

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

541.6:537.312

**ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРЫ \*)****Ф. Гарнье**

С момента появления пластмасс, или полимерных материалов, началось использование их изолирующих свойств. Но уже как минимум десять лет ведутся исследования того, каким образом сделать некоторые полимеры такими же проводниками, как металлы, подобные ртути. И вот несколько месяцев назад появилась возможность создания настоящих органических металлов, обладающих большей проводимостью, чем железо! Это произошло не без трудностей, и неустойчивость большинства полимеров-проводников по отношению к воздуху и воде все еще ограничивает их применение. Тем не менее «органические» батареи, в которых металлы заменены полимерами, уже выпускаются промышленностью. На горизонте уже вырисовываются новые возможности их потенциального применения.

Многие из этих возможностей основываются не только на исключительной проводимости этих материалов. Таким образом, появились настоящие сплавы полимеров, которые сочетают в себе механические и оптические свойства обычных полимеров с электрическими свойствами проводящих полимеров. Предполагается также использовать их в качестве связующих элементов между молекулами в процессе синтеза лекарственных препаратов или при осуществлении электрохимических реакций. Ничто не препятствует тому, чтобы завтра появились органические транзисторы... Исследования ведутся как в стенах университетов, так и в промышленных лабораториях.

**Полиацетилен: появление нового проводника.** Появление пластмасс, или полимеров, возникших в процессе соединения большого количества одинаковых структурных единиц (мономеров), может считаться одним из самых важных завоеваний промышленной революции XX в. Сохраняя сопротивление и пластичность, присущую металлам, полимеры, в отличие от последних, обладают важными преимуществами: это материалы легкие, их удобно использовать, а стоимость производства полимеров значительно ниже. Сегодня полимеры пришли в нашу повседневную жизнь. Они встречаются повсюду: от товаров широкого потребления до устройств, применяемых в авиации и при освоении космического пространства.

Металлы отличаются от полимеров одной фундаментальной особенностью — электрической проводимостью. В то время как металлы обладают значительной проводимостью, лежащей в диапазоне от  $10^4$  до  $10^8 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , полимеры — это в основном изоляторы, проводимость которых практически не превышает  $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Металлы являются неотъемлемыми компонентами электронных устройств, а использование полимеров, подобных полистирену и полиэтилену, сводится к применению их в качестве изоляторов или диэлектриков.

\*) Garnier F. Les polymeres conducteurs//La Recherche. Novembre 1987, Nr. 193. Pp. 1306—1312. — Перевод М. А. Суханова.

Франсис Гарнье — руководитель исследований в CNRS, ответственный за лабораторию солнечной фотохимии CNRS в Тизе, Франция.

© La Recherche, novembre 1987

© Перевод на русский язык, издательство «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, «Успехи физических наук», 1989

Переворот в этой области произошел в 50-е годы, когда производителям пластмасс удалось наделить полимеры проводимостью, вводя в них проводящие добавки, например порошки, металлические волокна или голландскую сажу. При этом электропроводность обеспечивается переносом заряда через заряженные участки, рассеянные по исходной матрице. Полимеры, обогащенные такими добавками, обладают внешней проводимостью, поскольку ее обеспечивают включенные в полимер частицы. Однако слабая эффективность такого переноса зарядов создает в обогащенных полимерах очень низкую проводимость, не превышающую  $10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Вот почему настоящий расцвет в использовании обогащенных полимеров совпал с расцветом электроники, в которой их низкая проводимость нашла широкое применение.

Менее десяти лет назад исследования проводящих полимеров испытали значительный подъем благодаря работам по изучению полиацетилена, проведенным Э. Дж. Хайгером, Э. Г. Мак-Диармидом и Х. Ширикавой в Пенсильванском университете. Им удалось открыть первый так называемый полимер с внутренней проводимостью. В отличие от обогащенных полимеров проводимости в полимерах с внутренней проводимостью создается не путем физического включения в них проводящих материалов, а введением примесей химическим путем, т. е. легированием. Данные примеси не являются проводниками (как мы увидим ниже). В нелегированном состоянии полиацетилен, полученный путем химической полимеризации ацетилена, обладает проводимостью от  $10^{-9}$  до  $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , и следовательно, является непроводником, а полупроводником, как кремний или арсенид галлия, которые служат материальной базой электроники.

Но легированный полиацетилен — это его замечательная особенность — обладает почти такой же проводимостью, как металлы, она достигает  $10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ !

Эти первые результаты немедленно породили большие надежды. Можно ли было тогда ожидать, что металлы будут заменены органическими материалами? В теории, предложенной в 1964 г. У. А. Литтлом из Стэнфордского университета в Калифорнии <sup>1</sup>, предполагалось, что такие полимеры даже смогут стать сверхпроводниками при температуре окружающей среды. Была ли сверхпроводимость в пределах нашей досягаемости? Во всяком случае, процесс легирования и освобождения от примесей проводящего ацетилена был обратимым и мог осуществляться электронным путем. Следовательно, этот полимер мог играть роль органического электрода, который можно было заряжать и разряжать. Есть ли надежда на замену в устройствах для накопления энергии свинцовых электродов легкими органическими?

Все эти ожидания стимулировали создание все большего числа исследовательских лабораторий, занимавшихся изучением этих новых материалов. Знаменательным фактом явилось то, что предприниматели, работающие в таких областях, как химия, электричество и электроника, еще в 1980 г. <sup>2</sup> предвидели, что в 1990 г. рынок будет нуждаться в 300 000 т подобных материалов. Так, начиная с 1978 г. компании «Элайд сигнал» и ИБМ в США, BASF в ФРГ, а затем «Эльф акитен» и «Европейская аккумуляторная компания» во Франции развернули серьезные исследования в этой области. Что касается японских компаний, то они включились в исследования всего лишь около пяти лет назад, однако вкладываемые ими средства намного превосходят все инвестиции других развитых стран и направлены в основном на развитие химии, электроники, автомобилестроения и оптического производства \*).

Таким образом, были предприняты значительные исследовательские усилия, направленные, с одной стороны, на понимание механизмов переноса

---

\*) Как сообщил Т. Дуа — координатор Программы исследований в области полимеров с высокими характеристиками в Министерстве промышленности и международной торговли <sup>3</sup>.

