

Élyane Bibault <sup>1</sup>

# Les polymères conducteurs de l'électricité : des « métaux synthétiques » riches en promesses \*

La variété des polymères synthétisés ces dernières années permet de reproduire la plupart des propriétés électriques des minéraux naturels : isolantes, semi-conductrices, conductrices, photoconductrices, piézoélectriques, et tout récemment supraconductrices.

Ces possibilités nouvelles se joignent aux qualités des plastiques, de mise en forme aisée (filaments, films minces, formes complexes...), de légèreté (bon rapport résistance mécanique sur densité), de bonne tenue à la corrosion et de propriétés électriques ajustables (par synthèse puis dopage). Les nombreuses applications, ainsi permises, justifient l'effort actuel de recherche dans des secteurs divers tels que semi-conducteurs, capteurs piézoélectriques ou cellules solaires.

Seules seront traitées dans le cadre de cette étude les applications des polymères en tant que conducteurs « électroniques » (le cas de la conduction par transfert d'ions, qui permettrait la réalisation d'électrolytes solides, ne sera pas abordé). En effet, le marché de ces nouveaux matériaux pourrait représenter 300 000 tonnes par an dès l'horizon 1990, alors que les premiers résultats significatifs en laboratoire n'ont été acquis que récemment, durant la décennie 1970 (l'obtention de conductivité de type métallique date de 1977).

La progression rapide de la discipline, qui intéresse maintenant plus d'une centaine de laboratoires, est illustrée par la littérature abondante qui lui est consacrée, et une revue récente spécifique « Synthetic metals ».

Cette étude donne un aperçu des polymères les plus prometteurs et de leurs applications, en cours d'étude ou envisagées; le cas important des batteries électrochimiques sera présenté en détail.

## I. Le polyacétylène et les autres polymères conducteurs

### I.1. Préparation du polyacétylène

La synthèse du polyacétylène, telle qu'elle est réalisée actuellement, a été mise au point initialement par une équipe japonaise (Dr Shirakawa de l'Institut de technologie de Tokyo).

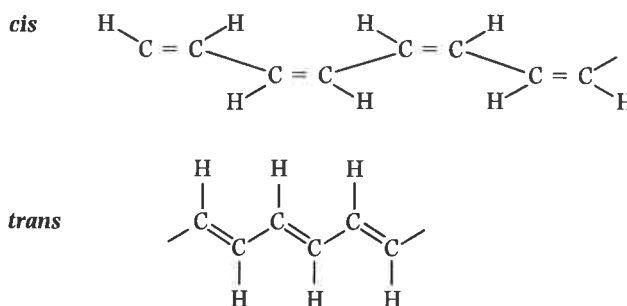
La collaboration de ce Japonais avec l'Université de Pennsylvanie a permis ensuite le développement de l'étude du polyacétylène.

On part de gaz acétylène purifié que l'on polymérise en présence d'un catalyseur du type Ziegler-Natta \* en solution concentrée dans du toluène. L'acétylène réagit très rapidement au contact du catalyseur (qui mouille les parois du réacteur) pour former un film mince, ou un mono-filament présentant une cristallinité élevée, flexible, à l'aspect métallique. Après plusieurs lavages au toluène pour éliminer le catalyseur, en l'absence d'oxygène et d'humidité, le taux résiduel de catalyseur ne dépasse pas 0,1 % en poids. C'est l'accroissement de la cristallinité qui confère les propriétés de semi-conductivité constatées.

La cohésion du film et son épaisseur dépendent de la pression (quelques millibars à un bar), et de la durée de la réaction (quelques secondes à une heure).

\*  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$  par exemple (d'autres catalyseurs sont à l'étude).

Le produit formé est constitué de deux isomères de configurations stéréochimiques *cis* et *trans* :



La proportion des deux isomères dépend des conditions opératoires, notamment de la température : si, à  $-78^\circ C$ , on obtient essentiellement la forme *cis*, à température ambiante la teneur en *cis* n'est plus que de 80 % pour 20 % de *trans*. Par chauffage à  $145^\circ C$  pendant une heure, la proportion de la forme *trans*, plus stable du point de vue thermodynamique, atteint 95 à 98 %.

<sup>1</sup> Secrétariat général à la Défense Nationale, Affaires scientifiques et technologiques, 51, boulevard de Latour-Maubourg, 75700 Paris.

\* Extraits de l'étude préparée et rédigée par Mme Élyane Bibault de la section ST 2 (Chimie-Matériaux).

Les études au microscope électronique ont montré que les films de  $(\text{CH})_x$  polycristallins (degré de cristallinité : 80 %) sont constitués de fibrilles entremêlées (diamètre compris entre 200 et 1 000 Å pour une longueur de 1 000 Å). Ce réseau de fibrilles occupe environ un tiers du volume. Il y a donc beaucoup de vides, une très grande surface spécifique (100 m<sup>2</sup>/g) et une densité apparente de seulement 0,4 \* contre 1,16 pour ce qui serait le  $(\text{CH})_x$  « massif ».

