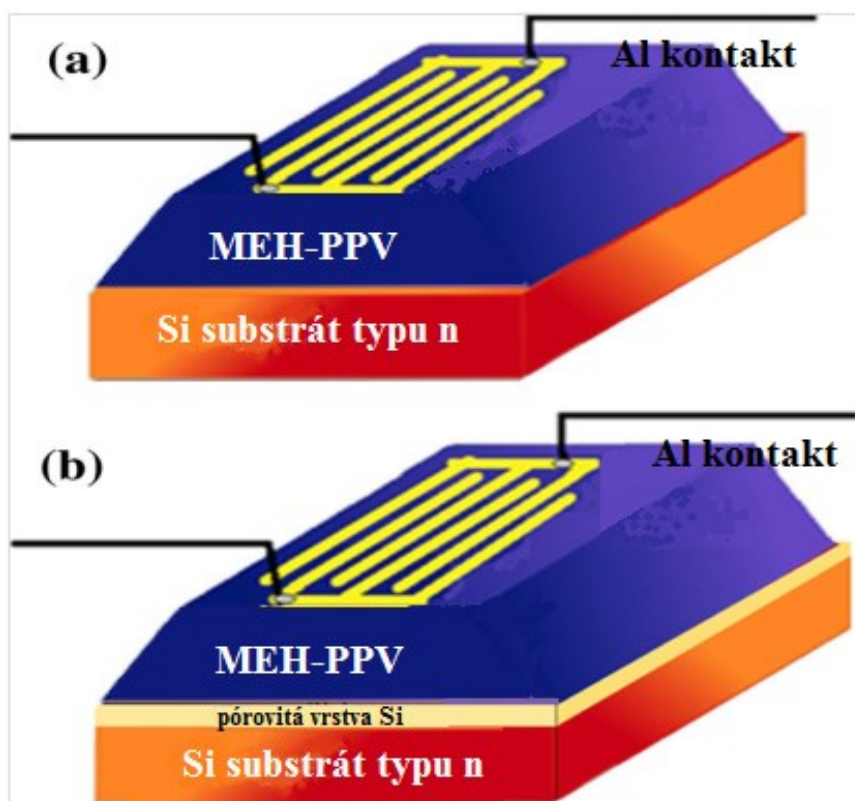
Alternativně byl MEH-PPV také smíchán s CN-PPV 2,5-bis(hexyloxy) v jednovrstvém zařízení jako donor-akceptorový pár, kde vykazoval mnohem lepší fotovoltaický výkon ve srovnání s podobnými zařízeními s jednotlivými složkami MEH-PPV nebo CN-PPV 2,5-bis(hexyloxy) zvlášť.

Je také pozoruhodné, že deriváty CN-PPV se zvýšeným oxidačním potenciálem jako derivát 2,5-bis(hexyloxy) na Obr. 26 také zlepšují stabilitu PPV proti fotooxidaci singletovým kyslíkem. [32]

5.3 Senzory

5.3.1 Senzor oxidu dusičitého

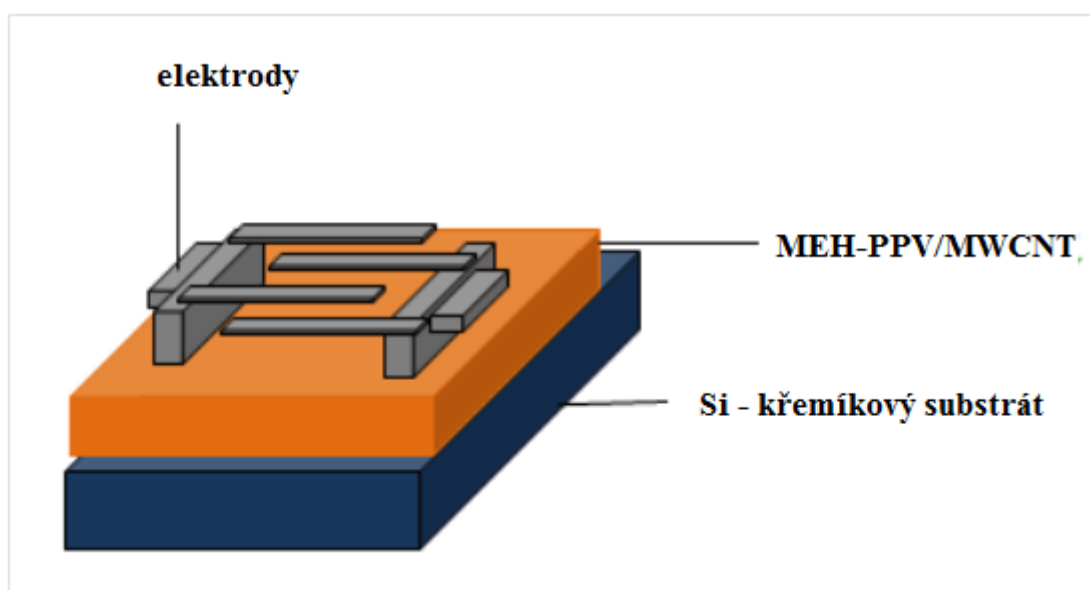
PPV byl také zkoumán jako senzor pro NO₂ a prokázal velmi slibné hodnoty citlivosti při jeho detekci. Výsledky výzkumu ukázaly, že film MEH-PPV, díky své vysoké vodivosti, nanesený metodou rotačního nanášení (spin-coatingu) na porézní křemík (MEH-PPV/PS) prokázal vyšší citlivost ve srovnání s MEH-PPV filmem naneseným na křemíkový substrát typu n (MEH-PPV/Si). Zařízení obsahující MEH-PPV na silikonovém substrátu ukázaly 16% citlivost při pokojové teplotě, která se zvýšila na 74 % při teplotě 200 °C. [4],[47]