заряда в этих органических материалах (рис. 1), а с другой — на улучшение их внутренних свойств, так как при их использовании возникало и возникает множество технических проблем. Эти усилия привели к созданию целого

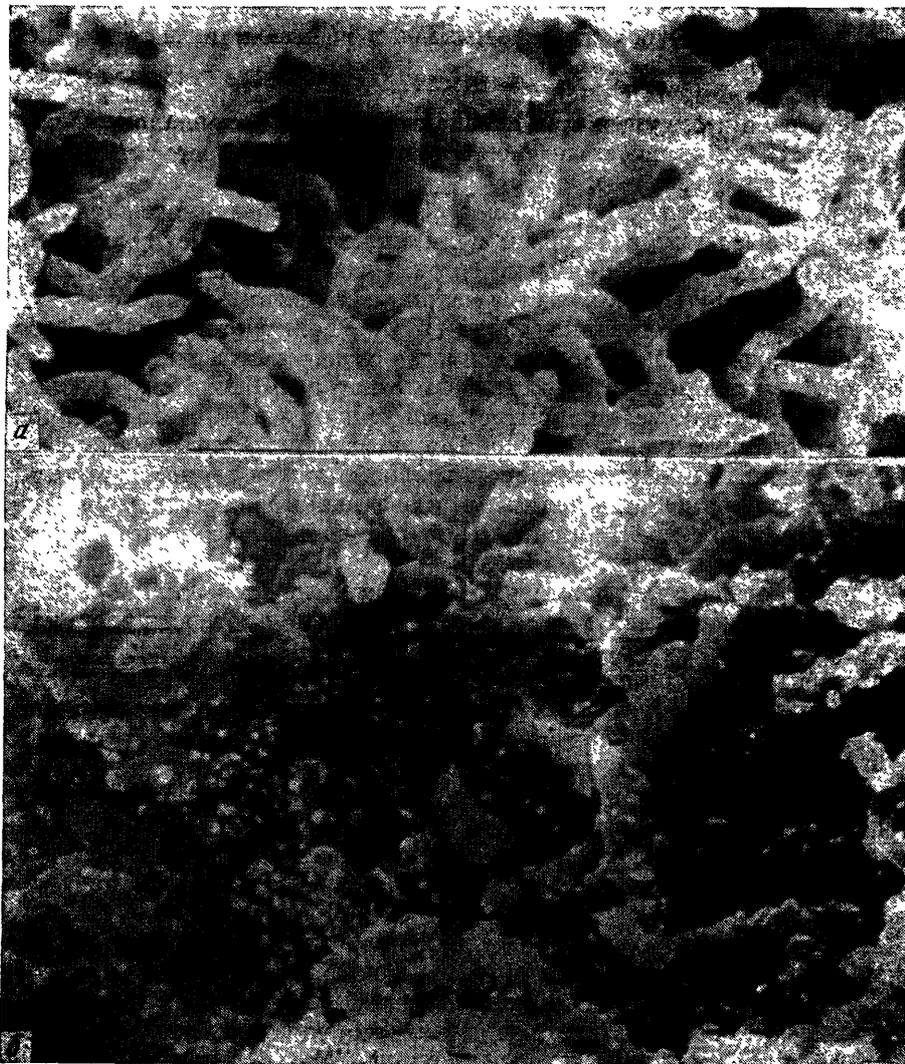


Рис. 1. Проводящие полимеры, расцвет которых наступил немногим меньше десяти лет назад, обладают замечательными электрическими свойствами. Обычные полимеры — такие, как полиэтилен, не подвергнутые специальной обработке, представляют собой изоляторы. В отличие от металлов, проводимость которых может достигать  $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , проводимость большинства полимеров почти не превышает  $10^{-14} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Тем не менее, если добавлять к полимерам частицы проводящих материалов (голландской сажи или алюминия) или проводящие волокна, их проводимость можно увеличить до  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (назовем их полимерами с внешней проводимостью). Совсем недавно появились так называемые полимеры с внутренней проводимостью, причем некоторые из них обладают более высокой проводимостью, чем железо! На микрофотографии с продувкой (а) видны волокна полианилина — проводящего полимера, синтезированного в лаборатории автора в Тиэ. Случайная ориентация волокон в пространстве — препятствие для создания длинных молекулярных цепочек — проводников. Несмотря на это ограничение, включение (б) металлических микрочастиц (светлые места) в полианилин представляет большой интерес для электрохимии (см. ниже рис. 5). Эти новые полимеры найдут применение и в других областях. (Фото автора)

ряда новых органических проводников и полупроводников. Мы увидим, как результаты исследований их свойств позволяют предвидеть огромные потенциальные возможности применения этих новых материалов. Многие

из этих возможностей уже сейчас стали реальностью. Так, промышленные компании «Варта» и BASF в ФРГ или «Шова денко» в Японии уже начиная с 1986 г. предлагают батареи, изготовленные с применением проводящих полимеров. Более того, всего несколько месяцев назад группе Х. Наармана из BASF<sup>4</sup> впервые удалось получить на базе полиацетилена полимер, проводимость которого превосходит проводимость железа или даже платины.

**Начало. Полимеры с внешней проводимостью.** Перед тем как рассмотреть настоящее и будущее применение этих новых материалов, посмотрим, откуда берутся их удивительные свойства. Для этого вернемся к полимерам с внешней проводимостью.

Как уже было отмечено, полимер с внешней проводимостью получается в результате введения в обычный полимер, служащий исходной матрицей для проводящих добавок, примеси, например металлической пыли. Все типы полимеров используются в качестве матриц для создания таких обогащенных полимеров, будь то поливинилхлорид (ПВХ), полиуретан или нейлон. Их проводимость, изменяющаяся в зависимости от количества добавок, введенных в полимер, лежит в интервале от  $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  до  $10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (вес добавок равен 20 % от общего веса полимера). Эта величина не может быть превышена, так как при увеличении веса добавок обогащенный полимер теряет часть своих собственных свойств, что значительно снижает ценность такого материала. Расцвет применения полимеров с внешней проводимостью в основном связан с расцветом электроники. И по сей день многие направления этой отрасли нуждаются в них.

Такие обогащенные полимеры действительно позволяли решить две проблемы, возникшие десять лет назад. Увеличение плотности расположения компонент электронных схем, уменьшение их размеров, так же как и появление все большего количества электронной аппаратуры, повлекли за собой возникновение паразитного электромагнитного излучения во всех диапазонах радиочастот. Возникла проблема электромагнитных помех, которая стала настолько серьезной, что привела к принятию специальных правил. Эти правила были установлены, например, Федеральной комиссией связи США, чтобы предохранить радиочастотные диапазоны от помех. В то же время существование паразитного излучения создавало проблемы и в области защиты секретных данных и информации, передающейся по электронным сетям связи.

Итак, подавление электромагнитного излучения может быть осуществлено при помощи какого-либо защитного покрытия компонент электронных схем. Изоляционные покрытия должны обладать проводимостью от  $10^{-2}$  до  $10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что соответствует возможностям полимеров с внешней проводимостью. Начиная с конца 70-х годов компании 3М и «Дюпон» в США предлагают производителям электроники полимерные покрытия этого типа.

