

**ELS PREMIS NOBEL  
DE L'ANY 2000**

**SOBRE EL  
PREMI NOBEL DE QUÍMICA  
CONCEDIT A**

**ALAN J. HEEGER,  
ALAN G. MacDIARMID I  
HIDEKI SHIRAKAWA,**

**A CÀRREC DE  
CONCEPCIÓ ROVIRA,  
DE L'INSTITUT DE CIÈNCIA  
DE MATERIALS DE BARCELONA  
DEL CONSELL SUPERIOR  
D'INVESTIGACIONS CIENTÍFIQUES**

**«METALLS SINTÈTICS»: UN NOU PAPER  
PER ALS POLÍMERS ORGÀNICS. EL PREMI NOBEL  
DE QUÍMICA DE L'ANY 2000**

L'Acadèmia de Ciències Sueca ha guardonat amb el Premi Nobel de Química de l'any 2000 dos químics, Alan G. MacDiarmid i Hideki Shirakawa i un físic, Alan J. Heeger «pel descobriment i el desenvolupament dels polímers orgànics conductors» que han obert la porta a una gran diversitat de possibilitats científiques i tecnològiques dins el camp dels nous materials.

En el comunicat de premsa de l'Acadèmia de Ciències Sueca on es comunica la concessió del Premi es dona la justificació següent:

*Plàstics que condueixen l'electricitat*

Normalment hom pensa que els plàstics, a diferència dels metalls, no condueixen el corrent elèctric i, de fet, s'utilitzen per aïllar els fils de coure dels cables elèctrics ordinaris. Els llorejats amb el Premi Nobel de Química d'enguany són recompensats per un descobriment revolucionari: un plàstic pot esdevenir, després de certes modificacions, conductor de l'electricitat.

Les matèries plàstiques són un tipus de polímer, macro-molècules en les quals l'estructura es repeteix regularment en cadenes llargues. Perquè un polímer pugui conduir l'electricitat, ha de tenir alternança d'enllaços dobles i senzills entre els seus àtoms de carboni. També ha d'estar «dopat», cosa que consisteix a treure-li electrons (per oxidació) o a donar-li'n (per reducció). Aquests «forats» o electrons suplementaris es poden desplaçar al llarg de tota la molècula, que es torna, d'aquesta manera, conductora de l'electricitat.

Heeger, MacDiarmid i Shirakawa van fer el seu descobriment a finals dels anys setanta i des d'aleshores han fet dels polímers conductors un camp de recerca de gran importància tant per als químics com per als físics. Aquestes investigacions han do-

nat lloc també a importants aplicacions pràctiques. Els plàstics conductors s'usen, o bé estan en curs de desenvolupament industrial, entre d'altres aplicacions com a antiestàtics per a pel·lícules fotogràfiques, pantalles protectores de les radiacions electromagnètiques en telèfons mòbils i pantalles d'ordinadors i finestres «intelligents» (que poden eliminar la llum solar). A més, els polímers semiconductors han estat recentment desenvolupats com a díodes emissors de llum i transistors en cel·les solars i pantalles de telèfons mòbils i minitelevisors.

La recerca en els polímers conductors està també estretament relacionada amb el ràpid desenvolupament de l'electrònica molecular. En el futur podrem produir transistors i altres components electrònics consistents en una sola molècula, fet que repercutirà en un increment de la velocitat i una disminució de la mida dels ordinadors. Un ordinador com el que avui portem en una maleta cabrà en un rellotge de polsera...

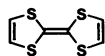
El fet que dins la terna guardonada amb el Nobel de Química es trobi un físic, Alan J. Heeger, és una clara indicació del caràcter intrínsecament interdisciplinari del camp dels nous materials, on cal reunir els coneixements de la propietat que es vol per al material, la manera d'arribar a la seva síntesi i l'estudi de la relació entre l'estructura molecular i la supramolecular amb les propietats i prestacions buscades. De fet, la publicació del descobriment dels polímers conductors es va fer primerament el 1977 en una revista de Química, *The Journal of Chemical Society; Chemical Communications*, en l'article «Síntesi de Polímers Orgànics Conductors de l'electricitat: Derivats Halogenats del Poliactilè (CH)<sub>x</sub>», d'Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang i Alan J. Heeger i seguidament, també el 1977, es va publicar en una revista de Física, *Physical Review Letters*, l'article «Conductivitat Elèctrica en el Poliactilè Dopat», de C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau i A. G. MacDiarmid.

El descobriment dels polímers conductors es va fer durant la dècada dels setanta, quan el desenvolupament dels polímers es-

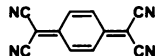
tava molt avançat i la indústria d'aquests materials tenia una gran importància, atesa l'enorme quantitat d'aplicacions que tenen. Hem de pensar que tots els plàstics són polímers, macromolècules constituïdes per unitats que es repeteixen formant llargues cadenes com si fossin un collaret de perles.

Els industrials adoren els plàstics perquè són lleugers, barats i fàcils de processar. Però en el camp de l'electrònica els plàstics es feien servir únicament per fabricar les capses que envolten els circuits i cobrir els cables que fan el treball electrònic.

Pocs anys abans que Shirakawa, MacDiarmid i Heeger descobriessin el 1977 com aconseguir que un polímer orgànic es comportés com a conductor, la idea que un plàstic pogués conduir l'electricitat de la mateixa manera que ho fa un metall era inversemblant, ja que tradicionalment tots els compostos orgànics han estat considerats com a aïllants elèctrics i, de fet, la gran majoria ho són. Malgrat això, ja a l'any 1911, McCoy i Moore van publicar al *Journal of the American Chemical Society* un article amb el títol «Amalgames orgàniques: substàncies amb propietats metàl·liques compostes en part d'elements no metàl·lics» en el qual conclouen: *«pensem que els radicals orgànics de les nostres amalgames es troben en l'estat metàl·lic i, per tant, que és possible preparar substàncies metàl·liques constituïdes per elements no metàl·lics»*. Van haver de passar més de seixanta anys perquè se sintetitzés, el 1973, el primer metall orgànic, el complex format per una molècula orgànica donadora: el tetrathiafulvalè (TTF) i una altra d'acceptadora: el tetracianoquinodimetà (TCNQ).



