

“Amount of Substance and the mole”, *Metrologia*, **31**, pp. 447-455 (1994-95), alla p 452..

[31] Comité International des Poids et Mesures, “Rapport du Comité Consultatif

des Unités”, *Procès-Verbaux C.I.P.M.*, **37**, pp. 110-115 (1969).

[32] Comité International des Poids et Mesures, “Doit-on adopter une unité SI de quantité de matière?”, *Procès-Verbaux*

*C.I.P.M.*, **37**, pp 108-109 (1969).

[33] G. Villani, *La Chiave del Mondo. Dalla filosofia alla scienza: l'onnipotenza delle molecole*, Napoli: CUEN, 2001

## DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO

# POLIMERI CONDUTTORI

### Riassunto

*Lo studio dei polimeri conduttori è iniziato a partire dalla scoperta che un polimero dall'aspetto argenteo, il poliacetilene, poteva essere “drogato” esponendolo ai vapori di bromo o iodio ottenendo un aumento rilevante della conducibilità che lo faceva passare da semiconduttore a conduttore in uno stato che venne poi confermato essere di tipo metallico. Un polimero conduttore è un polimero organico che possiede proprietà elettriche, elettroniche ed ottiche mantenendo le proprietà meccaniche e la processabilità caratteristiche di un materiale polimerico convenzionale, permettendone l'impiego in varie applicazioni quali la schermatura di campi elettromagnetici, sensori, finestre intelligenti, elettrodi per batterie ricaricabili, display elettrochimici. In questo articolo vengono descritte la preparazione, la caratterizzazione e le proprietà di alcuni ICP come la polianilina ed il polipirrolo con particolare attenzione al loro meccanismo di conduzione e ad alcune interessanti applicazioni.*

**Abstract** *The field of conducting polymers, more commonly known as a “synthetic metals”, commenced in 1977 with the discovery that films of the silvery polymer, polyacetylene, could be “doped” by treatment with gaseous bromine or iodine with a concomitant increase in conductivity passing through the semiconductor regime to what was later confirmed to be the metallic state. A conducting polymer is an organic polymer that possesses the electrical, electronic, magnetic and optical properties of a*

### GIACOMO RUGGERI\*

*metal while retaining the mechanical properties, processability, etc., commonly associated with a conventional polymer thus allowing their use in many applications as electromagnetic shielding, sensors, smart windows, electrodes for rechargeable batteries, electrochemical displays. In this paper the preparation, characterization and properties of ICP such as polyaniline and polypyrrole are presented with particular attention to their conductivity mechanism and description of some relevant application.*

*Il termine polimero rappresenta un gran numero di sostanze, sia di origine sintetica che naturale. Il punto di partenza del loro impiego da parte dell'uomo si perde nella storia. Comunque, lo sviluppo sintetico risale all'inizio del XX secolo su basi principalmente empiriche. Alla vigilia della seconda guerra mondiale i polimeri iniziarono ad essere prodotti massivamente ed i principi che riguardano questa classe di materiali iniziarono ad essere studiati più approfonditamente.*

*L'idea di associare le proprietà elettriche dei metalli alle proprietà meccaniche dei polimeri è nata all'incirca negli anni 50, mediante l'incorporazione in essi di cariche conduttrici (nero di fumo, fibre metalliche oppure fibre di carbonio), producendo i cosiddetti polimeri estrinsecamente conduttori o ECP (estrinseci poichè la carica conduttrice viene aggiunta dall'esterno). Recentemente, una altra classe di materiali conduttori, i polimeri intrinsecamente conduttori o ICP, sono stati studiati e grazie alle loro proprietà spe-*

*cifiche possono essere utilizzati in diverse applicazioni. Questi polimeri conducono la corrente elettrica senza la introduzione dall'esterno di cariche conduttrici.*

### La scoperta della proprietà di conduzione in polimeri.

Per molto tempo, i tentativi per ottenere un polimero conduttore sono stati frustrati. Soltando all'inizio della decade dei '70, una classe di polimeri fu preparata con significativa capacità di condurre elettricità, nonostante che l'idea che solidi organici potessero presentare alta conducibilità elettrica, comparabile a quella dei metalli, fosse stata proposta da più di mezzo secolo.