Уменьшение размеров компонент электронных устройств повлекло за собой возникновение проблем другого рода. Они связаны с рассеянием электростатических зарядов, которые могут возникать по соседству с электронными компонентами, как во время их сборки, так и в процессе функционирования. Эти заряды создают электромагнитные поля, достаточно интенсивные для того, чтобы лишить компоненты электронных устройств некоторых важных свойств или даже разрушить в них отдельные чувствительные элементы. Чтобы рассеять эти заряды, необходимо использовать в качестве защитного покрытия материал, проводимость которого находилась бы в диапазоне от  $10^{-4}$  до  $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , что также соответствует возможностям полимеров с внешней проводимостью.

Нетрудно понять, что растущие потребности в электромагнитной и электростатической защите стали стимулом для развития исследований в области проводящих полимеров. Помимо этого полимеры обладают твердой структурой, позволяющей электронным компонентам лучше переносить механиче-

ские нагрузки, возникающие в процессе работы. Таким образом, начиная с 80-х годов рынок обогащенных полимеров начал быстро развиваться. В настоящий момент их производство в США достигло 25 000 т в год. Эти полимеры поставляются для нужд электроники, информатики, космической и автомобильной промышленности. Отрасль специальных полимеров обладает высоким уровнем обогащения капитала, составляющим около 230 млн долларов в год<sup>5</sup>, и является перспективным рынком для химической промышленности.

Обогащенные полимеры могут использоваться для поглощения микроволн. Действительно, материалы, обладающие проводимостью от  $10^{-1}$  до нескольких десятков  $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , способны поглощать колебания в диапазоне гигагерц, что соответствует частотам, используемым в радарх. Обогащенные полимеры в сочетании с некоторыми оксидами железа позволяют создавать военную технику, которую нельзя обнаружить радаром. Работы в этом направлении ведутся, в частности, во Франции Национальной службой аэрокосмических исследований.

Тем не менее несмотря на свои свойства, обогащенные полимеры лишь отчасти отвечают предъявляемым им требованиям. Введение в полимеры добавок увеличивает их цену в 3–5 раз. Кроме того, вес добавок таков, что повышение проводимости достигается в ущерб оптической прозрачности. Вследствие этого защитные покрытия, предназначенные для электроники, являются в основном непрозрачными и не позволяют визуально контролировать детали электронных компонент и схем, что значительно ограничивает возможности их использования. Поэтому в настоящий момент ведутся исследования по созданию новых материалов, обладающих одновременно хорошей проводимостью и оптической прозрачностью. К этому вопросу мы еще вернемся.

Существуют затруднения и в применении обогащенных полимеров в военной технике. Среди прочего это их вес, возрастающий из-за вводимых в полимеры добавок (оксиды железа имеют плотность около 7), а также количество добавок, необходимое для того, чтобы достичь уровня проводимости от 10 до 20  $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ . Следует помнить, что добавки, количество которых иногда превышает 15 %, ухудшают механические свойства полимеров. Следовательно, возникает необходимость в поиске органических материалов, в большей степени отвечающих требованиям промышленности. С этим и связано открытие полимеров, обладающих внутренней проводимостью.

Первым таким органическим проводником стал полиацетилен (рис. 2). Как мы уже отмечали, он был получен в конце 70-х годов. Полиацетилен принадлежит к группе простейших полимеров. Его получают путем химической полимеризации ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Мы воспользуемся им для анализа механизма внутренней проводимости полимеров.

Свойства материалов, а следовательно, и их проводимость являются отражением степени подвижности электронов химических элементов, из которых эти материалы состоят. Электроны могут, например, участвовать в образовании ковалентных связей между атомами, которые являются очень прочными; таким образом, находясь в тесной связи друг с другом, атомы не могут свободно перемещаться. Такая ситуация типична для изоляторов. Зато в металлах некоторые электроны не связаны ни с какими отдельными атомами и могут, следовательно, свободно перемещаться, приводя, таким образом, к появлению электропроводности. Каким же образом полимеры, имеющие скелет из атомов, связанных между собой ковалентными связями, могут стать проводниками?

Это происходит благодаря тому, что в органических молекулах существует и другой тип связи, назовем его  **$\pi$ -связь**. Структура полиацетилена  $(\text{CH})_x$  образована длинными цепочками атомов углерода, связанных между собой ковалентными связями, т. е. электроны в них соединены попарно (каждый принадлежит одному из атомов).

Несмотря на то, что атом углерода может вступать и связь с четырьмя соседними атомами, он связывается только с тремя из них: двумя атомами углерода и одним атомом водорода. Таким образом, у него остается электрон, который может соединиться, образовав дополнительную связь, более слабую: это и будет  $\pi$ -связь. В основной цепочке полимера представлено множество  $\pi$ -связей. Каждая вторая связь в углеродной цепочке — связь  $\pi$ -типа

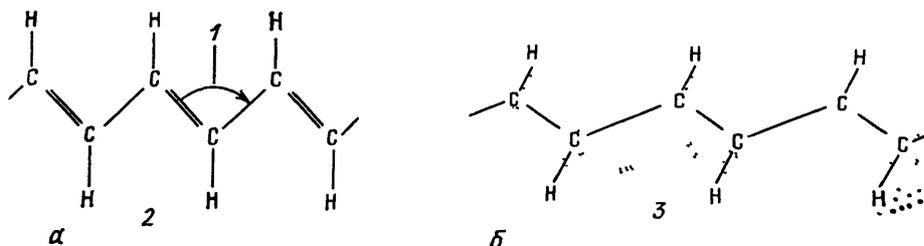


Рис 2 Полиацетилен  $(\text{CH})_x$  стал первым полимером с внутренней проводимостью, который удалось идентифицировать (а). Он был получен путем полимеризации молекулы ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Полимер образован длинной цепочкой атомов углерода — каждый из которых связан с атомом водорода и с двумя соседними атомами углерода. Атомы углерода в цепи связаны попеременно одинарной и двойной связями. Четвертый электрон водорода образует более слабую связь, именуемую  $\pi$ -связью (указана стрелкой). Как и у всех остальных электронов, вероятность распределения в пространстве электронов, участвующих в  $\pi$ -связях, описывается орбиталью. В полимерах, обладающих внутренней проводимостью, перекрывание или сопряжение  $\pi$ -орбиталей влечет за собой образование сплошной суперорбитали, в которой электроны могут циркулировать, создавая таким образом проводимость (б). Тем не менее в обычном состоянии полимер не бывает проводником. Чтобы создать проводимость, необходимо ввести добавки — примеси, благодаря которым возникнет избыток или положительных, или отрицательных зарядов. Такое химическое легирование позволяет полимерам достичь электропроводности, сравнимой с проводимостью металлов. (На рисунке: 1 —  $\pi$ -связь, 2 — полиацетилен, 3 — сверхмолекулярная орбиталь, в которой циркулируют электроны)

(рис 2, а) Этой  $\pi$ -связи можно сопоставить так называемую  $\pi$ -орбиталь, описывающую возможность присутствия дополнительных электронов в области связи углерод-углерод.