Obr. 27 Struktura (a) MEH-PPV/Si zařízení a (b) MEHPPV/PS zařízení. [47]

5.3.2 Sulfanový senzor

Slibně se jeví také směs s uhlíkovými nanotrubicemi MEH-PPV/MWCNT (multi wall carbon nanotube, vícevrstevné uhlíkové nanotrubice) připravená v roztoku. Tuto směs je možné použít pro výrobu detekčních senzorů plynů (Obr. 28), konkrétně senzor H₂S (sulfan, sirovodík). Bylo zjištěno, že citlivost senzorů na bázi čistého MEH-PPV byla pouze 7,8 % a po přidání CNT (carbon nanotube, uhlíkové nanotrubice) se zvýšila o 104,45 %. Mechanismus snímání plynu nanokompozitními filmy lze přičíst adsorpci molekul plynu na povrchu filmů. Molekuly plynu interagují s π elektronovou sítí polymeru, ve kterém jsou zakořeněné nanočástice, což vede k zachycení elektronů, v závislosti na povaze redukce plynných molekul. Následně dojde ke snížení elektrického odporu a detekci na elektrodě. [4][48]

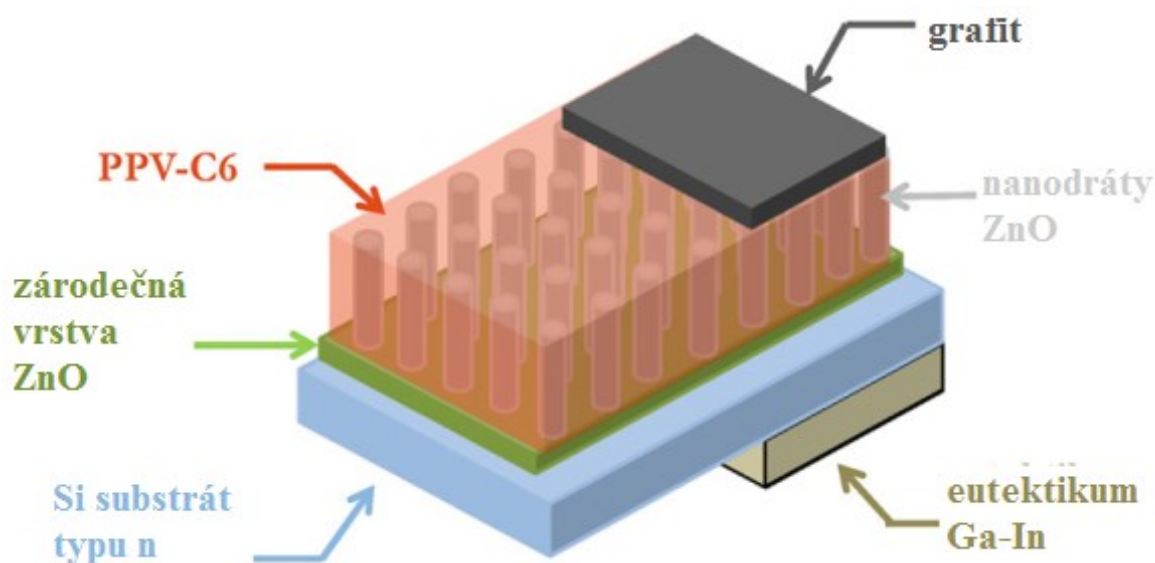


Obr. 28 Struktura plynového senzoru [48]

5.3.3 Senzor ultrafialového záření

Jemmelí a kol. zkoumal využití PPV v senzorech ultrafialového UV záření. [4] Jedná se o levnou, snadno vyrobiteľnou elektrodu založenou na derivátu PPV, naneseném rotačním litím na hydrotermálně syntetizované vertikálně zarovnané ZnO nanodráty. Nanodráty oxidu zinečnatého (ZnO NR, ZnO nanorods) byly hydrotermálně syntetizovány na zárodečné vrstvě (tzv. seed layer), sestávající z rotačně litých nanočástic ZnO. PPV-C6

(2,5-dihexyl PPV) byl rozpuštěn v chloroformu a roztok byl potažen rotačním povlakováním na vrstvu ZnO-NRs/ZnO-zárodečnou vrstvu/Si substrát, a poté žhán při 80 °C po dobu 30 minut. Pro zajištění elektrického kontaktu byla svrchní elektroda na vrstvě ZnO-NRs/polymer připravena kapkovým litím roztoku koloidního grafitu na vrchní části organické vrstvy. Spodní kontakt byl vytvořen aplikací kapalné slitiny galia a india, tzv. eutektickou pastou (EGa-In) na zadní stranu na křemíkový (Si) substrát typu n (Obr. 29). [49]



Obr. 29 Struktura zařízení EGa-In/Si/ZnO NRs/PPV-C6/grafit [49]