La scoperta dei polimeri conduttori ha avuto inizio accidentalmente nel laboratorio di Hideki Shirakawa dell'Istituto di Tecnologia di Tokyo, nel 1976. Nel tentativo di sintetizzare il poliacetilene (una polvere nera), uno studente di Shirakawa ha prodotto un film dall'aspetto argenteo lucido, simile ad un foglio di alluminio. Verificando la procedura sperimentale lo studente ha visto che aveva utilizzato una quantità di catalizzatore mille volte maggiore di quella necessaria. Nel 1977, Shirakawa, lavorando in collaborazione con McDiarmid e Heeger nella Università della Pennsylvania, ha verificato che dopo il drogaggio del poliacetilene con iodio, il film argenteo, flessibile, è diventato un foglio metallico di colore oro, la cui conducibilità elettrica era sensibilmente aumentata.

Nella decade degli '80, i ricercatori Narmann e Theophilou della BASF AG, Ludwigshafen, Germania, sono riusciti ad incrementare ulteriormente la conducibilità del poliacetilene. Usando un nuovo catalizzatore ed orientando il film per stiro, hanno ot-

\* Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Via Risorgimento 35 - Pisa

tenuto, dopo drogaggio, conducibilità simile a quella del rame metallico a temperatura ambiente ( $10^6$  Siemens/cm). La scoperta del poliacetilene conduttore ha dimostrato che non c'era alcuna ragione di ritenere che i polimeri organici non potessero essere buoni conduttori. Una volta aperta la strada, altri polimeri conduttori sono stati preparati.

### Struttura molecolare e proprietà di conduzione.

I polimeri conduttori sono generalmente chiamati "metalli sintetici" perchè possiedono le proprietà elettriche, magnetiche ed ottiche di metalli e di semiconduttori. Sarebbe più adeguato chiamarli "polimeri coniugati" perchè sono formati da catene contenenti doppi legami carbonio-carbonio coniugati (tabella 1). Questa coniugazione permette che sia creato un flusso di elettroni in condizioni specifiche, come verrà discusso di seguito.

Gli elettroni dei doppi legami coniugati possono essere facilmente rimossi od addizionati per formare una specie ionica polimerica. La ossidazione-riduzione della catena polimerica è effettuata dagli agenti di trasferimento di carica (accettori / donatori di carica) convertendo il polimero da isolante a conduttore o semiconduttore. Questi agenti vengono chiamati "droganti" in analogia con il drogaggio dei semiconduttori, però vengono aggiunti in quantità molto superiori, in quanto la massa del drogante può arrivare fino al 50% della massa totale del composto. Nei semiconduttori inorganici, la conducibilità si raggiunge soltanto per l'inserimento di elementi (droganti) che possono dare o ricevere elettroni con la finalità di promuovere un flusso di elettroni e così generare portatori di carica elettrica. La conducibilità elettrica dei polimeri è stata inizialmente spiegata in base al "modello a bande", simile a quello dei semiconduttori inorganici. Sia in

un cristallo, come in un polimero, l'inserimento della cella unitaria con tutti i suoi vicini, porta alla formazione di bande elettroniche. I livelli elettronici occupati di più alta energia costituiscono la banda di valenza (VB) e i livelli elettronici vuoti di più bassa energia, la banda di conduzione (CB). Questi sono separati da una fascia di energia proibita chiamata band-gap, la cui ampiezza determina le proprietà elettriche intrinseche del materiale. Nel caso del poliacetilene una ossidazione rimuove elettroni dalla sommità della banda di valenza e una riduzione aggiunge elettroni nella banda di conduzione. In questo modo si formano delle bande semioccupate, come nel caso dei metalli. Tuttavia questo modello non spiega il fatto che la conducibilità è associata a portatori di carica di spin zero e non a elettroni delocalizzati.