Что же происходит в этом случае?  $\pi$ -орбитали, регулярно чередующиеся в цепочке, «сопрягаются» между собой. Это значит, что они образуют орбиталь, перекрывающую всю цепочку полиацетилена, или, другими словами, сверхмолекулярную орбиталь. Благодаря явлению спаривания полиацетилен обладает сверхорбиталью, полностью делокализованной, электроны которой имеют возможность перемещаться (рис. 2, б).

Но мы уже наблюдали, что полиацетилен в нелегированном состоянии является всего лишь полупроводником. Это происходит из-за того, что его сверхорбиталь заполнена электронами, и явление проводимости возникнуть не может. Необходимым условием для возникновения проводимости является недостаток заряда на этой сверхорбитали, т. е. наличие примеси. Введение компонента-донора, отдающего свой электрон (такого, как литий), или акцептора, принимающего электрон (такого, как йод), вызовет переход электрона от лития к полиацетилену или от полиацетилена к йоду, создавая тем самым у полиацетилена избыток или недостаток электронов. Существование сверхорбитали, образующейся в результате спаривания  $\pi$ -связей, позволит этому заряду (отрицательному или положительному) перемещаться вдоль цепи полимера. Возникающая проводимость связана с концентрацией недостающих зарядов и, следовательно, с количеством примесей. Заметим в этой связи, что вес примесей внутренних органических проводников гораздо больше, чем вес примесей в полупроводниках. Он достигает одной молекулы примеси на три (или даже две) мономерные структуры типа  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

К несчастью, полиацетилен не лишен некоторых недостатков. Один из них связан со спариванием  $\pi$ -связей. Действительно, несмотря на то, что

теоретически цепи полимеров  $(\text{CH})_x$  могут рассматриваться как совокупность бесконечно сопряженных  $\sigma$ -связей, они содержат большое количество дефектов, возникающих в ходе плохо контролируемого процесса синтеза полимеров, из-за которых происходят разрывы связей. Это, например, концы цепей или отсутствие в некоторых атомах углерода  $\pi$ -электрона, необходимого для создания сверхмолекулярных орбиталей. Это отсутствие объясняется взаимодействием фрагментов цепи. Как было установлено, в частности, Дж. Вегнером<sup>6</sup> из университета Фрейбурга в ФРГ и Х. Наарманом<sup>7</sup> из BASF в 1981 г., эти цепи отнюдь не бесконечны, они объединяют, как правило, порядка пятнадцати функциональных групп —  $\text{CH}=\text{CH}$  —, что и принимается за длину цепи. Но ведь необходимо, чтобы заряды могли распространяться в материале несмотря на дефекты цепи, и это происходит благодаря скачкам электронов с одной цепи на другую, обладающим чрезвычайно малой эффективностью. Такие переходы являются ключевым элементом, определяющим электропроводность в полимерах с внутренней проводимостью. К этому мы еще вернемся.

В то же время первые исследования свойств полиацетилена показали, что этот полимер в высшей степени чувствителен к малейшему присутствию кислорода или воды, которые необратимо повреждали его. Однако присутствия этих веществ избежать было трудно, так как процесс полимеризации в то время с трудом поддавался управлению. И наконец, одним из основных препятствий для промышленного использования полиацетилена являлась невозможность плавления и нерастворимость полиацетилена, что не позволяло употреблять его в простейших производственных процессах.

**Проблема сопряжения.** Вот почему параллельно с изучением полиацетилена велись разработки других новых полимеров, являющихся органическими проводниками. Исследователи надеялись на то, что химическая модификация структуры исходного мономера и условий полимеризации приведет к удлинению цепи, и, следовательно, — не будем об этом забывать — к более высокой проводимости, а также к большей устойчивости полученных веществ, что облегчит их применение.

Назовем среди этих новых веществ полимер, очень близкий полиацетилену, — полипарафенилен, предложенный исследователями фирмы «Элайд сигнал» в 1979 г., представляющий собой связанные в цепочку бензольные кольца<sup>8</sup>. Другое новшество, более важное, пришло к нам из лабораторий ИБМ в Сан-Хосе, где в 1979 г. А. Ф. Диас<sup>9</sup> синтезировал полипиррол (рис. 3), используя при этом электрохимию, а не химическую полимеризацию. Молекула пиррола состоит из двух сопряженных групп —  $\text{CH}=\text{CH}$  —  $\text{CH}=\text{CH}$  —, замкнутых посредством атома азота. Как и полиацетилен, полипиррол содержит систему двойных сопряженных связей. С помощью электрохимической обработки, которая заключается в анодном окислении мономера пиррола, на этом электроде была получена пленка легированного проводящего полимера. Этот электрохимический способ обладает одним преимуществом: он позволяет получать тонкие пленки, толщину которых можно контролировать, что представляет определенный интерес с точки зрения использования таких полимеров в электронике и оптоэлектронике. Тем не менее несмотря на то, что полипиррол обладает большей химической устойчивостью, чем полиацетилен, он все-таки нерастворим. Более того, его умеренная проводимость ( $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ), так же как и его аморфное состояние, свидетельствует о наличии структурных дефектов, ограничивающих длину цепей и, следовательно, проводимость.

Упомянем также работы, выполненные в нашей лаборатории в Национальном центре научных исследований (CNRS) в Тиэ. В 1981 г. было доказано, что электрополимеризация пиррола может быть использована и для полимеризации других циклических молекул, например тиюфена и фурана<sup>10</sup>. Особенно хороших результатов мы ожидали от исследования политиюфена,

который, несмотря на весьма скромную проводимость (около  $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), обладал высокой химической устойчивостью.

С тех пор было предложено множество других полимеров, имеющих внутреннюю проводимость, в частности полифториды, полученные в 1985 г. Ж. Симоне в электрохимической лаборатории университета в Ренне <sup>11</sup> и А. Ф. Диасом из ИБМ, а также олианилин, известный уже почти сто лет.