TTF

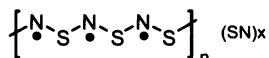


TCNQ

Des d'aquest descobriment, la recerca en el camp dels metalls orgànics va créixer exponencialment i la dècada dels setanta pot ser considerada com a fonamental per a l'inici d'un nou camp de la ciència de materials, el dels *metalls sintètics*, que també ha portat al descobriment de *superconductors orgànics*. Aquests compostos van fascinar des del començament els investigadors químics

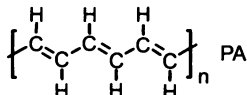
i físics, ja que els compostos orgànics, tant si són monomèrics com polimèrics, permeten una enorme varietat d'estructures per modificacions sintètiques, i es va fer possible tenir conductivitat elèctrica i superconductivitat en compostos fets a mida. La perspectiva de combinar la recerca bàsica amb la tecnologia va atreure una enorme quantitat d'investigadors cap a aquesta àrea. En aquest context, és fonamental el descobriment dels polímers conductors l'any 1977, pel qual s'ha concedit el Premi Nobel a Shirakawa, MacDiarmid i Heeger.

Un altre descobriment important que va precedir el desenvolupament dels polímers orgànics conductors va ser la constatació, l'any 1975, que el polímer inorgànic polinitrur de sofre  $(\text{SN})_x$ , constituït per àtoms no metàl·lics, té una conductivitat a temperatura ambient de  $10^4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , que és quasi comparable a la conductivitat del coure ( $\approx 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). A més, aquest polímer, format per unitats repetitives radicalàries  $(\text{NS}\cdot)$ , es comporta com un superconductor a molt baixa temperatura.



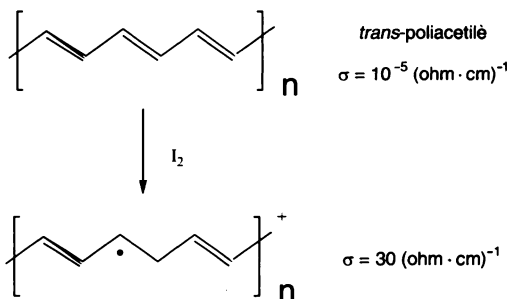
59

Precisament, Alan MacDiarmid i Alan Heeger estaven investigant conjuntament aquest polímer metàl·lic a Filadèlfia al mateix temps que a l'altra part del món, al Japó, Hideki Shirakawa desenvolupava una nova síntesi del poliacetilè (PA), polímer on la unitat repetitiva és  $\text{CH}$ , que li va permetre obtenir-lo en forma de pel·lícula amb proporcions controlades dels isòmers *cis* i *trans* en lloc de la pols negra que s'obtenia abans. A més, per accident, va afegir a la reacció 1.000 vegades més de catalitzador de la quantitat que hi afegia habitualment i, per a sorpresa seva, aquest cop va aparèixer una pel·lícula platejada en comptes de la pel·lícula negra que obtenia habitualment.



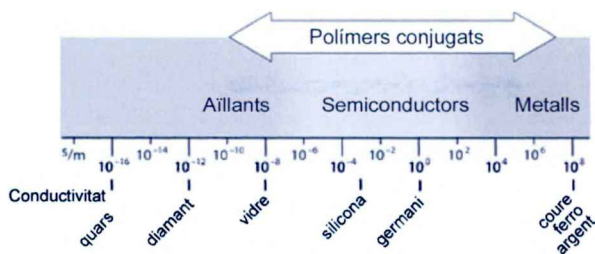
MacDiarmid va ser convidat a Tòquio per donar un seminari sobre el polinitrur de sofre (SN)<sub>x</sub> i es va trobar amb Shirakawa durant la pausa per prendre cafè. L'intercanvi de les seves experiències amb les pel·lícules brillants dels dos polímers va ser el desllorigador del descobriment dels polímers orgànics conductors. Quan MacDiarmid va tenir coneixement del fet que Shirakawa tenia una pel·lícula de poliacetilè (PA) platejat el va convidar a la Universitat de Pennsilvània per estudiar l'oxidació del PA utilitzant com a oxidant vapors de iode. Quan Shirakawa va observar que les propietats òptiques de la pel·lícula de PA variaven en oxidar-lo, MacDiarmid va proposar que el físic amb qui col·laborava, Alan Heeger, mesurés les propietats elèctriques de les pel·lícules. En mesurar la conductivitat de la pel·lícula de *trans*-poliacetilè oxidat amb iode la seva alegria va ésser enorme, ja que la conductivitat era deu milions de vegades més gran que la de la pel·lícula sense oxidar! i tenia una conductivitat  $\sigma = 30 \text{ (ohm} \cdot \text{cm)}^{-1}$  tan alta com la de molts metalls.

60



Així van començar l'aventura dels polímers conductors els tres investigadors guardonats amb el Nobel del 2000 i des d'aleshores s'han sintetitzat molts tipus de polímers conductors amb un gran interval de conductivitats i el camp ha crescut enormement, donant lloc a moltes aplicacions noves.

Tots tres continuen treballant activament en el camp en diferents universitats, pertanyen al Consell Científic Assessor de les diverses edicions del Congrés de Metalls Sintètics i són coeditors



de diverses revistes, d'entre les quals destaca *Synthetic Metals*, de la qual Alan Heeger és l'editor en cap.

Per tal d'entendre com es va arribar al descobriment dels polímers conductors ens hem de preguntar quins coneixements van permetre als químics MacDiarmid i Shirakawa pensar que l'oxidació del polímer orgànic poliacetilè podria donar lloc a un pel·lícula conductora. Les eines bàsiques per entrar en el món fascinant dels metalls orgànics són, a més de la síntesi orgànica, els criteris de la química supramolecular i d'estat sòlid i els coneixements dels principis que governen el transport electrònic.

61

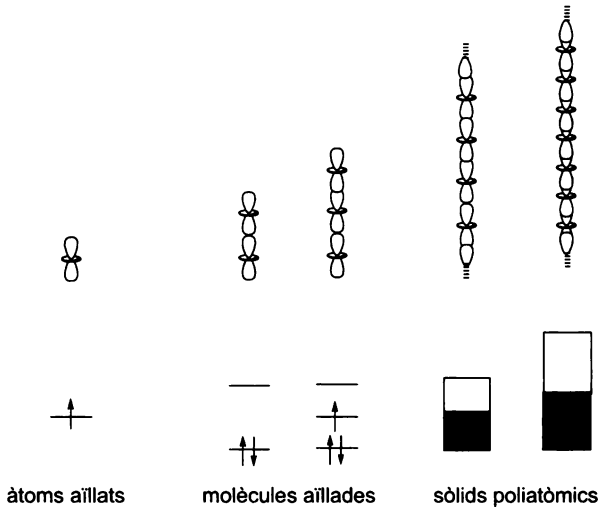
## LA CONDUCTIVITAT

Per tal que qualsevol material condueixi el corrent elèctric, els electrons que componen els seus àtoms s'han de moure lliurement en una direcció determinada per a l'aplicació d'un camp elèctric. Hi ha dues condicions bàsiques perquè això pugui passar:

- Formació de bandes d'energia
- Ocupació parcial de les bandes en què es troba el nivell de Fermi

Les bandes d'energia es formen per interacció dels orbitals i, així com la interacció de dos orbitals dóna lloc a un orbital enllaçant i un altre d'antienllaçant d'energia més gran, la interacció de  $2n$  orbitals dóna lloc a  $n$  orbitals enllaçants i  $n$  d'antienllaçants.