Nello stesso modo come in qualsiasi solido, in un polimero il processo di ionizzazione risulta dalla creazione di una lacuna nella sommità della banda di valenza. In questo caso si possono fare tre osservazioni:

1) per definizione nel processo di drogaggio nessun rilassamento geometrico (distorsione del reticolo) avviene nella catena polimerica

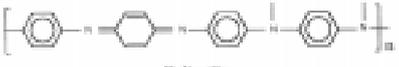
2) La carica positiva generata rimane delocalizzata sopra tutta la catena polimerica.

3) La presenza della lacuna (livello non occupato) nella sommità della banda di valenza conferisce un carattere metallico al materiale.

Ciò nonostante, in solidi unidimensionali dei quali i polimeri conduttori fanno parte, può essere energeticamente più favorevole localizzare la carica che compare sulla catena (creando un difetto) e avere intorno a questa carica una distorsione locale del reticolo (rilassamento) - teorema di Peierl. Questo processo provoca la comparsa di stati elettronici localizzati all'interno del band-gap.

Considerando il caso della ossidazione, cioè, la rimozione di un elettrone lungo la catena, si ha la formazione di un radicale catione (chiamato anche polarone in fisica dei solidi). Questa può essere interpretata come una redistribuzione di elettroni, che polarizza la catena polimerica soltanto localmente, producendo una modifica a corto raggio nella distribuzione spaziale degli atomi. In termini chimici, un polarone corrisponde ad un radicale ione con carica unitaria e spin

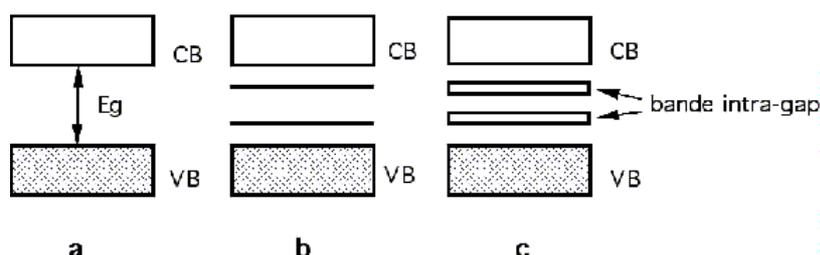
Tabella 1. Struttura dei principali polimeri intrinsecamente conduttori

Polimero Conduttore	Conducibilità S cm <sup>-1</sup>
 Poliacetilene	1
 Poli(anilina)	$10^2$ a $10^4$
 Polipiridolo	$10$ a $10^3$
 Poli(otofene)	600
 Poli(p-fenilene)	200
 Poli(p-fenilene vinilene)	500

1/2 associato una distorsione del reticolo ed in presenza di stati localizzati nel band-gap (figura 1).

Nel processo di formazione del polarone la banda di valenza rimane piena e la banda di conduzione vuota e non si ha la comparsa del carattere metallico in quanto che il livello parzialmente occupato è localizzato nel band-gap.

Quando un secondo elettrone viene rimosso dalla catena, si possono avere due situazioni: l'elettrone è rimosso dalla catena polimerica generando un secondo stato polaronico oppure



**Fig.1** Teoria di banda per polimeri conduttori: a) Polimero neutro, b) Polimero poco drogato, c) Polimero drogato

è rimosso dal polarone stesso con la formazione di un bipolarone, che è definito come un dicatione con spin zero, associato ad una forte distorsione del reticolo. La formazione di un bipolarone è favorita rispetto alla formazione di due polaroni, in quanto il guadagno energetico risultante dalla interazione tra due cariche con il reticolo è maggiore della repulsione elettrostatica tra le cariche dello stesso segno.