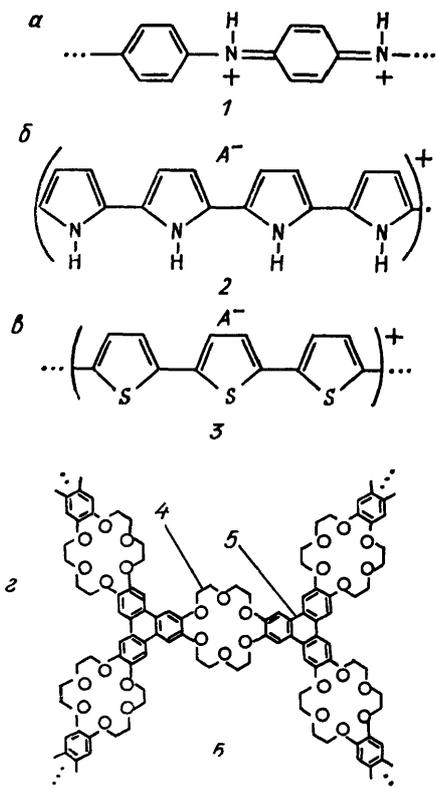


Рис. 3. Первые три полимера, изображенные на рисунке, содержат систему сопряженных связей, аналогичных связям в полиацетилене (вершины, обозначенные точками, представляют атомы углерода или группы СН). Полианилин (а), известный уже более ста лет, был воспроизведен совсем недавно. Полипиррол (б) в легированном состоянии обладает значительной устойчивостью (добавки обозначены А<sup>-</sup>), его проводимость превышает  $10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Политиофены впервые получены в нашей лаборатории в Тизе в 1981 г. Это первые полимеры, обладающие устойчивостью по отношению к окружающей среде одновременно в легированном и в нелегированном состояниях. (Процесс их легирования обратим.) Самый простой их представитель схематично изображен на рис. а. И, наконец, производные политрифенилена (з) получены в 1983 г. в университете Ренна. У них двумерная структура, в отличие от трехмерной у других полимеров, цепочка которых линейна. Эти полимеры образованы большим количеством плоских макроциклических структур — таких, как изображенная на рис. з, упорядочение наложенных одна на другую. Все эти новые полимеры обладают большим потенциалом с точки зрения применения их в промышленности. (1 — проводящий полианилин, 2 — проводящий полипиррол, 3 — проводящий политиофен, 4 — полиэфирный цикл, 5 — трифенилен, 6 — полимер, производный от политрифенилена)

Структура полианилина была установлена только в 1985 г. группами Э. Г. Мак-Диармида в Пенсильванском университете <sup>12</sup> и Э. Жени в Центре атомных исследований (СЕН) в Гренобле <sup>13</sup>.

Но, как мы уже неоднократно отмечали, главной трудностью в процессе создания этих новых проводников являлось полное отсутствие контроля их внутренней структуры и регулярности сцепления структурных единиц мономера. Только при помощи такого контроля можно гарантировать получение цепей достаточно большой длины. Итак, увеличение длины цепей полимеров при помощи контроля за процессом их создания представляется чрезвычайно сложным из-за неплавкости и нерастворимости этих полимеров, и следовательно, идентифицировать их физико-химическими методами, используемыми обычно для определения точной структуры вещества, также необычайно трудно.

Такая идентификация представляет собой довольно трудоемкий процесс, длительный и неблагодарный. И несмотря на то, что результат этого процесса чрезвычайно важен, немногие исследовательские группы занимались этой работой. Приведем сначала довольно существенные результаты, полученные для политиофена. С одной стороны, наша лаборатория в 1986 г. <sup>14</sup> показала, что изменение химической структуры мономеров, а также экспериментальных условий их полимеризации приведет к увеличению электропроводности данных веществ в сто раз.

Такое увеличение происходит благодаря удлинению цепи и является следствием структурного упорядочения полимера. Об этом свидетельствует появление кристаллической структуры. С другой стороны, группа Р. Эльсенбаумера из фирмы «Элайд сигнэл» в 1986 г.<sup>15</sup> показала, что фиксация углеродной цепи, именуемой алкилом, на одном из атомов углерода мономера тиофена придает соответствующему полимеру способность растворяться в различных органических растворителях. Этот первый результат получения растворимого проводящего полимера открывает путь не только для фундаментальных исследований по определению молекулярных свойств данных полимеров, но также и для получения свойств, которые значительно облегчат внедрение политиофенов в промышленность.

Среди исследований, проводимых с целью повышения проводимости посредством увеличения длины системы сопряженных связей органических проводников, или, в более широком смысле, путем упорядочения их в большем объеме, необходимо отметить разработку нового типа полимеров группой Ж. Симоне в Ренне в 1983 г.<sup>16</sup> Речь идет о политрифенилене (см. рис. 3), полученном путем электрохимической полимеризации вещества, которое называют продуктом замещения бензола. Эта полимеризация осуществляется в двух пространственных измерениях. Сначала — в той же плоскости, где лежит исходная молекула бензола, что приводит к образованию макроциклов в перпендикулярном направлении. В политриптиленах существование полиэфирных (содержащих атомы кислорода) циклов дает им возможность выборочно образовывать комплексные соединения с катионами металлов, например с калием ( $K^+$ ). Регулярное наращивание плоскостей материала в перпендикулярном направлении ведет к образованию так называемых «комплексных» полиэфирных циклов с каналами, в которых могут циркулировать ионы металлов. Следовательно, такие полимеры обладают не только электронной, но и очень интересной ионной проводимостью, которая похожа на проводимость биологических мембран. Эти свойства полимеров открывают им значительные перспективы при использовании в качестве мембран с селективной проводимостью.

Но самый сенсационный результат этих исследований, о котором мы говорили в самом начале статьи, несомненно, касается увеличения проводимости полиацетилена. Используя условия, обеспечивающие высокую чистоту эксперимента и строгий контроль за процессом полимеризации, Х. Наарман из лаборатории компании BASF сделал решительный шаг, повысив проводимость полиацетилена от  $10^3$  до  $1,5 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , что превосходит проводимость таких металлов, как железо и платина! Таким образом, мечта об «органическом металле» стала реальностью. Ничто не мешает тому, чтобы в ближайшем будущем такая проводимость была превзойдена, поскольку в настоящий момент экспериментальные параметры, управляющие процессом полимеризации, в основном поддаются контролю.

**Батареи на основе полимеров.** В исследованиях, проводимых с целью улучшения свойств проводящих полимеров, особое внимание уделялось обратимости электрохимических процессов введения и выведения примесей, а также долговременной устойчивости полимеров. Это свойство лежит в основе использования данных материалов в качестве органических электродов, например, в устройствах для накопления энергии или создания электрохимического изображения, цветного аналога изображения на жидких кристаллах. Эти проблемы изучались в исследовательских группах нескольких компаний, которым удалось наладить промышленное производство некоторых устройств. В самых совершенных системах применяются органические батареи на базе полипиррола, поступившие в продажу в 1986 г. Их производство начато компанией Варта в сотрудничестве с BASF. Образцы на базе полианилина созданы компанией «Шова денко» в Японии, а батареи на базе полипарафенилена, разработанные в фирме «Элайд сигнэл», выпу-

щены в Соединенных Штатах. Что касается возможности применения устройств на основе производных политиофена, то они находятся в стадии разработки в лабораториях компании Тосиба, а системы для получения электрохроматического изображения разрабатываются компанией Мацусита. В связи с этим обратим внимание на то, что компании, занимающиеся изучением возможности применения данных полимеров, широко применяют результаты, полученные во французских лабораториях фундаментальных исследований, в частности в лаборатории CEN в Гренобле (по полипирролу и полианилину) и в лаборатории CNRS в Тиэ (по политиофену).