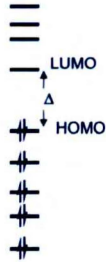
L'energia dels orbitals del mateix tipus és molt similar, per la qual cosa no es tenen orbitals discrets, sinó un continu d'orbitals que s'anomena *banda d'energia*. La banda formada amb els orbitals enllaçants s'anomena *banda de valència* i la formada pels orbitals no enllaçants, *banda de conducció*. La figura següent mostra la formació de la banda de valència mitjançant la interacció d'àtoms que tenen un sol electró a l'orbital ocupat de més alta energia.



De la mateixa manera que les característiques dels orbitals moleculars defineixen les propietats de les molècules, les característiques de les bandes determinen el comportament electrònic dels sòlids. En l'esquema següent es presenten algunes de les relacions que es poden establir entre els termes normalment usats per a les molècules aïllades i els que es fan servir per als sòlids.

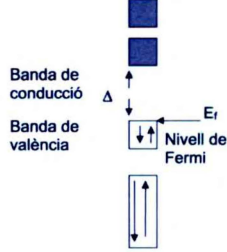


### Molècules aïllades



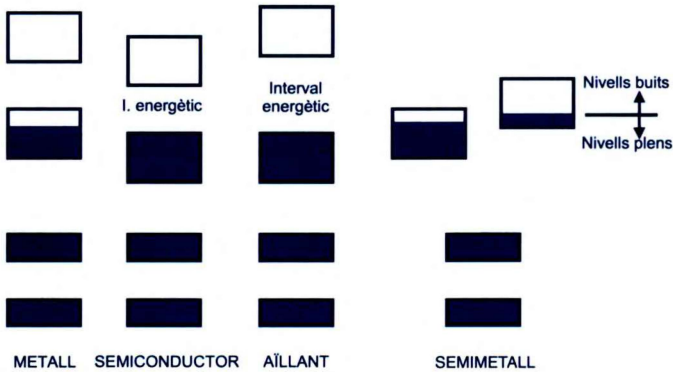
Orbitals moleculars  
HOMO  
LUMO  
Distorsió de Jahn-Teller  
Degeneració d'orbitals

### Sòlids



Orbitals cristal·lins  
Banda de valència  
Banda de conducció  
Distorsió de Peierls  
Densitat d'estats

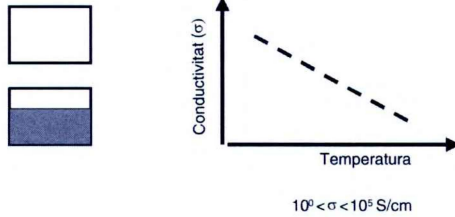
Depenent del nombre d'electrons que ocupin les bandes i de com sigui la separació energètica que hi ha entre elles, les propietats del sòlid seran diferents. En l'esquema següent veiem diferents situacions:



En el cas d'un metall, la banda de valència està ocupada parcialment, per la qual cosa els electrons es poden moure gairebé lliurement dins la banda amb una despesa energètica molt baixa.

La confirmació que un compost és metàl·lic la dóna la mesura de la seva conductivitat elèctrica, que és alta a temperatura ambient i augmenta quan disminueix la temperatura.

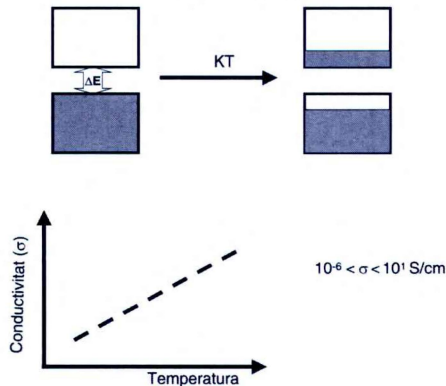
### METALL



Un semiconductor té una banda totalment plena i una altra, situada a energies una mica superiors, que està totalment buida, per la qual cosa es necessita energia tèrmica per tal que els electrons passin d'una banda a l'altra. Quan la banda de conducció està parcialment plena, ja estem en les condicions idònies perquè pugui tenir lloc el transport electrònic. La conductivitat dels semiconductors és més baixa que la dels metalls i disminueix quan decreix la temperatura.

64

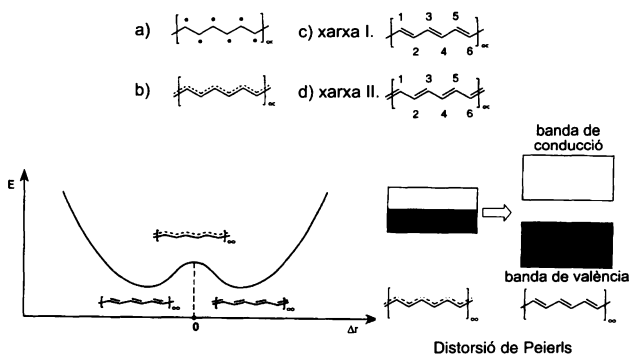
### SEMICONDUCTOR



Quines característiques ha de tenir un polímer perquè es donin les condicions necessàries per a la conductivitat? Si ens fixem en l'exemple clàssic, el poliacetilè  $(CH)_x$ , veiem que és un polímer conjugat, és a dir, que cadascun dels carbonis de la cadena principal està enllaçat mitjançant enllaços  $\sigma$  a només tres àtoms, en el cas del poliacetilè dos carbonis i un hidrogen. En un polímer conjugat, tres dels quatre electrons de cada carboni resideixen en orbitals  $\sigma$  enllaçants, mentre que el quart resideix en un orbital  $p_z$  deslocalitzat. Els orbitals  $p_z$  dels carbonis veïns se superposen, amb la qual cosa es forma una banda d'energia que, segons si està totalment o parcialment plena, donarà lloc a propietats semiconductoras o metàl·liques.