Pertanto, così come nei semiconduttori inorganici, i polimeri conduttori devono essere drogati per presentare maggiore conducibilità. Tuttavia, diversamente dai semiconduttori i portatori di carica nei polimeri conduttori non sono elettroni o buchi localizzati all'interno di bande, ma sono difetti caricati cioè i polaroni e i bipolaroni localizzati lungo la catena polimerica. Questa particolarità va ad influenzare direttamente il meccanismo di trasporto all'interno della catena di polimero.

Nella maggior parte dei polimeri conduttori, come il polipirrolo e politiofene, il processo di drogaggio avviene simultaneamente alla ossidazione della catena. Degli elettroni vengono estratti dalla catena durante la ossidazione e si ha l'introduzione di controioni (droganti) per bilanciare la carica. I più conosciuti

accettori e donatori di elettroni, includendo gli agenti forti e deboli, sono:  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ , rispettivamente. Il processo di drogaggio può essere realizzato sia attraverso metodi chimici che attraverso la esposizione dei polimeri conduttori ai vapori degli agenti di trasferimento di carica (ossidanti e riducenti).

La polianilina ed i suoi derivati, costituiscono una classe di polimeri conduttori che si differenzia da quelle viste sino ad ora in relazione al processo di drogaggio. La polianilina può

fenilene e l'immina-chinone. Oltre alla elevata conducibilità elettrica che arriva a circa 100 S/cm, una altra proprietà interessante della polianilina è quella di esibire diverse colorazioni quando si varia le condizioni di pH o di potenziale elettrico.

### Sintesi

I polimeri conduttori possono essere sintetizzati con tre diversi metodi di polimerizzazione: chimica, elettrochimica e fotoelettrochimica. Tra questi metodi, la sintesi chimica è quella più utilizzata ed industrialmente è la più vantaggiosa per preparare grandi quantità di materiale. Alcune vie di sintesi sono molto semplici e possono essere adattate a scala pilota o industriale [poli(p-fenilenevinilene), polipirrolo e polianilina]. Altre richiedono ambienti esenti da umidità (polifenilene e politiofene).

Il prodotto della ossidazione della anilina è stato inizialmente preparato nel 1862, ma le sue proprietà sono state riconosciute soltanto cento anni dopo, creando un interesse particolare dovuto al basso costo di produzione, facilità di sintesi e alta resa. Le sintesi della polianilina e del polipirrolo possono essere realizzate in modo simile sotto l'azione di un agente ossidante. Nel caso della polianilina è essenziale mantenere un mezzo con pH vicino ad 1. Alcuni dei reagenti ossidanti studiati per la polianilina sono stati  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Per il polipirrolo viene usato  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ . Agenti ossidanti comuni ad ambedue sono il  $\text{FeCl}_3$  oppure  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Quest'ultimo è molto utilizzato in quanto si ottengono buoni risultati per quanto riguarda la resa e la

essere drogata attraverso protonazione senza che si abbia una variazione del numero di elettroni (ossidazione/riduzione) associati alla catena polimerica. La polianilina può assumere diversi stati di ossidazione dei quali la forma Esmeraldina, 50% ossidata, è la più stabile (tabella2).

La forma Esmeraldina Base (isolante) del polimero può reagire con acidi (HCl) formando la specie Esmeraldina Sale (conduttrice). La reazione di protonazione avviene principalmente sugli atomi di azoto imminici della polianilina ( $-\text{N}=\text{}$ ). Questo stato contiene due unità ripetitive, l'ammina-

**Tabella 2** I tre stati di ossidazione più importanti della polianilina: leucoesmeraldina, esmeraldina (isolante e conduttrice) e pernigranilina

Stato di ossidazione	Struttura	Colore*	Caratteristica
Leucoesmeraldina		gialla 310	isolante completamente ridotta
Sale di esmeraldina		verde 320, 420, 500	conduttrice parzialmente ossidata
Esmeraldina Base		blu 330, 620	isolante parzialmente ossidata
Pernigranilina		porpora 320, 530	isolante completamente ossidata

\* I valori numerici si trasferiscono al massimo di assorbimento (UV/VIS) in nm.

conducibilità del prodotto (figura 2). Il politiofene ed i suoi derivati possono essere ottenuti mediante polimerizzazione con  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{CuClO}_4$ .