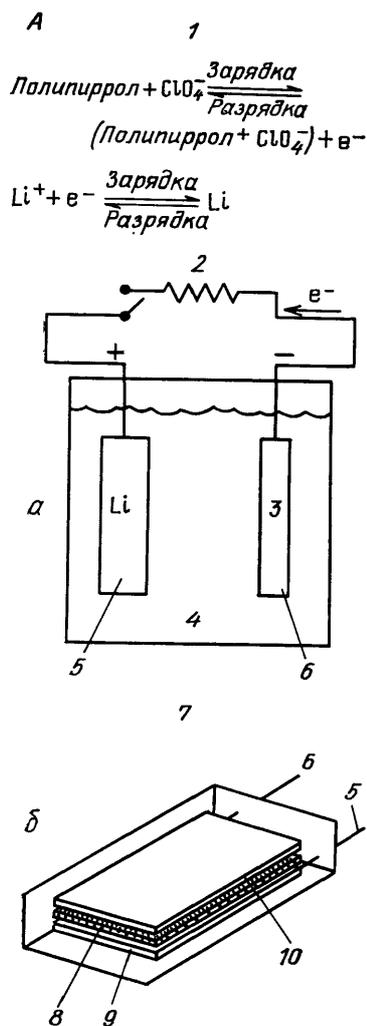


Рис. 4. Показан принцип действия смешанной «органической» батареи, разработанной в 1985 г. в ФРГ компаниями BASF и «Варта» (а). Батарея состоит из неполимерного литиевого анода и катода из полипиррола, обратимо легированного анионами перхлората ( $\text{ClO}_4^-$ ). Даны уравнения зарядки и разрядки этой батареи. Удельная емкость батареи 90 А·ч/кг, а напряжение, создаваемое ею в незамкнутой цепи, 4 В, что все еще значительно ниже характеристик обычного свинцового аккумулятора (около 250 А·ч/кг). Можно также представить полностью «пластмассовую» батарею (б), электроды которой изготовлены из одного и того же полимера, он может быть обратимо легирован донорными или акцепторными добавками. На схеме анод, изготовленный из полиацетилена, легированного на 6 %  $\text{Zi}^+$ , и катод из полиацетилена, легированного на 6 %  $\text{ClO}_4^-$ , разделены изолирующей пленкой из другого полимера (например, поликарбоната пропилена). Вся конструкция погружена в электролит ( $\text{LiClO}_4$ ). Такие батареи были бы намного легче свинцовых аккумуляторов. Неустойчивость полиацетилена по отношению к воздуху и воде до настоящего времени тормозила их промышленное внедрение. Тем не менее сегодня ситуация меняется. (1 — смешанная батарея, 2 — разрядка, 3 — полимер, 4 — электролит, 5 — анод, 6 — катод, 7 — полностью «органическая» батарея, 8 — разделительная мембрана, 9 — анод из проводящего полимера, 10 — катод из проводящего полимера)

Начнем с батарей. На сегодняшний день процесс накопления энергии реализуется в батареях с металлическими электродами, вес которых ограничивает удельную емкость на уровне приблизительно 250 А·ч/кг (например, в свинцовых батареях). Возможности для применения более легких батарей неограниченны: от жилищного строительства до транспорта, включая космическую промышленность и конечно, электронику. Замена свинцовых электродов органическими теоретически возможна по мере того, как процесс введения и выведения примесей из проводящих полимеров станет таким же обратимым, как такой же процесс в свинце.

Принцип работы батарей на базе полиацетилена необычайно прост (рис. 4). В этот полимер можно добавить как компонент-акцептор электронов

получив таким образом положительный заряд в полимере), так и компонент-донор (который сообщи́т проводнику избыточный отрицательный заряд). Батарея становится «целиком органической». Так, в 1981 г. Э. Г. Мак-Диармид из Пенсильванского университета<sup>17</sup> показал, что батарея, содержащая катод из полиацетилена, обратимо легированного 6 % анионов  $\text{ClO}_4^-$ , и анод, изготовленный из этого же полимера, легированный 6 % катионов  $\text{Li}^+$ , могут быть обратимо заряжена и разряжена. При этом в открытой цепи достигается напряжение 2,5 В.

В итоге полученные электрохимическим путем полимеры, такие, как полипиррол и политиофен, могут быть легированы только анионами (отрицательными зарядами), следовательно, в батарее они будут играть роль катодов. Вот почему компания Варта предложила «смешанную» батарею, катод которой будет сделан из полипиррола, а анод из лития (см. рис. 4). Напряжение в открытой цепи достигнет 4 В, а удельная емкость — 90 А·ч/кг. Эта последняя характеристика все еще значительно ниже, чем у обычного свинцового аккумулятора. (Повторим, что удельная емкость свинцового аккумулятора около 250 А·ч/кг.) Тем не менее этот первый конкретный результат показал, что органические батареи больше не являются утопией. Однако их энергоотдача не может достичь слишком высоких показателей, так как для обратимости процесса легирования необходимо, чтобы вес добавок не превышал 15 % общего веса полимера. Таким образом, в настоящее время эти новые электрохимические аккумуляторы на органических проводниках могут применяться весьма ограниченно, например в микроэлектронике или в генераторах с достаточно низкой энергоотдачей.

Что касается электрохроматического изображения, применяемого в таких областях, как сигнализация и реклама, расширение возможности его использования имеет очень важное практическое значение. В настоящий момент принцип получения изображения основан на применении люминесцентных диодов и экранов на жидких кристаллах, которые ограничены своими малыми размерами. Кроме всего прочего, электрохроматические материалы могут располагаться тонким слоем на электродах значительных размеров и любой формы.

Действие электрохроматических устройств основано на том, что при пропускании электрического тока они изменяют свой цвет. Так, все полимеры с внутренней проводимостью меняют цвет при переходе из легированного состояния в нелегированное. Как было отмечено выше, это свойство уже применялось в образцах, изготовленных компанией «Тосиба». Использовались тонкие пленки политиофена, которые из красных (в нелегированном состоянии) становятся синими после введения примесей. Тем не менее для использования материалов в устройствах приема и передачи изображения недостаточно только того, чтобы они изменяли свой цвет. Необходимо также, чтобы время перехода из одного состояния в другое было очень малым и чтобы материал сохранял все свои свойства при интенсивном использовании. Политиофен обладает всеми этими свойствами. Время переходного процесса в нем 20 мс, а стабильность превышает миллион циклов введения-выведения примесей. Эта цифра соответствует эксплуатации полимера в течение двух лет при частоте один цикл в минуту.