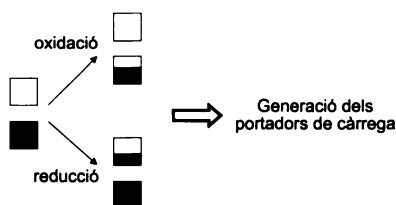
En el cas concret del poliacetilè, en què la unitat repetitiva, CH, té un sol electró en l'orbital  $p_z$ , la banda que es forma està plena només fins a la meitat, amb la qual cosa es compleixen les dues condicions perquè sigui un metall. No obstant això, com hem dit abans, el poliacetilè neutre no és un bon conductor i, de fet, els estudis experimentals mostren que és un semiconductor amb un interval energètic més gran que 1,5 eV. Aquest fet és degut a la denominada distorsió de Peierls, que dóna lloc a dos estats fonamentals degenerats de més baixa energia en els quals els orbitals  $\pi$  no estan deslocalitzats sinó que es formen enllaços localitzats amb alternança

El poliacetilè



d'enllaços dobles i senzills tal com es veu en les representacions c) i d) de la figura de la pàgina anterior. Aquesta distorsió, que representa doblar la cel·la, obre un interval energètic al nivell de Fermi, fet pel qual el compost es comporta com a semiconductor.

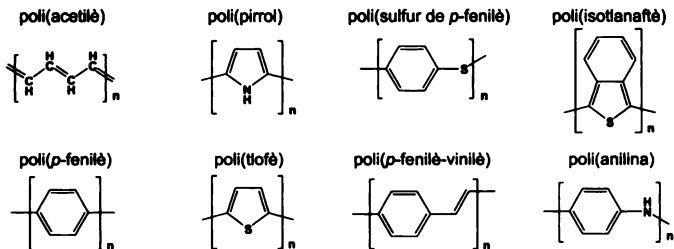
Per tal de fer metàl·lic el poliacetilè, o qualsevol altre polímer conjugat que presenti els mateixos fenòmens, s'ha de buidar mitjançant una oxidació (pèrdua d'electrons) la banda de valència o bé omplir mitjançant una reducció (guany d'electrons) la banda de conducció, amb la qual cosa una de les dues bandes estarà semiocupada i tornarem a tenir les condicions necessàries perquè els electrons es desplacin dins de la banda. Aquest procés s'anomena normalment *dopatge* i comporta, no sols una variació en l'estructura electrònica del polímer, sinó una modificació de la seva morfologia i composició, perquè el polímer passa de ser neutre a estar carregat positivament o negativament i, per tal de mantenir l'electroneutralitat, incorpora contraions.



Així, doncs, els requisits necessaris per obtenir un polímer conductor són dos:

- Que el *polímer* sigui *conjugat*, és a dir, que presenti alternança d'enllaços dobles (enllaços  $\pi$ ) i senzills (enllaços  $\sigma$ ) per tal de *formar bandes d'energia*.
- *Dopar el polímer* (oxidació o reducció incompleta) per tenir una *ocupació parcial de la banda*.

En la figura següent es mostren diferents polímers conjugats que són semiconductors amb intervals energètics entre la banda de valència i la de conducció molt diferents i que mitjançant dopatge donen lloc a materials conductors:



Depenent del tipus de dopant, del grau de dopatge i de les característiques morfològiques i estructurals, els polímers conjugats tenen propietats de transport molt diferents. En la taula següent es resumeixen els intervals de conductivitats ( $\sigma$ ) assolits amb diferents polímers conjugats:

Polímer	$\sigma$ (S/cm)
Poliacetilè (CH) <sub>x</sub>	$10^{-1} - 10^5$
Polipirrol PPy	$10^{-2} - 3 \times 10^2$
Politiofè PT	$2 \times 10^{-2} - 4 \times 10^2$
Poli(3-metiltiofè) PMT	$1 - 2 \times 10^3$
Poli(p-fenilè) PP	$10^{-3} - 10^4$
Poli(p-fenilè-vinilè) PPV	$10^{-1} - 10^4$
Polianilina PANI	$4 \times 10^{-4} - 4 \times 10^2$

67

L'estudi de macromolècules  $\pi$ -conjugades és, com hem comentat abans, intrínsecament interdisciplinari i requereix l'experiència de químics, físics i científics de materials. Molt sovint en les diferents subdisciplines del camp dels polímers conjugats s'usen terminologies diferents per parlar dels mateixos conceptes i fenòmens, especialment pel que fa als estats electrònics de les cadenes polimèriques neutres i carregades quan es produeix relaxació d'enllaços. En la taula següent es mostra el paral·lelisme existent entre la terminologia física utilitzada per descriure les excitacions

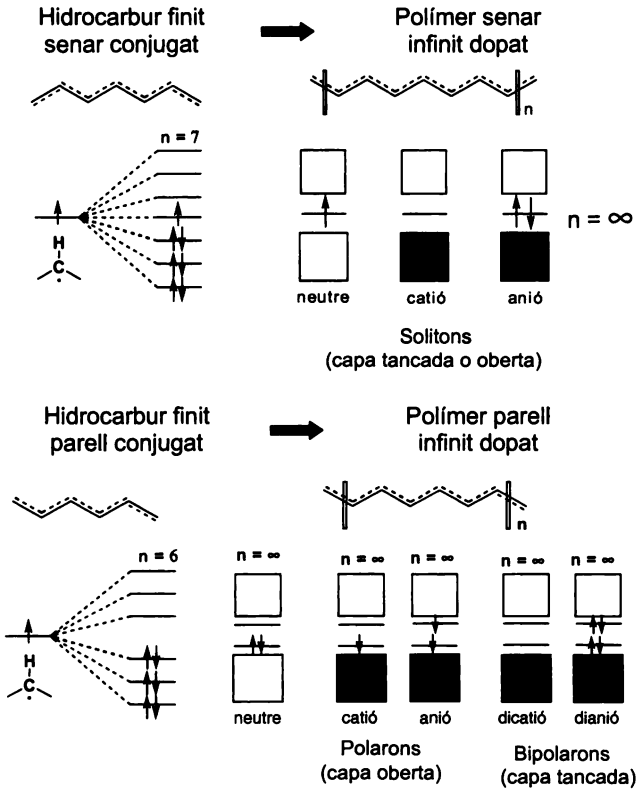
no lineals dels polímers conductors, que deriva del vocabulari desenvolupat en física d'estat sòlid per a l'estudi dels sistemes extensos, i la terminologia química que enfatitza la geometria molecular local en la proximitat de les càrregues i espins de la cadena polimèrica:

Terme físic	Terme químic
Estat no dopat	Estat neutre
ona d'ordre d'enllaç	alternança d'enllaços
ona de densitat de càrrega	diferència en la longitud d'enllaç
cel·la unitat	monòmer, fórmula unitat
funció de treball	potencial d'ionització
electronegativitat	afinitat electrònica
banda de valència	banda $\pi$ , HOMO, nivell enllaçant
banda de conducció	banda $\pi^*$ , LUMO, nivell no enllaçant
Dopatge	Química redox
típus p	oxidació
típus n	reducció
dopant típus p	agent oxidant
dopant típus n	agent reductor
Solitons	Estats no enllaçants
neutre	radical neutre
positiu	catió
negatiu	anió
Polarons	Ions radicals
polarons positius, vacants amb	catió radical
distorsió de xarxa associada	
polarons negatius, electró amb	anió radical
distorsió de xarxa associada	

Bipolarons	ions
bipolarons positius	dications
bipolarons negatius	dianions

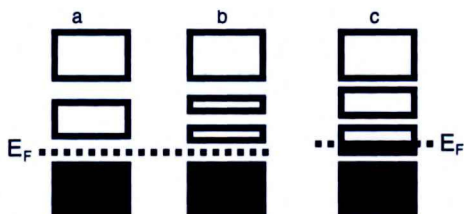
La formació de totes aquestes espècies carregades té implicacions electròniques i estructurals molt importants que són les responsables tant de les propietats elèctriques com d'altres d'òptiques i mecàniques que donen lloc a diferents aplicacions per als polímers conjugats.

Per entendre el que passa quan s'injecta càrrega positiva o negativa (es dopa) en aquests compostos veurem l'exemple dels diferents nivells energètics i la seva ocupació per electrons dels polímers dopats que resulten de fer cadenes infinites partint d'hidrocarburs conjugats finits. Quan l'hidrocarbur conjugat és senar, té un orbital molecular semiocupat (SOMO), és a dir, té un electró deslocalitzat que en el polímer dóna lloc a solitons neutres radicalaris i que, en afegir o treure un electró, donen lloc a solitons carregats diamagnètics. Si partim d'un hidrocarbur finit conjugat parell no tenim cap electró desaparellat i aquest es produeix traient-ne o posant-hi un electró, amb la qual cosa es formen els polarons (de capa electrònica oberta) o els bipolarons (de capa electrònica tancada) en el cas d'afegir-hi o treure'n dos electrons. Totes aquestes espècies són les portadores de càrrega i ocupen orbitals situats molt a prop de les bandes de valència i conducció del polímer, tal com veiem en l'esquema següent:

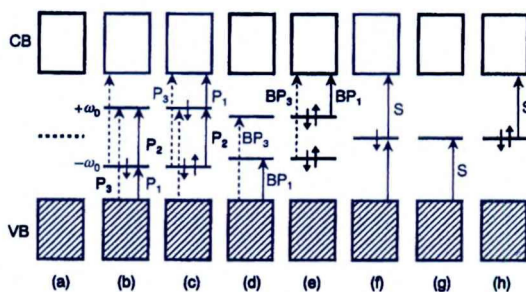


Quan el dopatge és més intens, és a dir, quan es generen més portadors de càrrega, es formen bandes d'energia intermèdies entre la banda de valència i la banda de conducció, tal com es mostra en la figura següent:



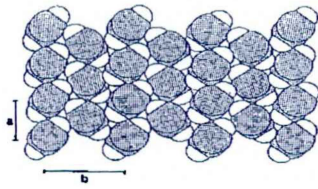


L'existència de totes aquestes espècies s'ha posat de manifest per les variacions que s'observen en l'espectre electrònic dels polímers en dopar-los, ja que tant el nombre de transicions òptiques possibles (en l'infraroig proper) com l'energia de cadascuna d'elles és diferent, tal com podem observar en l'esquema que segueix. Així mateix, moltes vibracions moleculars que no són actives en l'infraroig en els polímers neutres es tornen actives en presència de defectes carregats.

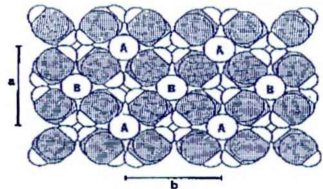


(a) neutre (b) positiu (c) polaró negatiu (d) bipolaró positiu  
(e) bipolaró negatiu (f) solità neutre (g) solità positiu (h) solità negatiu

A més de les implicacions electròniques, quan es dopa un polímer conjugat, hi ha un canvi estructural important pel fet que s'introdueix un contraïó per tal de mantenir la neutralitat del compost. Això provoca un augment del volum, que és més gran com més alt és el grau de dopatge. També es pot modular aquest canvi introduint-hi contraïons que tinguin geometries, càrregues i volums diferents. En la figura següent veiem l'exemple del poliacetilè, que manté el mateix tipus d'estructura quan és neutre o està dopat, però canvia considerablement els paràmetres de xarxa.



*trans*-poliacetilè neutre

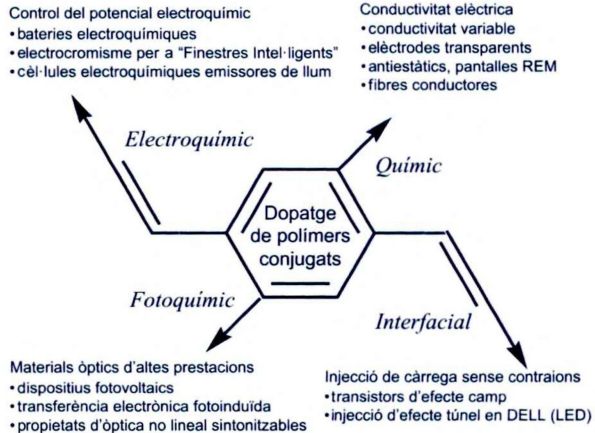


*trans*-poliacetilè dopat

S'han mesurat experimentalment els paràmetres de xarxa per al poliacetilè dopat amb metalls alcalins i s'ha observat que augmenten en augmentar el volum del metall, passant, per exemple, de ser  $a' = 5,98$  quan el dopant és  $K^+$  a ser  $a' = 6,47$  quan és  $Cs^+$ .