I polimeri conduttori possono anche essere depositati elettrochimicamente sotto la forma di film su elettrodi metallici o semiconduttori. La cella elettrochimica consiste di un elettrodo di lavoro (l'elettrodo dove il film

del polimero si deposita), un contro elettrodo ed un elettrodo di riferimento. Questi elettrodi sono immersi in una soluzione contenente il monomero e l'elettrolita (anioni droganti). Nel caso dell'anilina è necessario acidificare il mezzo. Il mezzo di reazione può essere acquoso od organico, a seconda della solubilità del precursore polimerico e della stabilità del prodotto. Le dimensioni del film

formato sono limitate dalla area geometrica dell'elettrodo e dalla densità di carica utilizzata nella sintesi. Industrialmente questa tecnica è utilizzata nella preparazione di film polimerici per la produzione di batterie ricaricabili oppure per polimerizzazione in situ, utilizzando altri materiali come matricce.

La preparazione elettrochimica di film di polipirrolo in ampia scala è stata sviluppata dalla BASF AG con due metodi di produzione continua impiegando elettrodi cilindrici come mostrato in figura 3. I principali fattori che influenzano la produzione in continuo sono il tempo di residenza sull'anodo ovvero la velocità di rotazione dell'elettrodo, la concentrazione del monomero, la concentrazione dei sali elettrolitici e la densità di carica. In pratica, il processo consiste nella estrazione del film polimerico direttamente dall'elettrodo man mano che si deposita a partire dall'elettrolita che contiene il monomero. Variando le condizioni di reazione è possibile produrre film flessibili di 30 m per 150 cm. Il meccanismo di reazione è mostrato nella figura 4.

### Applicazioni

I polimeri conduttori possono essere utilizzati in molte applicazioni e la conduttività è solo uno dei criteri che stabiliscono se un materiale può avere utilizzo pratico. Quando i polimeri conduttori vennero sintetizzati per la prima volta, si pensava che alcune loro proprietà chimico fisiche potessero limitare le loro applicazioni tecnologiche. I materiali erano insolubili e infusibili e quindi non potevano essere lavorati come i polimeri comuni. Molti di essi si decomponono a contatto con l'aria, il che ne restringeva grandemente la potenziale applicabilità, ma oggi in seguito a molti miglioramenti le possibilità applicative dei polimeri conduttori si sono moltiplicate.

Sotto molti aspetti, la situazione dei polimeri conduttori nel 2000 è analoga a quella dei polimeri convenzionali 50 anni fa. Sebbene allora i polimeri venissero sintetizzati e studiati in laboratori di tutto il mondo, non divennero sostanze tecnologicamente utili fino a quando non furono modificati chimicamente con processi che richiesero anni di studio per essere sviluppati. Così pure le proprietà chimico fisiche dei polimeri conduttori devono venire perfettamente adattate a

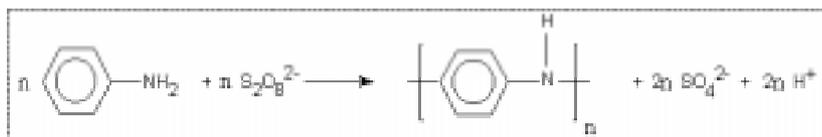


Fig. 2 Principale metodo di sintesi della polianilina

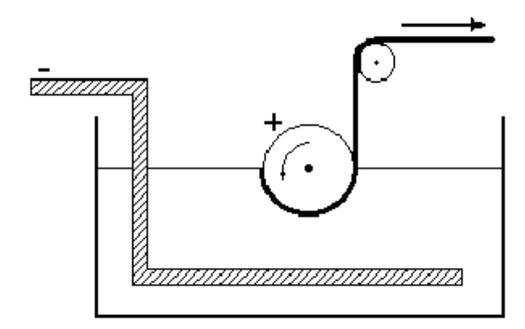


Fig. 3 Processo di produzione continua del polipirrolo. L'anodo è nella forma di un tamburo ruotante e permette la rimozione del film dalla soluzione

