Elektrisk ledende polymerer

Anders Ravn Sørensen, NKT Research Center A/S.

At en organisk polymer kan have elektriske egenskaber som et metal og mekaniske egenskaber som et plastmateriale vil nok være overraskende for de fleste. Ikke desto mindre har det indenfor de senere år vist sig muligt at fremstille materialer som besidder begge egenskaber i et vist omfang.

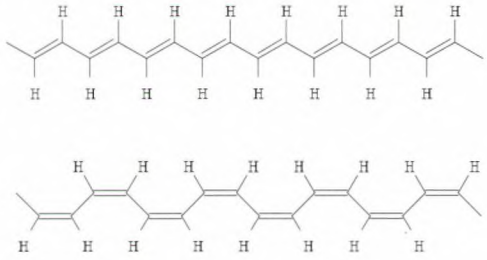
Denne udvikling tog for alvor fart da det i 1977 blev opdaget, at det var muligt at gøre polyacetylen - ofte forkortet PA eller $(CH)_x$ - elektrisk ledende ved kemisk eller elektrokemisk doping[1].

Syntesen af en del af de stoffer der nu kendes som ICP's er ellers ikke af nyere dato. At anilin polymeriserer ved oxidation har således været kendt siden omkring århundredskiftet.

Betegnelsen elektrisk ledende polymerer anvendes om flere forskelige typer af materialer. Naturligvis omfatter betegnelsen materialer som både er en organisk polymer og har elektrisk ledningsevne, disse kaldes også *I*ntrinsicaly *C*onducting *P*olymers eller ICP'er. Men også kompositmaterialer hvori ledningsevnen skyldes et indhold af en ICP betegnes ledende polymerer. Endelig anvendes betegnelsen – især i teknisk sammenhæng – om kompositmaterialer som består af en ikke ledende polymer tilsat et ledende fyldstof – grafit, metalfibre el. lign., hvorved kompositmaterialet bliver ledende.

Typer af ICP.

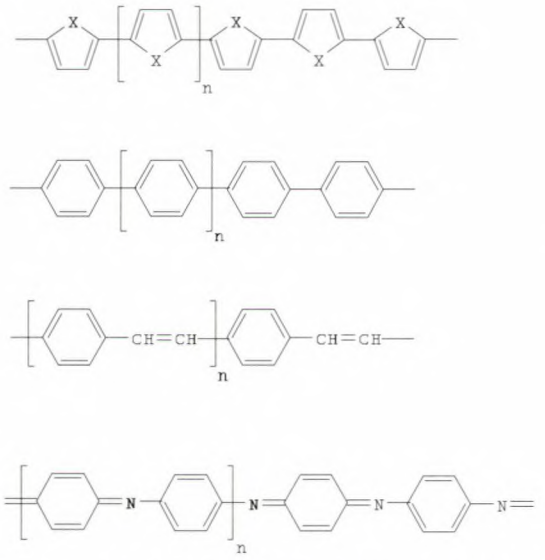
Som nævnt var polyacetylen det første nyere eksempel på at en polymer fremstillet ved polymerisation af en lavmolekylær organisk forbindelse kunne gøres elektrisk ledende. Polyacetylen findes i en cis- og en trans-form som vist i figur 1.



Figur 1.. Polyacetylen i transform (øverst) og cisform (nederst).

Som det fremgår af figuren består polyacetylen af en kulstofkæde bundet sammen med skiftevis enkelt og dobbeltbindinger, hvor hvert kulstofatom desuden er bundet til et brintatom. Denne opbygning er afgørende for at polyacetylen kan gøres ledende idet π-elektronerne i kæden kan delokalisere ladningerne hvis man fjerner eller tilfører enkelte elektroner – dette sidstnævnte kaldes doping.

Brintatomerne i polyacetylen kan erstattes af andre organiske grupper, der specielt kan indgå i ringstrukturer, uden at der derved ændres på at hovedkæden består af alternerende enkelt og dobbeltbindnger; dette er vist i figur 2. Polyacetylen kan således betragtes som en art prototype for ICP's.