Veiem, doncs, que el dopatge dels polímers conjugats dóna lloc a una gran varietat d'importants i interessants fenòmens que defineixen el camp. Hi ha diferents maneres d'injectar càrrega (dopat) als polímers de forma reversible i cada forma pot donar lloc a aplicacions diferents perquè els canvis electrònics i estructurals que es produeixen són diferents. En la figura següent s'esquemmatitza el tipus de dopatge que resulta més adient per tal d'obtenir materials amb algunes aplicacions determinades:

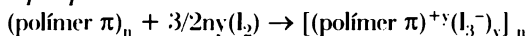
72



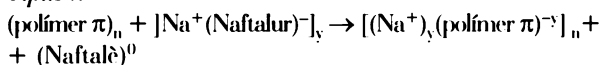
## Dopatge químic

El descobriment inicial de la possibilitat de dopar els polímers conjugats es va fer, com ja hem comentat abans, amb la transferència de càrrega al poliacetilè mitjançant la química redox. En les equacions següents s'il·lustren els dos tipus de dopatge, oxidació (dopatge tipus p) i reducció (dopatge tipus n):

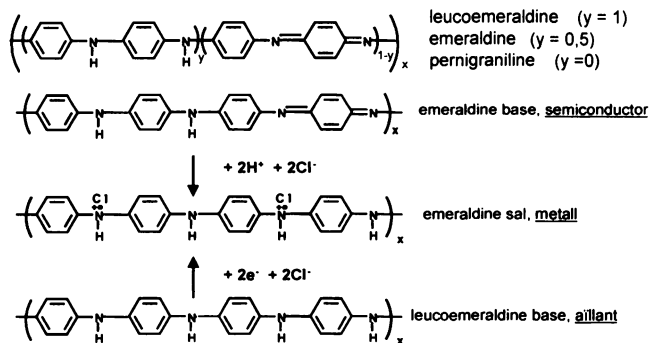
### Tipus p



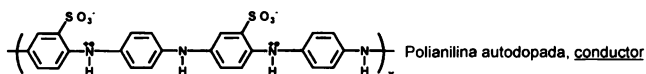
### Tipus n



La polianilina també es pot dopar mitjançant un altre tipus de reacció química, ja que la protonació per reaccions àcid-base dona lloc a una reacció redox interna que converteix la base emeraldina, semiconductor, en la sal emeraldina, metàl·lica:



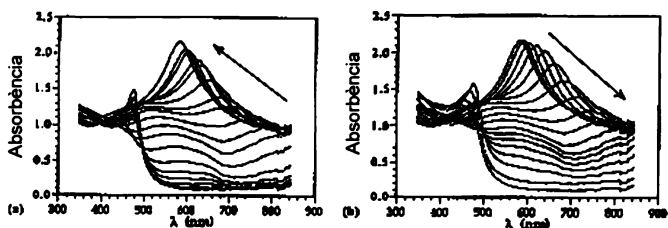
Així mateix es pot obtenir polianilina autodopada introduint un substituent aniónic com el sulfonat:



### Dopatge electroquímic

En el dopatge electroquímic l'elèctrode aporta la càrrega del procés redox al polímer al mateix temps que els ions, que provenen de l'electròlit, es difonen en l'estructura del polímer. El nivell de dopatge ve determinat pel voltatge entre el polímer conductor i el contraelèctrode a l'equilibri electroquímic. D'aquesta manera es pot arribar a qualsevol nivell de dopatge homogeni ajustant la cel·la electroquímica a un voltatge aplicat fix i esperant el temps necessari per establir l'equilibri electroquímic en el sistema (el que ve indicat perquè el corrent que passa a través de la cel·la és zero). Amb aquest sistema s'obtenen dopatges intermedis molt reproduïbles i la qualitat del material obtingut és molt bona. En el cas, per exemple, del polipirrole s'obté, per polimerització electroquímica del pirrole, el polímer dopat com un film homogeni sobre l'elèctrode. El dopatge és reversible i es pot fer, d'una manera molt controlada, el que queda reflectit en la figura següent, en què es mostra l'evolució del seu espectre electrònic en funció del potencial d'oxidació (a) i de reducció (b) entre -900 i 400 mV:

74



### Dopatge fotoquímic

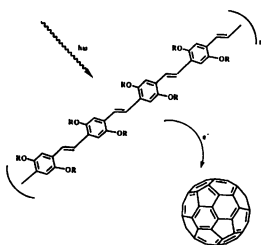
El polímer semiconductor s'oxida localment, i molt a prop es redueix, mitjançant fotoabsorció i separació de càrregues:



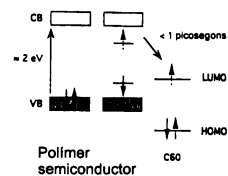
Després de la fotoexcitació des de l'estat fonamental fins a

l'estat excitat de més baixa energia amb la simetria adequada, la recombinació a l'estat fonamental pot ser radiativa o no radiativa, amb la qual cosa els polímers exhibeixen luminiscència (per exemple PPV i PPP) o no (per exemple PA i PT).

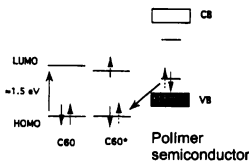
La separació de càrrega i la generació de portadors de càrrega lliures que segueixen la fotoexcitació s'incrementa significativament per transferència de càrrega fotoinduïda a un acceptor afegit al medi, com per exemple el C<sub>60</sub>.



Transferència electrònica fotoinduïda

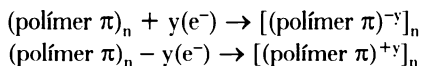


Transferència de vacants fotoinduïda



*Dopatge per injecció de càrrega*

Els electrons s'injecten en la banda π\* (banda de conducció) o es treuen de la banda π (banda de valència) des de contactes metàl·lics.



En aquest cas, a diferència dels dopatges químics i electroquímics, no s'afegeix cap contraió al polímer.

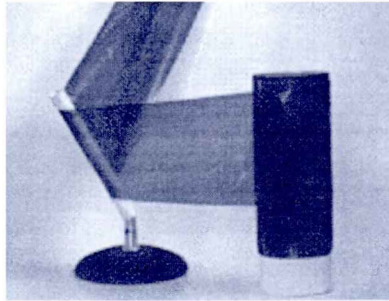
Atès que segons el tipus de dopatge s'introdueixen diferents modificacions en els polímers, segons el tipus de dopatge les aplicacions a què podrem accedir seran diferents.