Les films fraîchement préparés sont flexibles, facilement étirables à température ambiante. Leur résistance à la traction est bonne (jusqu'à 38 kg/mm<sup>2</sup>). Ils peuvent être obtenus « libres » ou déposés sur des substrats en verre ou en métal (ainsi on peut polymériser l'acétylène directement sur la surface de circuits intégrés).

Dans l'espoir de découvrir des polymères encore plus performants que  $(\text{CH})_x$ , Shirakawa et les deux équipes américaines (celles de Mc Diarmid et de Heeger) ont cherché à préparer des dérivés du polyacétylène en substituant un ou plusieurs groupes organiques R à l'hydrogène de  $(\text{CH})_x$ . Cela donne des formules du type  $(-\text{R}-\text{C}=\text{CH}-)_x$  ou  $(-\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{R}-)_x$ . Aucun des polymères synthétisés ne présente une conductivité électrique élevée. Des copolymères de l'acétylène et d'acétylènes substitués (ou des mélanges d'homopolymères) offrent, en revanche, à l'état dopé une certaine conductivité, mais inférieure toutefois à celle de  $(\text{CH})_x$  dopé. La conductivité électrique obtenue serait, semble-t-il, conférée par les séquences incorporées du polyacétylène.

## 1.2. Propriétés et applications

Le tableau 1 résume les propriétés et les applications potentielles des principaux polymères conducteurs étudiés aux États-Unis où les recherches sont révélatrices de la discipline.

Le polymère présentant les meilleures caractéristiques est actuellement le polyacétylène  $(\text{CH})_x$  dont la synthèse date de 1958; cependant le produit alors obtenu, une « curiosité » de laboratoire, se présentait comme un matériau pulvérulent, insoluble, infusible et dénué de toutes propriétés électriques intéressantes. De nombreux travaux sur la synthèse et les propriétés de ce polymère furent ensuite effectués; mais c'est seulement en 1974 que l'équipe japonaise du Dr Shirakawa mit au point le procédé de préparation (décrit précédemment) d'un polyacétylène, relativement résistant du point de vue mécanique et présentant des propriétés semi-conductrices. En 1977, un dopage approprié confère à ce plastique une conductivité électrique équivalente à celle d'un métal. La collaboration fructueuse de Shirakawa avec l'Université de Pennsylvanie et l'Université de Massachusetts a permis de mieux préciser l'influence des conditions de polymérisation et de dopage sur les propriétés du film  $(\text{CH})_x$  (tenue mécanique, propriétés électriques).

Ce matériau est sensible à l'air et à la lumière et se fragilise facilement (le stockage et la manipulation du film polymère doivent

\* Avec l'emploi d'un gel dans une étape intermédiaire de la préparation et avec une plus faible concentration en catalyseur, on peut préparer  $(\text{CH})_x$  sous forme de mousse plastique avec une densité de 0,02-0,04. Le diamètre de fibrilles va de 600 à 800 Å. L'application visée dans ce cas serait l'absorption d'une manière efficace de ces micro-ondes (recherches de l'équipe de Mc Diarmid et de celle de l'Université du Massachusetts).

## II. Conductivité électrique du $(\text{CH})_x$ et autres polymères

### II.1. Polyacétylène non dopé

Le film brut de  $(\text{CH})_x$  se comporte comme un semi-conducteur de type p. La structure du polymère où alternent les liaisons simples et doubles  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$  favorise la délocalisation des électrons. La valeur de la conductivité dépend de la configuration spatiale du polymère :

- forme *cis* :  $\sim 10^{-9}$  ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>;

être réalisés sous vide ou en atmosphère inerte). Il doit donc être protégé par un revêtement ou un traitement.

Pour améliorer la stabilité du produit, la firme Rohm & Haas a mis au point une nouvelle technique de dopage et un revêtement protecteur du polyacétylène. Cette société est déjà capable de produire  $(\text{CH})_x$  à grande échelle (plusieurs m<sup>2</sup> de 300-400 microns d'épaisseur). La BASF (R.F.A.), très active en matière de polymères conducteurs, aurait de son côté, maîtrisé la stabilisation du  $(\text{CH})_x$ , en liaison avec des chercheurs de Dusseldorf (un brevet aurait été déposé). Les chercheurs allemands s'orientent également vers d'autres polymères moins sensibles à l'oxygène.

On peut signaler, à ce propos, les recherches menées à l'Université de Durham en Grande-Bretagne. Elles visent à la mise au point d'un polymère précurseur ne présentant pas cette sensibilité à l'air et facilement transformable, le moment venu, en  $(\text{CH})_x$ .

Aux États-Unis, le Massachusetts Institute of Technology étudie, pour sa part, la polymérisation de l'acétylène à l'intérieur d'une feuille de plastique (polyéthylène basse densité, polystyrène). On constate une légère amélioration des propriétés mécaniques ou de la stabilité à l'air suivant le polymère utilisé. Il s'agit d'une toute nouvelle voie de recherche intéressante.