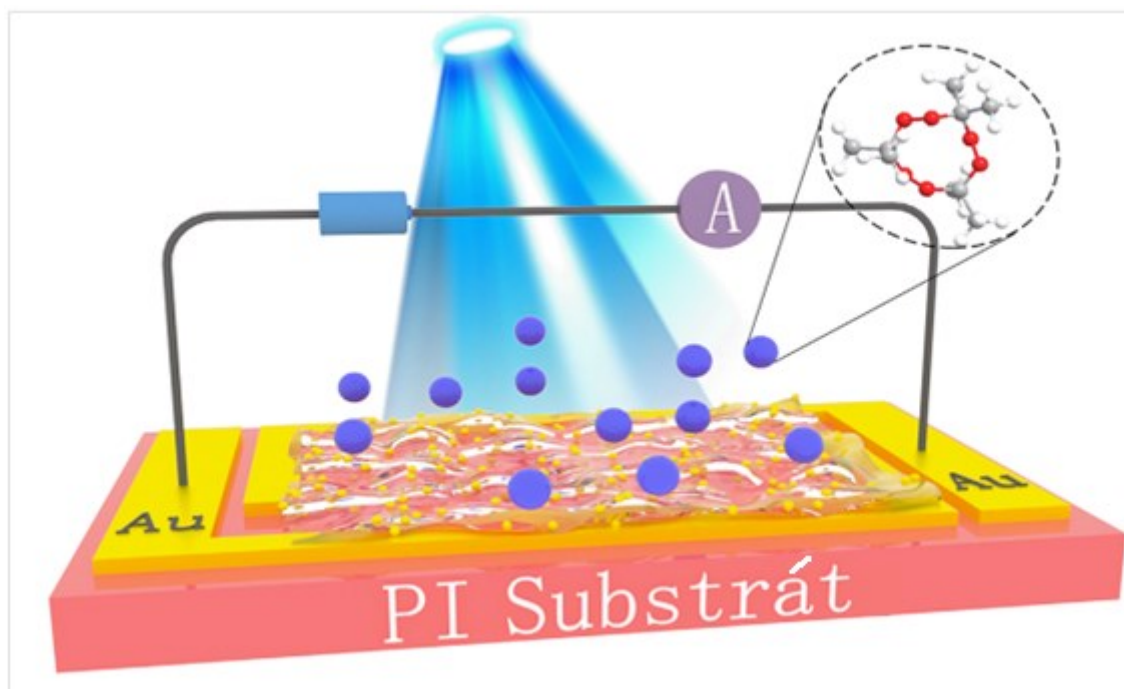
Bylo zřetelně pozorováno, že kombinace ZnO NRs a polymeru seskupených v heteropřechodové struktuře znatelně zlepšila výkon zařízení. Zajímavé fotoelektrické vlastnosti tohoto UV fotodetektoru naznačují, že architektura zařízení může být použita pro návrh a výrobu mnohem výkonnějších senzorů UV záření. [49]

5.3.4 Bezkontaktní detekce TATP

Triaceton triperoxid (TATP) je jednou z typických výbušnin pro improvizované výbušniny a široce využívaný teroristy, protože je snadné a velmi levné ji syntetizovat. TATP byl hlavní výbušninou např. při bombových útocích v Paříži v roce 2015. [50] TATP je jednou z nejcitlivějších známých výbušnin, svým výkonem je blízký výkonu TNT. Na rozdíl od většiny běžných výbušných zařízení, ty vyrobené z TAPT neobsahují ani nitroskupiny ani kovové prvky a jeho detekce standardními metodami je poměrně obtížná, dále má celkem nepodezřelý vzhled, připomínající cukr a nemá žádná významná UV/VIS (ultrafialovo-viditelná) ani fluorescenční spektra. [51]

Ačkoli výzkum v oblasti detekce TATP je značně rozsáhlý, běžné metody stále nemohou splnit požadavek na bezkontaktnost a kvalitativní detekci v místě výbuchu.

Právě snímání plynné fáze má výhodu v bezkontaktnosti a v jednoduchosti odběru vzorků a má tedy široké uplatnění v oblasti detekce stopových výbušnin. Senzory pro snímání plynu dokážou identifikovat cílové plyny prostřednictvím interakcí plyn-pevná látka které vedou k elektronickým změnám na senzorech. [50]



Obr. 30 Schematické znázornění senzoru zkonstruovaného z Au NC zesíťovaného PPV na flexibilním PI (polyimidovém) substrátu zachycující molekulu TATP. [50]

Nanočástice zlata mají silnou schopnost nést a dodávat elektrony. V posledních letech přitahují velkou pozornost právě ultra malé nanoklastry ušlechtilých kovů se specifickými strukturami. Jejich jedinečné optické vlastnosti je odlišují od obyčejných nanočástic. Právě nanoklastry zlata (Au NCs) vykazují unikátní a dále upravitelné a laditelné optické vlastnosti. Na Obr. 30 je znázorněn flexibilní Schottkyho senzor vyrobený z derivátu PPV s vinylovou boční skupinou, který byl zesíťován s Au NC. [50]