D'acord amb el tipus de dopatge es poden definir tres tipus de materials:

1) *Polímers conjugats dopats permanentment*, que són els que es dopen químicament (redox o protònic). Les càrregues que apareixen en les cadenes polimèriques es compensen per inserció de contraions. Aquests materials són usats per a aplicacions que requereixen conductivitat electrònica no gaire alta i es poden obtenir en grans quantitats a baix preu, per la qual cosa són apropiats per a indústries grans interessades a comercialitzar tones de productes industrials. Entre les aplicacions que es comercialitzen hi ha:

- Pintures i teixits antiestàtics
- Pintures i teixits antiradiació electromagnètica
- Detectors de temperatures límit
- Dispositius semiconductors (circuits)
- Sensors de gasos
- Membranes de separació gas-líquid
- Termòmetres
- Plàstics conductors
- Tractaments anticorrosius
- Tractament antiestàtic de pel·lícules fotogràfiques

76

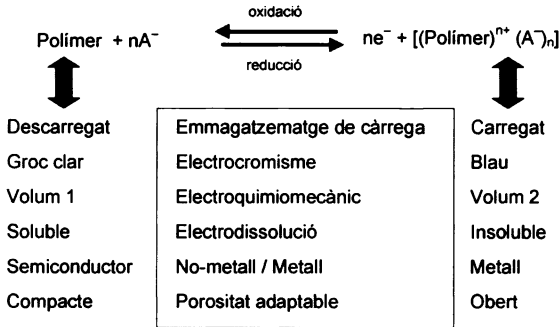


En la figura veiem un producte comercialitzat per la companyia Panipol Ltd., que és un plàstic conductor format per un

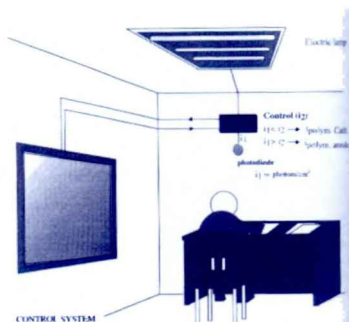
polímer conductor (PANI) que s'ha fet créixer dins una matriu polimèrica convencional que li dóna plasticitat i processabilitat.

Aquest és un dels sistemes que se segueixen per poder processar els polímers conductors, ja que una gran part són sòlids insolubles i infusibles, per la qual cosa no es poden processar per a la seva aplicació. També es fan servir altres procediments, com partir de monòmers amb substituents que donin solubilitat, formar copolímers amb un polímer no conductor processable com el poliestirè o fer servir com a dopants anions que siguin agents tensioactius.

2) *Polímers conjugats sotmesos a cicles redox.* és a dir, dopats i desdopats electroquímicament. En el quadre de l'esquema següent es resumeixen les propietats amb possibilitat d'aplicació derivades dels processos electroquímics:



Aquests són els polímers emprats per les bateries recarregables i les «finestres intel·ligents» que varien el color i l'absorbència del vidre en funció de la lluminositat exterior, tal com es mostra en aquesta figura:



#### Sistema de control

1. Monitor de corrent produït pel fotodíode.
2. Compara  $i_1$  amb el nivell fixat  $i_2$ .
3. Si  $i_1 > i_2$ , s'envia un corrent anòdic a la pel·lícula polimèrica i es para quan  $i_1 = i_2$ .
4. Si  $i_1 < i_2$ , s'envia un corrent catòdic a la pel·lícula polimèrica i es para quan  $i_1 = i_2$ .
5. Si no hi ha resposta al corrent catòdic, la làmpada elèctrica s'encén.

3) *Polímers conjugats sense dopar*, que tenen propietats semiconductoras i en què la injecció de càrrega es fa mitjançant fotoexcitació o per acció d'un camp elèctric.

Aquests materials requereixen un elevat grau de sofisticació i una tecnologia molt avançada, i de moment es produeixen només a escala de laboratori o bé per a petites empreses molt especialitzades. Tanmateix, tenen un gran futur per la seva aplicació en díodes emissors de llum, dispositius optoelectrònics, cèl·lules fotovoltaïques i transistors d'efecte camp.

78

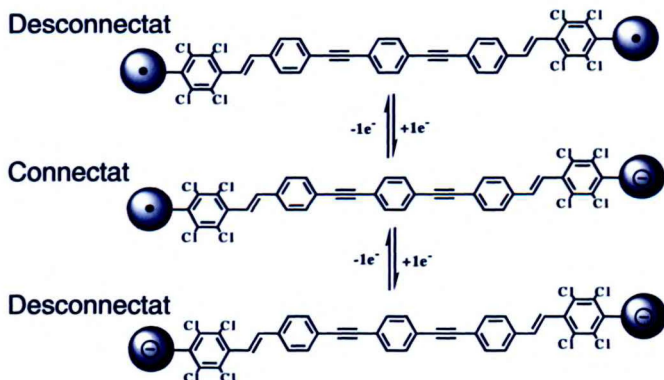
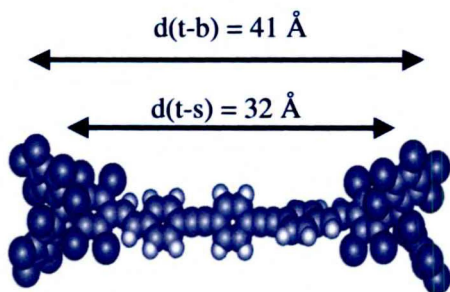
#### CONCLUSIONS I DESENVOLUPAMENT FUTUR

El descobriment dels polímers conductors ha donat lloc al desenvolupament de molts materials diferents que es poden fer servir en moltes aplicacions, ja sigui per millorar les prestacions dels materials que ja existien per a aquestes aplicacions o bé en noves aplicacions. Això es deu a les seves propietats característiques, ja que són materials semiconductors i metàl·lics solubles, conductors transparents, tenen l'energia de fermi sintonitzable, presenten electroluminiscència i termocroisme i es poden modificar mitjançant la síntesi orgànica.

A més, tot el coneixement generat en l'estudi dels diferents fenòmens que tenen lloc en els polímers conductors s'està aplicant actualment en el desenvolupament d'una nova àrea, l'electrònica



molecular, que pretén utilitzar una sola molècula per tal de fer les funcions que fan les macromolècules, és a dir, els polímers. Es pretén passar de l'electrònica basada en semiconductors inorgànics i polímers a l'electrònica basada en molècules simples per tal de minimitzar al màxim la mida dels dispositius. Fins ara existeixen alguns exemples de rectificadors moleculars, interruptors magnètics moleculars i fils moleculars, com és l'exemple que es mostra a continuació. Aquesta molècula es pot considerar un fil nanoscòpic, ja que quan el sistema està «on» l'electró es mou d'un costat a un altre. A més, electroquímicament es pot variar el seu estat, de manera que l'electró que es mou estigui només en una part de la molècula.