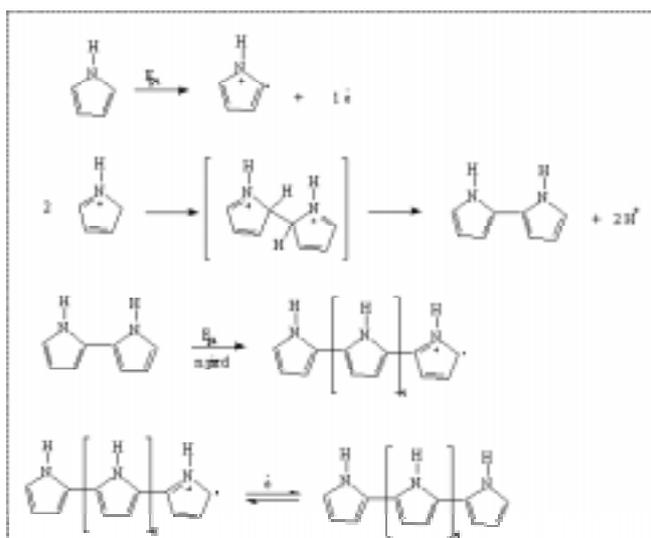


Fig. 4 Meccanismo della reazione di elettropolimerizzazione del pirolo

ciascuna applicazione per ottenere prodotti che abbiano successo commerciale.

I polimeri conduttori possiedono una combinazione di proprietà che li pongono come una attraente alternativa a certi materiali utilizzati attualmente in microelettronica. Come si può vedere dallo schema le potenziali applicazioni in questo settore sono molteplici, proprio in virtù della loro facile manipolazione chimica, del loro largo range di conducibilità in funzione della natura e della quantità di agente drogante, della loro leggerezza, processabilità ed eventualmente della loro flessibilità.

Tra tutte le specie polimeriche conduttive, il polimero più ampiamente utilizzato e studiato attualmente in microelettronica è la polianilina, in virtù delle sue peculiari caratteristiche strutturali.

Svariati studi si trovano nel settore della litografia, nella dissipazione di cariche elettriche, nella realizzazione via *electron-beam* di piste

componenti elettronici di un circuito integrato. Da non sottovalutare è anche l'importanza della polianilina nella protezione dei metalli dalla corrosione. Benché questi metalli siano detti nobili per la loro inerzia, va detto che in ambienti particolari richiedono di essere ben protetti. Inoltre, vista l'entità delle spese sostenute per i danni causati dall'accumulo di cariche elettrostatiche, soprattutto in elettronica, ma non solo, spese che nei soli Stati Uniti ammontano a ben 15 miliardi di dollari, appare chiara l'importanza dello studio dei polimeri conduttori come agenti antistatici. Un'altra proprietà dei polimeri conduttori, quella di assorbire radiazioni elettromagnetiche a bassa frequenza, permette di utilizzarli come schermi elettromagnetici per eliminare la fuga di radiazioni dai terminali dei calcolatori. Attualmente vengono impiegate a questo scopo materie plastiche con cariche di metalli o di carbonio, ma il facile trattamento e la migliore conduttività dei polimeri drogati in

ne e nella sostituzione di giunzioni a semiconduttore convenzionali, ma, questi dispositivi per il momento non hanno la stessa affidabilità dei loro progenitori al silicio, anche se un giorno potrebbero risultare molto importanti, anche in vista dell'ormai limitato sviluppo della tecnologia del silicio.