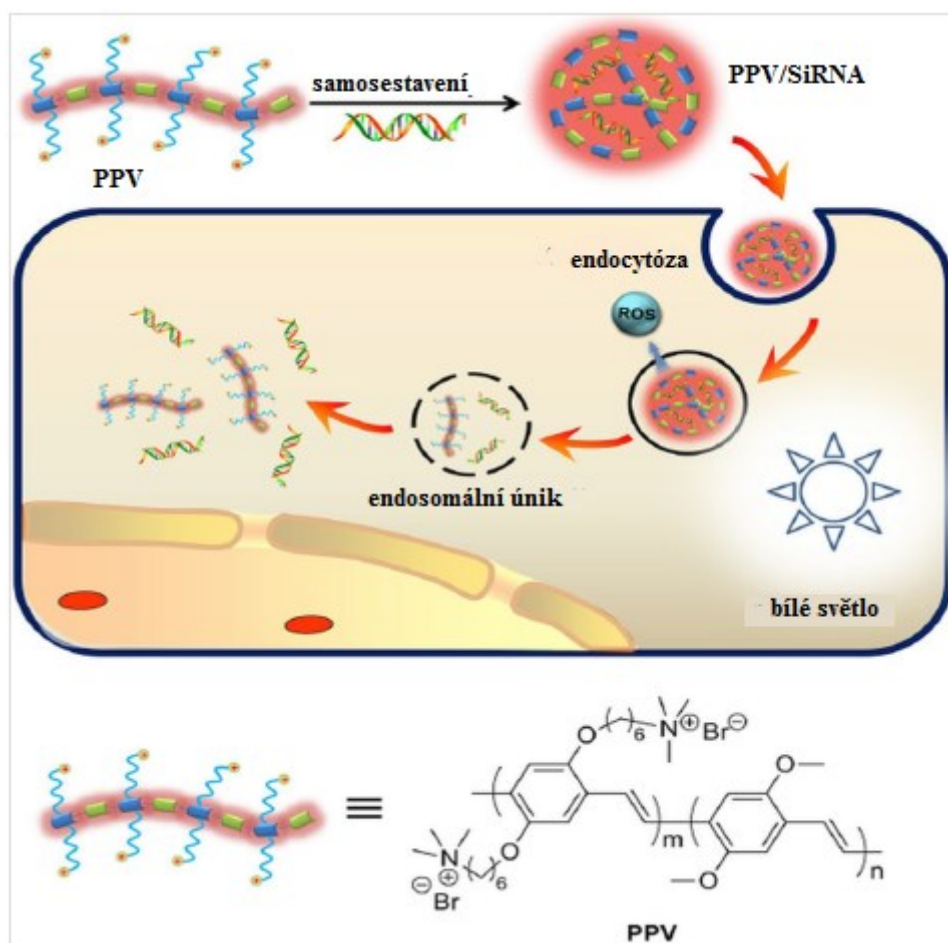
Hromadná excitace spojených Au NC může generovat silné elektromagnetické pole, které účinně odděluje elektronové díry PPV derivátu a zvyšuje intenzitu fotoproudu; tedy logicky také zlepšuje citlivost detekce fotoelektrického senzoru a zkracuje dobu odezvy na molekulu TATP. Když senzor absorbuje již nepatrné množství molekul výbušných par,

důmyslný mikrooptický Schottkyho přechod založený na zlatu a konjugovaném polymeru úspěšně zesílí elektrický signál.

Vytváření těchto jednoduchých vzorových otisků vede k výrobě systému, kdy senzor založený na jediném fotoelektrickém filmu dokáže rozlišit nejen TATP, ale i TNT (2,4,6-trinitrotoluen), DNT (2,4-dinitrotoluen), PNT (p-nitrotoluen), PA (kyselinu pikrovou), RDX (hexogen) a tetryl. [50]

5.4 Biomedicína

Objev PPV syntetizovaného živou polymerační cestou vedl k různým strukturálním rysům, které jsou velmi důležité pro biomedicínské aplikace, zejména biozobrazování. Polymerace metatézí s otevíráním kruhu (ROMP, ring opening metathesis polymerization) pro syntézu PPV vydláždila cestu pro více kontrolované homopolymery nebo blokové kopolymery. [52] PPV, díky svým inherentním fluorescenčním vlastnostem, se může použít jako fluorescenční značka v biomedicínských oborech. [4]

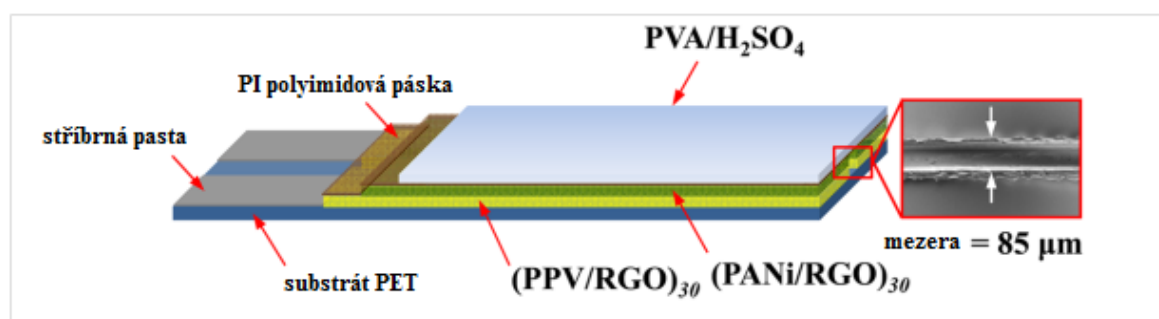


Obr. 31 Schematické znázornění mechanismu bílým světlem zesíleného endosomálního úniku pro dodání vysokého obsahu siRNA. [53]

Navíc se může také využít jako fluorescenční nanonosič pro doručování účinné látky, stejně jako pro zobrazování buněk. Například Li a kol. úspěšně provedl dodávku se zesíleným bílým světlem SiRNA (small interfering RNA, případně short interfering RNA či silencing RNA) využívající PPV ve formě derivátu. Obecný mechanismus tohoto procesu na Obr. 31 zahrnuje samosestavení mezi PPV a SiRNA, následuje dodání do cílené buňky. Funkce bílého světla má usnadňovat endosomální únik SiRNA. Navíc fluorescenční povaha PPV dále umožňuje zobrazení doručení a následné umístění SiRNA v buňce. Vzhledem k multifunkční roli PPV, který plní řadu různých funkcí v buněčném transportu, lze předpokládat jeho nemalý budoucí význam v této oblasti. [4][53]

5.5 Superkondenzátory

PPV lze také použít jako součást superkondenzátorů. Rychlý rozvoj mikroelektromechanických a nanoelektromechanických systémů posunul poptávku po zdrojích energie z konvenčních tenkovrstvých baterií s bočním rozměrem větším než 1 cm na energeticky účinnější mikro nebo dokonce nanoměřítka. Nástup flexibilní elektroniky vytvořil potřebu tenkých vrstev a flexibilních zdrojů energie, které nabízejí vysokou hustotu energie a výkonu, a také možnost být plně integrován do elektronických obvodů. V dnešní době je potřeba, z důvodu prodloužení životnosti, poskytovat bateriím nepřetržité napájení prostřednictvím rychlého nepřetržitého střídání nabíjení a vybíjení. A zde přicházejí na řadu tenké elektrochemické kondenzátory. [54]