## ELS LLOREJATS

Alan Heeger, nascut a Sioux City, Iowa (EUA) l'any 1936, es va doctorar a la Universitat de Califòrnia, Berkeley (EUA) al 1961 i va ser nomenat professor associat de la Universitat de Pennsilvània (EUA) l'any 1962, on va romandre fins l'any 1982. Des d'aquest any és professor de Física i Ciència de materials a la Universitat de Califòrnia, a Santa Barbara (EUA), i director de l'Institut de polímers i sòlids orgànics. L'any 1990 va fundar l'empresa UNIAx Corporation, on actualment és assessor científic i membre del consell d'administració.

Alan MacDiarmid va néixer l'any 1927 a Masterton (Nova Zelanda), on va créixer. Es va doctorar en Química l'any 1953 a la Universitat de Wisconsin (EUA) i l'any 1955 a la Universitat de Cambridge (Anglaterra). L'any 1956 va entrar com a professor associat a la Universitat de Pennsilvània (EUA), on és professor de Química des de l'any 1964.

Hideki Shirakawa, nascut a Tòquio (Japó) l'any 1936, va rebre el grau de Doctor a l'Institut de Tecnologia de Tòquio i l'any 1966 va entrar com a professor associat a l'Institut de Ciència de Materials de la Universitat de Tsukuba (Japó), on és professor de Química des de l'any 1982.

## REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

- CHIANG, C. K.; FISCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. (1977). «Conductivitat elèctrica en el poliacetilè dopat», *Physical Review Letters*, núm. 39, p. 1098.
- CHIANG, C. K.; DRUY, M. A.; GAU, S. C.; HEEGER, A. J.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; PARK, Y. W.; SHIRAKAWA, H. (1978). *J. Am. Chem. Soc.*, núm. 100, p. 1013.
- FEAST, W. J.; TSIBOUKLIS, J.; POWWER, K. L.; GRONENDAAL, L.; MEIJER, E. W. (1996). *Polymer*, núm. 37, p. 5017.
- ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. (1974). «Simultaneous Polymerization and Formation of Polyacetylene Film on the Surface of Concentrated Soluble Ziegler-Type Catalyst Solution». *J. Polym. Sci.*, núm. 12, p. 11-20. *Polym. Chem. Ed.*
- KANATZIDIS, M. G. (1990). *Chem. Eng. News*, núm. 3, p. 36.
- ROTH, S. (1995). «One-Dimensional Metals», Weinheim VCH.
- (1993). Nobel Symposium in Chemistry: «Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure». A: SALANECK, W. R.; LUNDSTRÖM, I.; RÄNBY, B. Oxford: Oxford Sci.
- (1993). «Intrinsically Conducting Polymers: an emerging technology». ALDISSI, M. [cur.]. Kluwer Academic press. NATO ASI Series, Dordrecht.
- (1997). «Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers». H. S. NALWA [cur.]. Nova York: Wiley.
- (1999). «Advances in Synthetic Metals. Twenty years of Progress in Science and Technology». BERNIER, P.; LEFRANT, S.; BIDAN, G. [cur.]. Amsterdam: Elsevier.
- SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. (1977). «Síntesi de polímers orgànics conductors de l'electricitat: derivats halogenats del poliacetilè (Cl)<sub>x</sub>», *The Journal of Chemical Society; Chemical Communications*, p. 579.

*Electroluminiscència en polímers conjugats*

- BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P.L.; HOLMES, A. B. (1990). «Light Emitting diodes Based on Conjugated Polymers». *Nature*, núm. 347, p. 539.
- FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALJANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A.; BREDAS, J. L. (1999). «Electroluminescence in Conjugated Polymers». M. Lögdlund and W.R. Salaneck. *Nature*, núm. 397, p. 121.
- GROENENDAAL, L. B.; JONAS, F.; FRETTAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R. (2000). «Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, Present and Future». *Adv. Mater*, vol. 12, núm. 7, p. 481.
- BERGGREN, M.; INGANÄS, O.; GUSTAFSSON, G.; GUSTAFSSON-CARLBERG, J.C.; RASMUSSEN, J.; ANDERSSON, M. R.; HJERTBERG, T.; WENNERSTRÖM, O. (1994). «Light-Emitting Diodes with Variable Colours from Polymer Blends». *Nature*, núm. 372, p. 444.

*Teoria de la transferència d'electrons en molècules*

- LARSSON, S.; RODRÍGUEZ-MONGE, L. (1997). «Conductivity in Polyacetylene VI. Semiconductor-metal transition of alkali-doped polymer». *Int. J. Quant. Chem*, núm. 63, p. 655.
- MARCUS, R. A. (1956). «The theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I». *J. Chem. Phys.*, núm. 36, p. 966 i 979.
- WINOKUR, M.; MOON, Y. B.; HEEGER, A. J.; BARKER, J.; BOTT, D. C.; SHIRAKAWA, H. (1987). «X-ray scattering from sodium-doped polyacetylene: incommensurate-commensurate and order-disorder transformation». *Phys. Rev. Letters*, núm. 58, p. 2329.

*Tecnologia electrònica*

- DE LEEUW, D. (1999, març). «Plastic electronics». *Physics World*, núm. 31.
- GLEASON, R. E. (2000). «How far will circuits shrink?». *Science Spectra*, núm. 20, p. 32.

Empreses que comercialitzen polímers intrínsecament conductors

- Bayer AG: [www.bayer.com](http://www.bayer.com) (buscar Baytron P)
- Panipol Ltd: [www.panipol.com](http://www.panipol.com)
- Ormecon AG: [www.ormecon.com](http://www.ormecon.com)
- The Agfa-Gevaert group, Specialty Foils & Components (SFC) business unit: [www.sfc.agfa.com](http://www.sfc.agfa.com)

Empreses que desenvolupen i comercialitzen díodes emissors de llum basats en polímers

- UNIAX Corporation: [www.uniax.com](http://www.uniax.com)
- Cambridge Display Techn.: [www.cdtltd.co.uk](http://www.cdtltd.co.uk)
- Covion Organic Semiconductors GmbH: [www.covion.com](http://www.covion.com)
- Philips: [www.research.philips.com](http://www.research.philips.com)