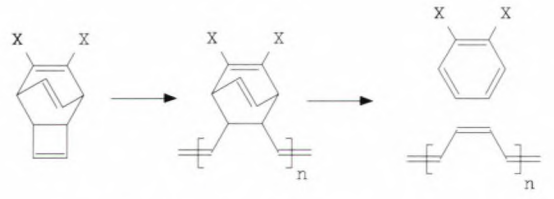


Figur 2. Figuren viser forskellige typer af ledende polymerer: øverst polypyrrol (X=NH), polythiophen (X=S). Dernæst polyparaphenylen, polyparaphenylenvinylen og nederst polyanilin.

Det bør bemærkes, at polyanilin adskiller sig fra de øvrige ICP's ved at have kvælstofatomer som indgår i kæden af alternerende enkelt og dobbeltbindinger.

Fremstilling af ICP's.

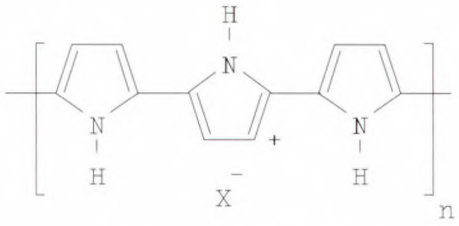
Fremstilling af polyacetylen kan ske direkte ved polymerisation af gasformig acetylen under tilstedeværelse af en katalysator f.eks. $Al(C_2H_5)_3/Ti(OC_4H_9)_4$ eller via en eliminationsproces fra en opløselig precursorpolymer. Se figur 3.



Figur 3. Precursorrute til polyacetylen, $X=CF_3$.

Polypyrrol og polythiophen kan fremstilles ved kemisk eller elektrokemisk oxidation. Til kemisk oxidation anvendes oftest $FeCl_3$ hvorved der dannes pulverformigt materiale, medens det er muligt at fremstille film ved elektrokemisk oxidation. Både ved kemisk og elektrokemisk fremstilling af ICP's vil polymeren fremkomme i oxideret (doped) form

eftersom oxidationspotentialet af den færdige polymer er lavere end oxidationspotentialet af den monomer hvoraf polymeren opbygges. Under reaktionen vil der optages negativt ladede ioner fra reaktionsmediet svarende til graden af oxidation, hvilket vil sige ca. en modion for hver tre heterocykliske ringe.



Figur 4. Ved fremstilling af polypyrrol vil der i den ledende form findes en ladning for hver tre heterocykliske ringe.

Elektrokemisk fremstillede film kan efter fremstillingen reduceres elektrokemisk uden at strukturen nedbrydes. Denne neutrale form vil atter kunne oxideres og reduceres elektrokemisk ved at man påtrykker polymeren forskellige elektriske potentialer.

Polyparaphenylenvinylen og polythienylenvinylen fremstilles i en totrinsproces ud fra henholdsvis 1,4-bis-chloromethylbenzen og 2,5-bis-chloromethylthiophen.

Foruden de ovenfor nævnte ICP's er der grund til at nævne polyalkylthiophen og polyalkylpyrrol der adskiller sig fra polythiophen og polypyrrol ved at være fremstillet udfra de 3-alkylerede heterocykliske forbindelser. Disse ICP's har en lavere ledningsevne end de usubstituerede polymerer, men til gengæld har de bedre mekaniske egenskaber og er bla. opløselige i organiske solventer som $CHCl_3$ og THF hvilket gør øger deres anvendelsespotentiale.

De her nævnte typer af ledende polymerer er blandt de hyppigst studerede, der findes desuden en lang række af beslægtede typer, som det imidlertid vil føre for vidt at komme ind på her. En oversigt findes f.eks. i Handbook of Conducting Polymers[2].

Ledningsmekanismer i ICP's.