#### Dispositivi elettrocromici.

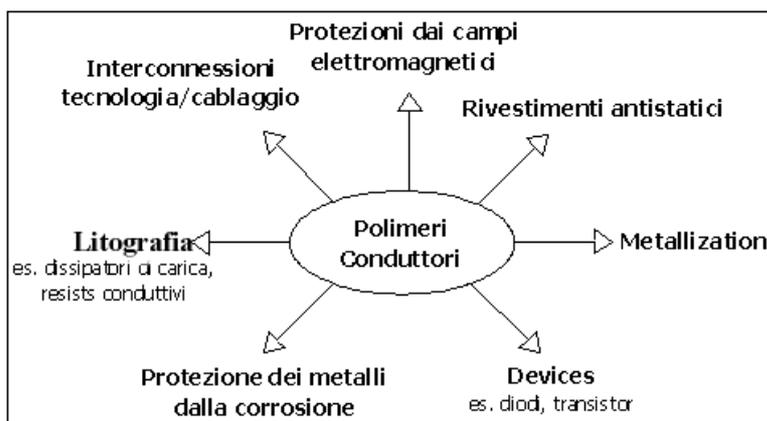
Alcuni polimeri conduttori hanno trovato applicazione nei dispositivi elettrocromici. L'elettrocromismo è il fenomeno della variazione del colore indotta in un materiale attraverso processi elettrochimici reversibili. L'applicazione di un potenziale esterno nei polimeri conduttori fa sì che questi ultimi passino dalla forma conduttrice alla isolante con un grande contrasto cromatico (variazione di colore). Un dispositivo elettrocromico è essenzialmente una cella elettrochimica nella quale l'elettrodo elettrocromico viene separato dal contro elettrodo con un elettrolita liquido o solido ed il cambio di colore avviene mediante la carica/scarica della cella elettrochimica quando una piccola differenza di potenziale viene applicata (figura 5). Un dispositivo elettrocromico è utilizzato commercialmente come imballaggio per batterie alcaline con cui è possibile valutare la carica della batteria e in specchietti retrovisori di automobili per evitare l'abbagliamento degli occhi dell'autista.

#### Riferimenti

De Paoli, M.A., in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, v.2, Nalwa, H. S. (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 773.

Génies, E.M., Lapkowski, M., Santier, C., Vieil, E., *Synthetic Metals*, n.18 (1987) p. 631.

Ellis, J.R. in *Handbook of Conducting Polymers*, T.A.Skotheim (ed.), Marcel Dekker Inc., vol. 1, Nova Iorque 1986, Cap.13.



conduttrici su matrici isolanti costituite dal polimero stesso, ma in una forma non conduttiva, applicazione questa ultima in cui sono stati impiegati anche il poliacetilene ed il polipirrolo. Sempre la polianilina, il polipirrolo e il politiofene, trovano applicazione nella cosiddetta "metallizzazione", cioè nella realizzazione di interconnessioni tra i vari

maniera omogenea conferiscono loro particolari vantaggi. La proprietà della polianilina di assorbire fortemente le microonde, la pone in evidenza per questo tipo di applicazione.

Infine per quanto riguarda le applicazioni in elettronica i polimeri drogati sono stati sperimentati in diodi, in transistori, nelle piste conduttrici di circuiti stampati di nuova concezio-

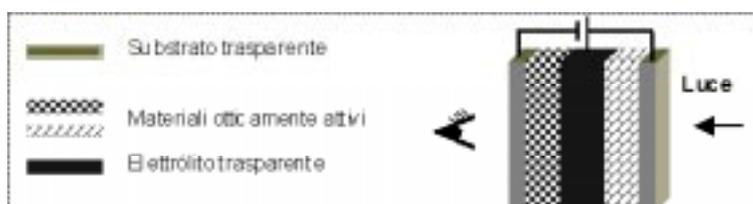


Fig. 5 Schema di un dispositivo elettronico