Obr. 32 Schematický diagram v rovině flexibilního, plně pevného EC. [54]

Na Obr. 32 je superkondenzátor na bázi poly(etylentereftalát) (PET) substrátu laminovaný dvěma vrstvami ultratenkých vícevrstevých filmů složených z polyanilinu (PANi)/redukované dvojvrstvy oxidu grafenu (RGO) a poly(pfenylenvinylenu)(PPV)/RGO

dvojvrstvy, použitím techniky nanášení vrstvy po vrstvě, v plně pevném stavu flexibilní v rovině [54]

ZÁVĚR

Tato práce představuje literární rešerši o vodivém polymeru PPV včetně jeho neznámějších derivátů. Počínaje obecnou charakteristikou vodivých polymerů a objevem jeho mimořádných luminiscenčních vlastností, přes teorii funkce organických světelných diod, jeho nejrozšířenějších syntéz, neznámějších derivátů a konče (zdaleka neúplným) výčtem různých aplikací v moderním světě. Jeho jedinečné vlastnosti vycházejí ze střídajících se konjugovaných vazeb v hlavním řetězci, čímž umožňuje kvalitní vedení excitovaných nosičů náboje a v kombinaci s vlastnostmi polymeru, jako jsou mechanické vlastnosti, rozmanitost výroby a schopnost propojení s jinými systémy cestou směsí, kopolymerace a řadou různých druhů nanášení tenkých vrstev. Existuje také řada možností, jak cestou různých bočních funkčních skupin a derivátů modulovat šířku jeho zakázaného pásma a hodnoty HOMO a LUMO, což poskytuje další škálu použití ve světelných, solárních a dalších elektrických zařízeních. Právě výše zmíněná možnost různých syntéz z nepřeberného množství prekurzorů nabízí cesty, jak vyrobit velké množství derivátů „na míru“, právě pro konkrétní aplikace. Aplikace čistého PPV je možné značně rozšířit kombinací s jinými látkami, jako jsou další vodivé polymery, nanotrubičky, nanovlákna, grafen, ale i nepolymerní součásti, jako například nanoklastry ušlechtilých kovů. Velký potenciál má zejména na poli biomedicíny, senzorů a v energetice. V následujících letech se očekává další pokrok ve výzkumu jeho vlastností a aplikací. Je s podivem, že oproti jiným vodivým polymerům, nebylo PPV zatím věnováno více vědeckého prostoru, protože se jedná o látku výjimečných vlastností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LI, Ruyu et al., 2014. Synthesis and properties of poly(p-phenylene vinylene) derivatives with hyperbranched structure and containing a nitro substituent. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. **145**(1), 85-90 [cit. 2022-03-06]. ISSN 0026-9247. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-013-1051-2
- [2] NAVRÁTIL, Jiří, 2010. *Optoelektronické vlastnosti organických polovodičů: Optoelectronic properties of organic semiconductors*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 36 s. [cit. 2022-03-06]. Disertace. VUT, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce MARTIN WEITER.
- [3] HEEGER, Alan J., 2001. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers. *Reviews of Modern Physics* [online]. **73**(3), 681-700 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0034-6861. Dostupné z: doi:10.1103/RevModPhys.73.681
- [4] BANERJEE, Joyita a Kingshuk DUTTA, 2021. A short overview on the synthesis, properties and major applications of poly(p-phenylene vinylene). *Chemical Papers* [online]. **75**(10), 5139-5151 [cit. 2022-03-06]. ISSN 0366-6352. Dostupné z: doi:10.1007/s11696-020-01492-9
- [5] CAPPER, Peter a Safa KASAP, 2017. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 2nd ed. 2017. Imprint: Springer. Springer Handbooks. ISBN 9783319489339.
- [6] *OLED Market Research Report by Product Type: (OLED Display and OLED Lighting), Technology, Panel Size, Application, Vertical, Region (Americas, Asia-Pacific, and Europe, Middle East & Africa) - Global Forecast to 2027 - Cumulative Impact of COVID 19* [online]. [cit. 2022-04-20]. Dostupné z: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5324566>
- [7] JEDLIČKA, Miroslav, 1975. *Fotoelektrický jev*. Praha: SNTL. Populární přednášky o fyzice. ISBN (Brož.).
- [8] LEE, Jiun-Haw et al., 2020. *Introduction to Flat Panel Displays* [online]. Wiley [cit. 2022-04-19]. ISBN 9781119282273. Dostupné z: doi:10.1002/9781119282211
- [9] POPE, M., H. P. KALLMANN a P. MAGNANTE, 1963. Electroluminescence in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics* [online]. **38**(8), 2042-2043 [cit. 2022-04-19]. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1733929