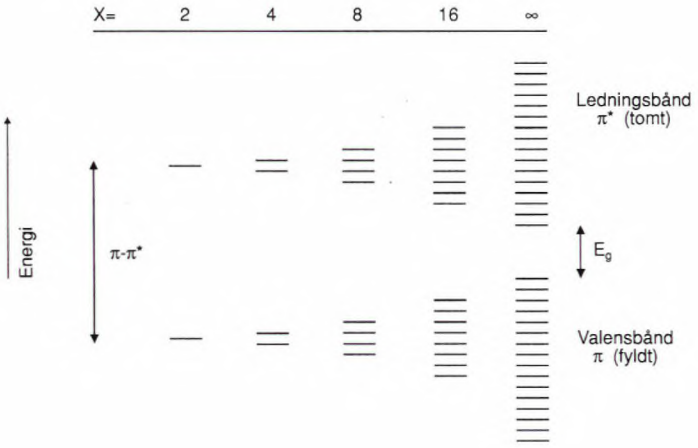
Polyacetylen er den simpleste form for ICP og PA er også det mest undersøgte når det gælder ledningsmekanisme og andre aspekter af teoretiske interesse omkring ICP's. Polyacetylen er derfor valgt til en kort kvalitativ gennemgang af grundlaget for elektrisk ledningsevne i ICP's.

Π-elektronsystemet i polyacetylen kan let delvis oxideres af en lang række oxidationsmidler – jævnfør nedenstående reaktionsskema – ofte anvendes I_2 i dampform eller opløst i CCl_4.

$$[CH]_x + 1{,}5yI_2 \rightarrow [CH^{+y}(I_3)^-_y]_x \quad (y<0{,}07)$$

Ved den viste reaktion ændres ledningsevnen (σ) drastisk fra $\sigma = 10^{-5}$ S/cm til $\sigma = 10^3$ S/cm. Hvis den anvendte polyacetylen er blevet behandlet således at polymerkæderne ligger orienteret i en bestemt retning er det endog muligt at opnå ledningsevner på helt op til 10^5 S/cm i strækretningen. Til sammenligning kan nævnes, at kobber har en ledningsevne på omkring 10^6 S/cm.

Forklaringen på denne drastiske ændring i ledningsevnen som følge af dopning skal søges i den orbitalopbygning der findes i polykonjugerede materialer som polyacetylen.

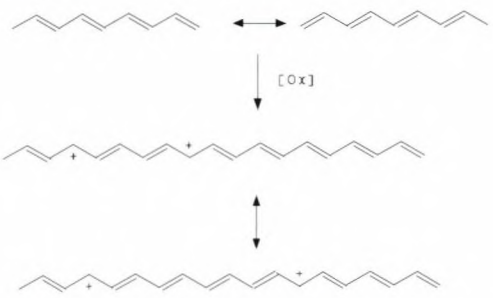


Figur 5. Principdiagram over båndstrukturen i $(CH)_x$ når x stiger fra 2 mod ∞. (Fra ref. 3).

Polyacetylen kan formelt opbygges ved fortløbende at sammenføje (CH)-enheder der hver indeholder en uparret p_π-elektron. Herved opbygges der når et stort antal (CH)-enheder er sammenføjet dels et fyldt π-bånd (valensbåndet) og dels et ikke fyldt π*-bånd (ledningsbåndet). Energiforskellen imellem det øverste niveau i valensbåndet og det nederste niveau i ledningsbåndet kaldes energigabet E_g. I metaller er E_g nul medens E_g for typiske isolatorer er op til 2,5 eV. Trans polyacetylen er en halvleder med E_g = 1,4 eV. Polyacetylen i den ikke dopede form har således et fyldt valensbånd og et tomt ledningsbånd. Oxideres polyacetylen jævnfør reaktionligningen ovenfor vil der fjernes elektroner fra valensbåndet som derefter kun vil være delvist fyldt. Dette medfører at elektronerne vil kunne bevæge sig igennem stoffet og den kraftige stigning i ledningsevne efter doping kan observeres. Hvis man i stedet for at fjerne elektroner fra stoffet tilføjer elektroner vil disse være tvunget ind i tilstande svarende til energiniveauer over π-båndet idet dette er fyldt, resultatet bliver igen at der dannes et delvist fyldt bånd med deraf følgende elektrisk ledningsevne. En sådan reduktion af polyacetylen kan udføres med alkalimetaller f.eks. i form af natrium-naphtalid. De opnåelige ledningsevner er dog ikke så høje som det der fås ved oxidation.

Det er væsentligt at bemærke at der i polyacetylen ingen energiforskel er mellem grundstrukturens to resonansformer. Dette bevirker, at hvis der findes mere end én ladning på samme polymerkæde vil molekylets energi, når der ses bort

fra coulombkræfter ikke være afhængig af afstanden mellem de to ladninger.