Для улучшения механических характеристик данных материалов, которые в основном хрупки или порошкообразны, в 1985 г. были предприняты новые исследования. Речь идет о создании комбинированных материалов, в состав которых вошли бы обычные полимеры и органические проводящие полимеры. В этом случае мы получим материалы с оптическими и механическими свойствами первых и с электронной проводимостью вторых. Благодаря этим исследованиям, проводившихся главным образом С. Миятой из Токийского университета<sup>18</sup> и в Тиэ<sup>19</sup> с 1986 г., удалось создать настоящие сплавы полимеров. В этих материалах проводящий полимер (полипиррол или политиофен) в форме волокон субмикрометрового диаметра был рассеян по исход-

ной матрице полимера — поливинилхлорида или поликарбоната. Благодаря высокой внутренней проводимости полимеров и однородности расположения волокон внутри матрицы проводимость сплава может достигать от 1 до  $20 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при весе добавок в проводящем полимере от 0,5 до 3 %. Этот сплав сохраняет механические характеристики исходного полимера и обладает значительной оптической прозрачностью (от 50 до 80 %).

Появление таких проводящих и прозрачных сплавов явилось решением проблемы электростатической и электромагнитной защиты, возникшей гораздо раньше. В настоящее время над ее решением работают некоторые японские химические и электронные компании («Тосиба», «Мацусита»), а также автомобилестроительные компании («Тойота»). Кроме того, эти сплавы дают значительно больше возможностей, чем полимеры с внешней проводимостью, для создания невидимых для радаров покрытий в авиации и в области радарной защиты. Сейчас в этом направлении предпринимаются огромные усилия, в частности, американской компанией «Локхид», которая снабдила США первым поколением истребителей F-19, почти полностью защищенных от обнаружения радаром.

**Молекулярная инженерия смотрит в будущее.** Параллельно с усилиями, предпринимаемыми с целью улучшения внутренних характеристик проводящих полимеров, ведутся и другие исследования, направленные на придание этим материалам специфических свойств. В этой связи полимер рассматривается не только как проводник, но и как средство передачи информации, к узлам, которые предварительно рассеиваются вдоль его цепи.

Возможность создания таких свойств была продемонстрирована в 1983 г. в лабораториях CEN Гренобльского университета и CNRS в Тиэ. Эти свойства возникали при присоединении функциональных групп к полипирролу или политиофену<sup>20</sup>. В CNRS были созданы «функционализованные» органические электроды, способные ускорять электрохимические реакции в растворе, причем делать это со всей избирательностью и активностью, которыми может обладать сочетание электрохимических и каталитических свойств. Действительно, то, что катализатор находится в непосредственной близости к электродам, в сочетании с эффективностью электронных переходов, происходящих благодаря высокой внутренней проводимости полимеров, сообщает этим электродам гораздо большую активность, нежели электрохимическая или каталитическая активации, используемые по отдельности (рис. 5). Эти электроды смогут применяться, с одной стороны, в области электрохимического синтеза, а с другой — для создания «топливных батарей». Последние, в отличие от обычных батарей, являются генераторами энергии и позволяют электрохимическим способом превращать в электричество химическую энергию горения газов (водорода) или жидкости (метанола). Кроме того, их развитие связано с производством электродов, действующих с достаточной эффективностью.

В то же время присоединение к органическим проводящим полимерам функциональных групп привело в 1986 г. к сенсационному результату — открытию оптических изомеров. Некоторые молекулы имеют несколько пространственных конфигураций, называемых изомерными структурами. Являясь особой разновидностью изомерии, оптическая изомерия, в которой обе молекулы представляют собой зеркальное отражение друг друга, имеет огромное значение в фармакологии, так как биологически активен бывает только один из изомеров. Идентификация и выделение оптических изомеров представляют собой важнейший этап в процессе синтеза лекарств (см. статью «Ферменты в тонкой химической технологии» в майском номере журнала «La Recherche» за 1987 г.).

В 1986 г. в лаборатории CNRS в Тиэ в сотрудничестве с группой прикладной органической физической химии из Национальной школы искусств и ремесел в Париже<sup>21</sup> удалось синтезировать, а затем полимеризовать тиофен

с молекулами, замещенными оптически активным химическим соединением — алкиларилэфиром. Полученные в результате полимеры с одинаково расположенными вдоль цепи оптически активными функциональными группами использовались в качестве органических электродов (рис. 6). Эти электроды участвовали в процессе введения добавок в раствор, содержащем камфаросульфонат, анион, обладающий оптической изомерией. Полученный в результате электрохимический отклик зависел от типа оптической изомерии

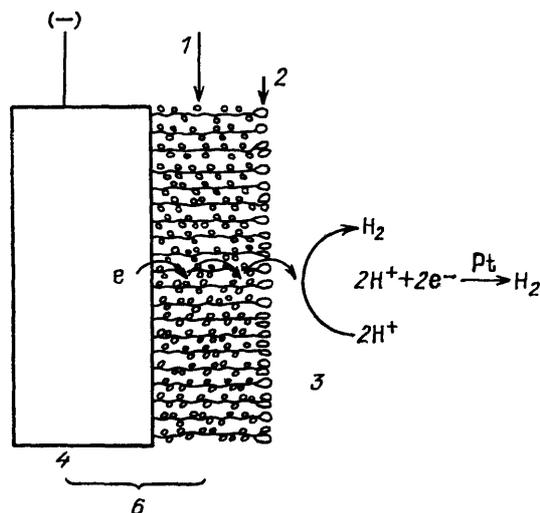


Рис. 5. Полимеры с внутренней проводимостью представляют большой интерес с точки зрения создания катализирующих электродов, или, другими словами, электродов с включенными в них химическими частицами, способными катализировать определенную реакцию. Например, политиофен можно легировать микрочастицами (см. рис. 1, б), диаметр которых лежит в диапазоне от 100 до 200 Å. Схематично показан принцип действия электрода на основе проводящего полимера, легированного платиной и серебром. Платина катализирует реакцию восстановления протонов ( $H^+$ ) в водороде ( $H_2$ ). Приведено химическое уравнение этой реакции. Восстановительная активность электродов такого типа на 50 % превышает активность электродов, покрытых платиной, которые обычно используются для проведения восстановительных реакций этого типа. (1 — микрочастицы серебра, 2 — микрочастицы платины, 3 — электролитическая среда, 4 — основной проводник, правее 4 — проводящий полимер, б — катод)

раствора: проводник из политиофена с замещенными функциональными субъединицами обнаружил способность к молекулярному «распознаванию» по отношению к изомерному состоянию анионной основы раствора. Создается впечатление, что ввиду значительных размеров функциональных субъединиц, расположенных вокруг основной цепочки полимера, только лишь анионы, имеющие определенную структуру, могут «пробиться» через них и достичь цепи полимера. Этот первый замечательный результат молекулярного распознавания позволяет надеяться на создание селективных датчиков и мембран, разделяющих оптически активные вещества.