- [10] TANG, C. W. a S. A. VANSLYKE, 1987. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* [online]. **51**(12), 913-915 [cit. 2022-04-19]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.98799
- [11] BURN, P.L. et al., 1990. Erratum: Light-emitting diodes based on conjugated polymers (Nature (1990) 347 (539-541)). *Nature* [online]. **348**(6299), 352 [cit. 2022-02-12]. ISSN 00280836. Dostupné z: doi:10.1038/348352a0
- [12] KENRY a Bin LIU, 2018. Recent Advances in Biodegradable Conducting Polymers and Their Biomedical Applications. *Biomacromolecules* [online]. **19**(6), 1783-1803 [cit. 2022-04-21]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/acs.biomac.8b00275
- [13] KENRY a Bin LIU, 2018. Conductive Polymer-Based Functional Structures for Neural Therapeutic Applications. LIU, Bin Liu, ed. *Conjugated Polymers for Biological and Biomedical Applications* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., s. 243-267 [cit. 2022-04-21]. ISBN 9783527342747. Dostupné z: doi:10.1002/9783527342747.ch9
- [14] OLSEN, Bradley D. et al., 2008. Crystalline Structure in Thin Films of DEH-PPV Homopolymer and PPV -b -PI Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecules* [online]. **41**(1), 58-66 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0714971
- [15] KRAFT, A., Grimsdale, A.C. and Holmes, A.B. (1998), Electroluminescent Conjugated Polymers-Seeing Polymers in a New Light. *Angewandte Chemie International Edition*, **37**: s. 402-428 [cit. 2022-04-24]. Dostupné z: doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980302)37:4<402::AID-ANIE402>3.0.CO;2-9
- [16] GRANIER, Thierry et al. Structure investigation of poly(p-phenylene vinylene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. **24**(12), 2793-2804 [cit. 2022-04-24]. ISSN 08876266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.1986.090241214
- [17] Schematic of PPV structure. By Ppvuploader - Own work, CC BY-SA 3.0, Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9996938>
- [18] VASCHETTO, Mariana E., Andrew P. MONKMAN a Michael SPRINGBORG, 1999. First-principles studies of some conducting polymers: PPP, PPy, PPV, PPyV, and PANI. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* [online]. **468**(3), 181-191 [cit. 2022-04-24]. ISSN 01661280. Dostupné z: doi:10.1016/S0166-1280(98)00565-X.

- [19] PODEŠVA, J. a Kovářová, J. 2010. Preparation of Macromolecular Antidegradants for Application in Polymers. *Chemické listy*. **104**, 11 (pro. 2010).
- [20] BENZARTI-GHÉDIRA, Maha et al., 2015. Effect of the side-chain size on the optical and electrical properties of confined-PPV derivatives. *Superlattices* [online]. **85**, 469-481 [cit. 2022-04-24]. ISSN 07496036. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2015.05.006
- [21] NIKOLIĆ, Jelena D. et al., 2015. PPV Polymerization through the Gilch Route: Diradical Character of Monomers. *Chemistry – A European Journal* [online]. **21**(52), 19176-19185 [cit. 2022-04-24]. ISSN 0947-6539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201501900
- [22] HONTIS, Lieve et al., 2003. Verification of Radical and Anionic Polymerization Mechanisms in the Sulfinyl and the Gilch Route. *Macromolecules* [online]. 36(9), 3035-3044 [cit. 2022-05-02]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma020992o
- [23] SCHWALM, Thorsten et al., 2009. The Gilch Synthesis of Poly(p -phenylene vinylenes): Mechanistic Knowledge in the Service of Advanced Materials, *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 30(15), 1295-1322 [cit. 2022-05-02]. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.200900104
- [24] COSEMANS, Inge et al., 2011. Discovery of an Anionic Polymerization Mechanism for High Molecular Weight PPV Derivatives via the Sulfinyl Precursor Route. *Macromolecules* [online]. 44(19), 7610-7616 [cit. 2022-05-02]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma201453s
- [25] HEGARTY, Dermot a Michael A. ROBB, 1979. Application of unitary group methods to configuration interaction calculations. *Molecular Physics* [online]. 38(6), 1795-1812 [cit. 2022-05-02]. ISSN 0026-8976. Dostupné z: doi:10.1080/00268977900102871
- [26] CÁRDENAS, Juan C., Cristian OCHOA-PUENTES a Cesar A. SIERRA, 2016. Phenylenevinylene Systems: The Oligomer Approach. YILMAZ, Faris, ed. *Conducting Polymers* [online]. InTech [cit. 2022-05-07]. ISBN 978-953-51-2690-4. Dostupné z: doi:10.5772/63394

- [27] WINKLER, Berthold, Albert W.-H. MAU a Liming DAI. Crown ether substituted phenylenevinylene oligomers: Synthesis and electroluminescent properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2(2), 291-295 [cit. 2022-05-07]. ISSN 14639076. Dostupné z: doi:10.1039/a907547j
- [28] COSEMANS, Inge et al., 2012. Living Polymerization via Anionic Initiation for the Synthesis of Well-Defined PPV Materials. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 33(3), 242-247 [cit. 2022-05-07]. ISSN 10221336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.201100758
- [29] PADMANABAN, G. a S. RAMAKRISHNAN, 2000. Conjugation Length Control in Soluble Poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV): Synthesis, Optical Properties, and Energy Transfer. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 122(10), 2244-2251 [cit. 2022-05-08]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja9932481
- [30] SREERAM, Arvind et al., 2014. Nanomechanical properties of poly(paraphenylene vinylene) determined using quasi-static and dynamic nanoindentation. *Polymer Testing* [online]. 37, 86-93 [cit. 2022-05-08]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2014.04.012
- [31] FRIEND, R. H. et al., 1999. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* [online]. 397(6715), 121-128 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/16393
- [32] CHENG, Yen-Ju, Sheng-Hsiung YANG a Chain-Shu HSU, 2009. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* [online]. 109(11), 5868-5923 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr900182s
- [33] Structure of PCBM, omitting the hidden carbons. Dostupný z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=51368432>
- [34] Unidad de repetición de un monómero de no sustituido. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45268503>
- [35] Schematic layout of an organic solar cell By S.Babar - Own work, CC BY SA 3.0, Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6685318>