Figur 6. De to resonansformer af PA har samme energi indhold og giver ved oxidation samme struktur.

Det bevirker at der i polyacetylen med lav dopningsgrad kan dannes et såkaldt solitonbånd beliggende mellem valens og ledningsbåndet. Solitonbåndet dannes når der findes tilstrækkeligt mange ladninger på den enkelte kæde til at disse begynder at påvirke hinanden. Når dette sker vil ladningerne f.eks. kunne spinparres hvorved der dannes spinløse ladningsbærere. π^*-båndet forbliver derimod tomt i den ledende form. At der er tale om spinløse ladningsbærere viser sig ved, at stoffet har høj ledningsevne men kun lille magnetisk susceptibilitet.



Figur 7. Båndstrukturen i polyacetylen efter doping. (Fra ref. 3).

Polyacetylen adskiller sig derved fra de øvrige ICP's, som f.eks. polyheterocykliske stoffer og polyparaphenylen hvor der ved adskillelse af ladningerne samtidig finder en overgang fra benzoid til quinoid form sted. Se figur 8. Denne overgang er energikrævende idet den quinoide form har et højere energinindhold end den benzoide form.



Figur 8. Adskillelse af ladningerne i polyparaphenylen kræver omlejring fra benzoid til quinoidstruktur, vist for bipolaroner.

Anvendelsesmuligheder for ICP's.

Elektrisk ledende polymerer er allerede blevet anvendt til fremstilling af kommercielt interessante produkter. Således har BASF/VARTA udviklet et batteri baseret på polypyrrol og Bridgestone-Seiko har udviklet og markedsført et genopladeligt polyanilin-lithium-batteri. Sidstnævnte overgår de konventionelle NiCd-batterier mht. opnåeligt spændingsfald, strømtæthed og har en mindre grad af selv-afladning.

Der findes desuden mulige anvendelser af polypyrrol i fremstilling af kondensatorer hvor polypyrrolbaserede kondensatorer bedre bevarer kapacitansen end elektrolytkondensatorer ved høje frekvenser og desuden er mere temperaturstabile end elektrolytkondensatorer[4].

Af andre potentielle anvendelser indenfor elektronikområdet kan nævnes at det er muligt at anvende ICP's i Metal-Insolator-Semiconductor-Field-Effect-Transistors.

Da de fleste typer af ICP's kun er svagt farvede i den neutrale form men kraftigt farvede eller sorte i den oxiderede form vil den reversible oxidation-reduktion kunne udnyttes til fremstilling af elektrokrome materialer til f.eks. lysskilte etc.

En række af de mest almindelige ICP's f.eks. polyparaphenylenvinylen og polythiophen udviser desuden store tredie ordens optiske effekter (χ^3-værdier) hvilket gør stofferne interessante i forbindelse med ikke lineær optik.

Ved at fremstille ICP's hvori der er indbygget passende funktionelle organiske grupper er det muligt f.eks. at fremstille ICP's der vil kunne blandes med almindeligt anvendte polymerer som f.eks. polyethylen som derved kan gøres elektrisk ledende selv med et forholdsvis lille indhold af ledende polymer. Sådanne kompositmaterialer vil kunne anvendes til så forskellige formål som feltfordelingslag på højspændingskabler, skærmning mod elektromagnetisk stråling og antistatiske belægninger.

Forsknings og udviklingsarbejdet på NKT Research Center A/S inden for elektrisk ledende polymerer omhandler først og fremmest syntese af modificerede former for ICP's og fremstilling af procesbare kompositmaterialer deraf.

Referencer:

1) A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang, C.R.Fincher,Jr., Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis and S.C.Gau Phys.Rev.Let.,**39**,1098,(1977).

2) T.A.Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker 1986.

3) A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein, Makromol.Chem., Macromol.Symp. **51**,11,(1991).

4) A.Techagumpuch, H.S.Nalwa, S.Miyata, Elektroresponsive Mol.Polym.Syst. **2**,257,(1991).

Anders Ravn Sørensen Civilingeniør fra Danmarks Tekniske Højskole (1990). Afgangsprojekt ved Institut for Organisk Kemi. Derefter ansat ved NKT Research Center A/S, hvor han er i gang med et erhvervsforskerstudium indenfor elektrisk ledende polymerer.