И наконец, последняя область применения полимеров, где их ожидает большое будущее. Речь идет об использовании свойств органических проводников, находящихся в нелегированном состоянии, для создания нового типа электронных соединений, так называемых «органических на неорганических». В основе принципа действия транзисторов лежат электрические контакты, образующиеся в результате соединения двух типов полупроводников, *n* и *p*. Соединения, содержащие проводящие полимеры, были получены в 1986 г. в лаборатории CNRS в Тиэ<sup>22</sup>. Они создавались путем прививки тонкой пленки политиофена, полупроводника *p*-типа, обычному неорганическому полупроводнику *n*-типа, такому как арсенид галлия (GaAs). Электрические характеристики такого соединения позволяют отныне выпускать такие электронные устройства, как фотодиоды и фотоэлементы<sup>25</sup>. В то же

время в 1985 г. в Массачусетском технологическом институте <sup>23</sup> и в 1986 г. <sup>24</sup> в лаборатории компании «Мицубиси» были созданы транзисторы на совместной основе из политиофена и полилиррола. Эта область электроники, несмотря на свою молодость, развивается очень быстро.

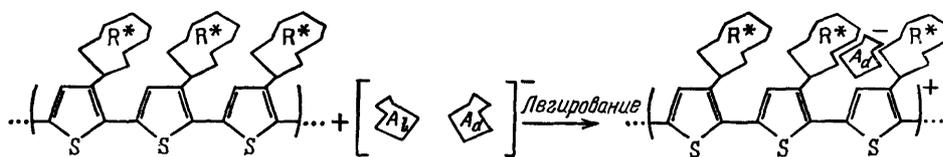


Рис. 6. Параллельно с исследованиями внутренних характеристик проводящего полимера проводились работы, направленные на придание этим материалам особых свойств. Недавно совместно с группой органической физической химии из CNAM в Париже в нашей лаборатории в Туэ был проведен опыт по молекулярному распознаванию с помощью так называемого «функционализированного» полимера, принцип действия которого изображен на рисунке. Так называемые оптически активные химические соединения ( $R^*$ ), способные распознавать оптические изомеры (т. е. молекулы, являющиеся зеркальными отражениями друг друга), были внедрены в цепь проводящего полимера, в данном случае политиофена «Функционализированный» таким способом полимер подвергся электрохимическому легированию (этот процесс схематично представлен на данном рисунке) в растворе, содержащем эквимольную смесь двух оптических изомеров, обозначенных  $A_d^-$  и  $A_l^+$ . Благодаря молекулярному распознаванию, осуществляемому группами  $R^*$ , один из этих оптических изомеров, в данном случае  $A_d^-$ , селективно включен в полимер в качестве добавки. Следствием этого результата, с одной стороны, является то, что процесс электрохимического легирования сопровождается появлением тока, величина которого пропорциональна количеству ионов  $A_d^-$ , содержащихся в растворе, что позволяет использовать специфические свойства оптических изомеров. С другой стороны, данный результат дает возможность разделять оптические изомеры, что очень важно в фармакологии, так как в основном только один из двух изомеров обладает терапевтической активностью. Затем при помощи контролируемого процесса — выведения примесей — анион может быть выделен из полимера. Это свойство может быть использовано, например, для высвобождения лекарственных препаратов в организме. Сфера применения новых проводящих полимеров постоянно расширяется

Таким образом, благодаря более совершенному контролю внутренних свойств органических проводников, а также благодаря возможности наделять их широким спектром химических функций значительно расширилось применение и стало реальным использование этих проводников в промышленности. Новые материалы, появившиеся менее десяти лет назад, не перестают открывать нам свои полезные свойства ...

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- <sup>1</sup> Little W. A. // Phys. Rev. Ser. A. 1964. V. 134. P. 1416.
- <sup>2</sup> IBM J. Res. and Develop. 1981. V. 25. P. 1.
- <sup>8</sup> Doi T. Communication personnel. Aout 1986.
- <sup>4</sup> Basescu N. et al. // Nature. 1987. V. 327. P. 403.
- <sup>6</sup> Polymer News. 1984. V. 9. P. 7.
- <sup>7</sup> Wegner G. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1986. Bd 20. S. 361.
- <sup>7</sup> Naarmann H. // Coll. **Polymères-conducteurs**. — Font Romeu. **Décembre 1981**.
- <sup>8</sup> Shacklette L. W. et al. // Synth. Met. 1979. V. 1. P. 307.
- <sup>9</sup> Kanazawa K. K. et al. // J. Chem. Soc. Comm. 1979. P. 854.
- <sup>10</sup> Tourillon G., Garnier F. // J. Electroanal. Chem. 1982. V. 135. P. 173.
- <sup>11</sup> Rault-Berthelot J., Simonet J. // Nouv. J. Chim. 1986. T. 10. P. 169.
- <sup>12</sup> Waltman R. J., Diaz A. F. // J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 631.
- <sup>12</sup> MacDiarmid A. G. et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1985. V. 121. P. 173.
- <sup>13</sup> Genies E., Sintavis C. T. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 195. P. 109.
- <sup>14</sup> Roncali J., Garnier F. // Nouv. J. Chim. 1986. T. 10. P. 237.
- <sup>15</sup> Elsenbaumer R. L., Jen K. Y., Oboodi R. // Synth. Met. 1986. V. 15. P. 169.
- <sup>16</sup> Le Berre V. et al. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 136. P. 143.
- <sup>17</sup> MacInnes D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981. V. P. 317.
- <sup>18</sup> Ojion T., Miyata S. // Polym. J. 1986. V. 18. P. 95.
- <sup>19</sup> Roncali J., Garnier F. // J. Chem. Soc. Comm. 1986. P. 783.
- <sup>20</sup> Bidan G., Deronzier A., Moutet J. C. // Nuov. J. Chim. 1984. T. 8. P. 501.

- <sup>21</sup> L e m a i r e M. et al.//Proc. of ISEOS.— Kurashiki, Japan; Elsevier Sci. 1986. V. 86, pt. I. P. 11.
- <sup>22</sup> H o r o w i t z G., G a r n i e r F.//Solar Energy Mater. 1986. V. 13. P. 47.
- <sup>23</sup> K i t t e l s e n G. P., W h i t e H. S., W r i g h t o n M. S.//J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 106. P. 7359.
- <sup>24</sup> T s u m u r a A. et al.//Chem. Lett. 1986. P. 863.
- <sup>26</sup> B r e v e t Q., G a r n i e r F., H o r o w i t z G.//ANVAR. 85-08-552.—1985.

*Для дальнейшего чтения по этой теме:*

- H a t f i e l d W. E. Molecular Metals.— New York: Plenum, 1979.
- S k o t h e i m T. A. Handbook on Conducting Polymers.— Marcel Dekker, 1985.
- W u d l F.//Acc. Chem. Res. 1984. V. 17. P. 227. Phil. Trans. Ser. A. 1985. V. 314. (spec. issue)
- H e e g e r A. J.//Synth. Met., Lausanne.
- N a a r m a n n H.//Angew. makromol. Chem. 1982. Bd 109. S. 295.