- [36] MCGEHEE, Michael D. a Mark A. TOPINKA, 2006. Pictures from the blended zone. *Nature Materials* [online]. **5**(9), 675-676 [cit. 2022-05-10]. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat1723
- [37] NELSON, Jenny, 2002. Organic photovoltaic films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. **6**(1), 87-95 [cit. 2022-05-10]. ISSN 13590286. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-0286(02)00006-2
- [38] ARCHER, Mary D. a R. HILL, 2001. Clean Electricity from Photovoltaics [online]. World Scientific, s. 377-445 [cit. 2022-05-10]. ISBN 978-1-60119-771-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCEP0001E/clean-electricity-from/clean-electricity-from>
- [39] Sketch of multilayer organic photovoltaic cell. By S.Babar - Own work, CC BY-SA 3.0, Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6685320>
- [40] SARICIFTCI, N. S. et al., 1992. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science* [online]. **258**(5087), 1474-1476 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.258.5087.1474
- [41] YU, G. et al., 1995. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* [online]. **270**(5243), 1789-1791 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0036-8075. Dostupné z: doi:10.1126/science.270.5243.1789
- [42] SAJJAD, Muhammad T., Arvydas RUSECKAS a Ifor D.W. SAMUEL, 2020. Enhancing Exciton Diffusion Length Provides New Opportunities for Organic Photovoltaics. *Matter* [online]. **3**(2), 341-354 [cit. 2022-05-10]. ISSN 25902385. Dostupné z: doi:10.1016/j.matt.2020.06.028
- [43] CAO, Weiran a Jiangeng XUE, 2014. Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design. *Energy & Environmental Science* [online]. **7**(7) [cit. 2022-05-11]. ISSN 1754-5692. Dostupné z: doi:10.1039/c4ee00260a
- [44] BHJ (bulk heterojunction) - objemový heteropřechod. Dostupné z: https://automatizace.hw.cz/files/images/image/solar_polymer_struktura.gif4
- [45] HALLS, J. J. M. et al., 1995. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* [online]. **376**(6540), 498-500 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/376498a0

- [46] MAHESH, K., Subramanian KARPAGAM a K. PANDIAN, 2019. How to Design Donor–Acceptor Based Heterocyclic Conjugated Polymers for Applications from Organic Electronics to Sensors. *Topics in Current Chemistry* [online]. **377**(3) [cit. 2022-05-12]. ISSN 2365-0869. Dostupné z: doi:10.1007/s41061-019-0237-4
- [47] ABBAS, Nada K., Isam M. IBRAHIM a Manal A. SALEH, 2018. Characteristics of MEH-PPV/Si and MEH-PPV/PS Heterojunctions as NO₂ Gas Sensors. *Silicon* [online]. **10**(4), 1345-1350 [cit. 2022-05-12]. ISSN 1876-990X. Dostupné z: doi:10.1007/s12633-017-9610-5
- [48] IBRAHIM, I M, A H KHALID a M H A. WAHID, 2018. Enhancement of MEH-PPV: CNT for H₂S gas sensor. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. **1032** [cit. 2022-05-12]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1032/1/012003
- [49] JEMMELI, Dhouha et al., 2018. PPV derivative/ZnO nanorods heterojunction: Fabrication, Characterization and Near-UV light sensor development. *Materials Research Bulletin* [online]. **106**, 28-34 [cit. 2022-05-12]. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/j.materresbull.2018.05.017
- [50] XIE, Guanshun et al., 2020. Uncontactless detection of improvised explosives TATP realized by Au NCs tailored PPV flexible photoelectric Schottky sensor. *Nano Select* [online]. **1**(4), 419-431 [cit. 2022-05-12]. ISSN 2688-4011. Dostupné z: doi:10.1002/nano.202000044
- [51] DUBNIKOVA, Faina et al., 2005. Decomposition of Triacetone Triperoxide Is an Entropic Explosion. *Journal of the American Chemical Society* [online]. **127**(4), 1146-1159 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja0464903
- [52] ZAQUEN, N. et al., 2016. Controlled/living polymerization towards functional poly(p -phenylene vinylene) materials. *Polymer Chemistry* [online]. **7**(7), 1355-1367 [cit. 2022-05-12]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C5PY01987G
- [53] LI, Shengliang et al., 2016. Cationic Poly(p -phenylene vinylene) Materials as a Multifunctional Platform for Light-Enhanced siRNA Delivery. *Chemistry - An Asian Journal* [online]. **11**(19), 2686-2689 [cit. 2022-05-12]. ISSN 18614728. Dostupné z: doi:10.1002/asia.201600447

- [54] WEE, Boon-Hong a Jong-Dal HONG, 2014. Multilayered Poly(p - phenylenevinylene)/Reduced Graphene Oxide Film: An Efficient Organic Current Collector in an All-Plastic Supercapacitor. *Langmuir* [online]. **30**(18), 5267-5275 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0743-7463. Dostupné z: doi:10.1021/la500636m

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PPV	poly(p-fenylenvynilen)
OLED	organické elektroluminiscenční diody; <i>organic light emitting diodes</i>
OFET	tranzistor s efektem pole; <i>organic field-effect transistor</i>
PA	polyacetylen
CPs	vodivé polymery; <i>conductive polymers</i>
Alq3	tris(8-hydroxychinolinato) hliník
ITO	cínem dopovaný oxid inditý; <i>indium-tin oxide</i>
LUMO	nejnižší neobsazený orbital; <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
HOMO	nejvyšší obsazený orbital; <i>highest occupied molecular orbital</i>
LED	elektroluminiscenční dioda; <i>light-emitting diod</i>
TCLC	proud omezený nábojem; <i>trap-charge limited current</i>
SCLC	vodivost omezená na prostorový náboj; <i>space-charge limited conduction</i>
HTL	vrstva transportující díry; <i>hole-transporting layer</i>
EML	emitující vrstva; <i>emitting layer</i>
ETL	vrstva přenášející elektrony; <i>electron-transporting layer</i>
HIL	vrstva pro vstříkování děr; <i>hole-injection layer</i>
HLB	vrstva blokuující díry; <i>hole-blocking layer</i>
EIL	vrstva vstříkování elektronů; <i>electron injection layer</i>
PLED	polymerní světelná dioda; <i>polymer light-emitting diod</i>
PANi	polyanilin
PPy	polypyrrol
PT	polythiofen
PEDOT	poly(3,4 etylenedioxythiofen)
PPP	poly(p-fenylen)
LTMO's	lineárních muffin-tin orbitaly; <i>linear muffin-tin orbitals</i>

TEMPO	lapač radikálů (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
LHMDS	(bis(trimetylsilyl)amid lithný
MEH-PPV	poly(2-metoxy-5-(2'-etylhexyloxy)-p-fenylenvinylen)
OC ₁ C ₁₀ -PPV	poly(2-(3',7'-dimetylokytyloxy)-5-metoxy-1,4-fenylenvinylen)
PCBM	metylester kyseliny fenyl-C61-máselné
MDMO-PPV	poly[2-metoxy-5-(3,7-dimetylokytyloxy))-1,4-fenylenvinylen]
BHJ	objemový heteropřechod ; <i>bulk heterojunction</i>
CN-PPV	kyanoderivát poly(p-fenylenvinylenu)
MWCNT	vícetěnné uhlíkové nanotrubičky; <i>multi wall carbon nanotube</i>
CNT	uhlíkové nanotrubičky; <i>carbon nanotube</i>
ZnO NR	nanodráty oxidu zinečnatého; <i>ZnO nanorods</i>
EGa-In	eutektická pasta slitiny galia a india
TAPT	triaceton triperoxid
TNT	2,4,6-trinitrotoluen
UV/VIS	ultrafialovo-viditelný
Au NCs	nanoklastry zlata; <i>Au nanoclusters</i>
DNT	2,4-dinitrotoluen
PNT	p-nitrotoluen
PA	kyselina pikrová
RDX	hexogen
ROMP	polymerace metatézí s otevíráním kruhu; <i>ring opening metathesis polymerization</i>
SiRNA	small interfering RNA, short interfering RNA či silencing RNA
PET	poly(etylentereftalát)
RGO	redukovaný oxid grafenu

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Schematic energy band structure of an organic light-emitting device (OLED). [5]
- Obr. 2 Two-layer OLED. [8]
- Obr. 3 Backbone and chemical structures of conducting and biodegradable polymers. [12]
- Obr. 4 Chemical structures of common CPs. [11],[12]
- Obr. 5 Schematic of PPV structure. By Ppvuploader - Own work, CC BY-SA 3.0, Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=9996938>
- Obr. 6 Syntetic route to PPV [11]
- Obr. 7 Formation of p-quinodimethane systems and subsequent conversion to PPV. [21]
- Obr. 8 Possible pathways for the polymerization of PPV: anionic and radical mechanisms. [21]
- Obr. 9 PPV polymerization through a radical mechanism (Gilch route). [21]
- Obr. 10 Resonance structures of p-quinodimethane. [21]
- Obr. 11 Classical Wittig polymerization. [26]
- Obr. 12 Wittig–Horner polymerization. [26]
- Obr. 13 Wessling polymerization route.[26]
- Obr. 14 General reaction scheme for the anionic polymerization of p-quinodimethane systems.[26]
- Obr. 15 Anionic polymerization of plain PPV with anionic initiator.[26]
- Obr. 16 Schematic drawing of a single-layer electroluminescent device.[15]
- Obr. 17 Chemical structures of PPV and its derivatives.[31]
- Obr. 18 Preparation of MEH-PPV.[15]
- Obr. 19 Structure of PCBM, omitting the hidden carbons. Dostupný z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=51368432>

- Obr. 20 Unidad de repetición de un monómero de no sustituido. Dostupné z:
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45268503>
- Obr. 21 Chemical structures of typical organic semiconductors acting as donors (a) and acceptors (b).[5]
- Obr. 22 Schematic layout of an organic solar cell By S.Babar - Own work, CC BY-SA 3.0, Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6685318>
- Obr. 23 Sketch of multilayer organic photovoltaic cell. By S.Babar - Own work, CC BY-SA 3.0, Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6685320>
- Obr. 24 BHJ (bulk heterojunction)-objemový heteropřechod. Dostupné z:
https://automatizace.hw.cz/files/images/image/solar_polymer_struktura.gif
- Obr. 25 Struktura MEH-PPV a CN-PPV.[46]
- Obr. 26 Structures of poly[2-methoxy, 5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) and cyano-poly(phenylene vinylene) (CN-PPV) polymers.[32]
- Obr. 27 The structure of (a) MEH-PPV/Si device and (b) MEHPPV/PS device.[47]
- Obr. 28 The structure of gas sensor device.[48]
- Obr. 29 Device structure EGa-In/Si/ZnO NRs/PPV-C6/graphite.[49]
- Obr. 30 Optoelectronic gas sensors properties to TATP. A, Schematic diagram of a sensor constructed from Au NCs crosslinked PPV.[50]
- Obr. 31 A schematic depiction of the mechanism involved in the white light-enhanced endosomal escape strategy for high siRNA delivery.[53]
- Obr. 32 Schematic diagram of an all-solid-state in-plane symmetric EC fabricated with (PANI/RGO)₃₀/(PPV/RGO)₃₀ films [54]