D'autres polymères font aussi l'objet de recherches depuis 1977 (tableau 1). Certains offrent des avantages par rapport à  $(\text{CH})_x$ ; cependant, une fois dopés, leurs propriétés de mise en œuvre se détériorent (les produits sont alors insolubles ou infusibles) et leur sensibilité à l'air augmente (exception faite du polypyrrole). Leur conductivité électrique s'avère pour le moment inférieure à celle de  $(\text{CH})_x$ . Parmi ces produits, le polyparaphénylène ou PPP, tout récemment le polypyrrole et certains polyimides pyrolysés présentent des conductivités du même ordre. Dès à présent, le nombre de polymères offrant une conductivité utilisable pour certaines applications dépasse largement les quelques exemples cités : on peut varier presque à l'infini les diverses propriétés par des modifications chimiques diverses (substitution, copolymérisation, ...). Aussi, le champ des futurs polymères conducteurs, « des métaux synthétiques », peut-il être comparé à la partie cachée de l'iceberg. Les possibilités d'exploration sont encore énormes.

Les recherches en cours visent à la mise au point de polymères de conductivité égale ou supérieure mais sans présenter, avant ou après dopage, les inconvénients déjà cités; c'est une nécessité pour que ces matériaux puissent connaître un réel développement industriel (à l'exception d'applications assurant une étanchéité suffisante : ex. accumulateurs électriques).

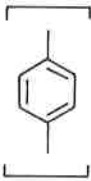
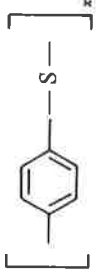
Les produits obtenus, semi-conducteurs ou conducteurs, devront offrir tous les avantages des matériaux synthétiques à savoir : stabilités chimique et thermique, facilité de mise en œuvre, faible densité, plasticité, ténacité, prix de revient peu élevé, possibilités d'adapter la structure moléculaire en fonction des propriétés désirées, en d'autres termes du « sur mesure ». Actuellement, chacun des polymères étudiés se caractérise par certaines de ces propriétés; aucun ne les possède toutes.

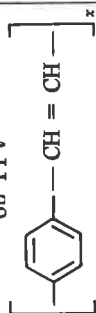
De surcroît, la manipulation au niveau industriel sera délicate du fait de l'emploi de dopants qui sont généralement des substances toxiques (AsF<sub>5</sub>, I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>). Cependant, on tend maintenant vers l'emploi de produits très courants (FeCl<sub>3</sub>, autres chlorures, etc.).

- forme *trans* :  $\sim 10^{-5}$  ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

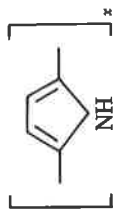
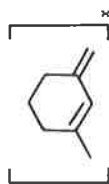
En pratique, il ne s'agit pas d'une conductivité intrinsèque correspondant au produit pur à 100 %. Le polyacétylène est extrêmement sensible à la présence d'impuretés qui accroissent sa conductivité. Il semble que cette conductivité intrinsèque se situerait plutôt vers 10<sup>-14</sup> ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> (voir tableau 2) et  $(\text{CH})_x$  serait donc, à l'état ultra-pur, un véritable semi-conducteur (bande interdite  $\sim 1,4$  eV).

Tableau 1. Principaux polymères organiques conducteurs étudiés aux États-Unis.

| Polymères   | Organismes publics intéressés  | Firmes  | Conductivité électrique                                     |  | Produit obtenu et mise en œuvre  | Autres caractéristiques   | Aperçu des applications potentielles  |
|---|--|---|---|--|--|---|---|
|   |  |   | avant dopage  | après dopage   |  |   |   |
| <p>Polyacétylène ou (CH)<sub>2</sub></p> <p>(—CH = CH —)<sub>2</sub></p>  | <p>Universités de :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>● Pennsylvanie</li> <li>● Massachusetts</li> <li>● Maryland</li> <li>● Brown</li> <li>● New York</li> <li>● Washington</li> <li>● Tennessee</li> <li>● d'Etat de Caroline du Nord</li> <li>● Ohio</li> <li>● Cornell</li> <li>● Jet Propulsion Laboratory (Inst. de technologie de Californie)</li> <li>● M.I.T.</li> </ul> | <p>Rohm et Haas (revêt. protect.)</p> <p>G.T.E. Lab. (dérivés)</p> <p>I.B.M., San José</p> <p>Eastman-Kodak</p> | <p>cis : 10<sup>-9</sup></p> <p>trans : 10<sup>-5</sup></p> | <p>1 200</p> <p>(les dérivés ont toujours des conductivités inférieures) (max. : 50)</p> <p>(dopage depuis 1977)</p> | <p>Film flexible étirable</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Cristallin</li> <li>● Dégradation par l'air et la lumière (oxydation atmosphérique avec fragilisation)</li> <li>● Adsorption des micro-ondes (sous forme allégée)</li> <li>● Conductivité augmente avec la cristallinité</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Accumulateurs (rechargeables)</li> <li>● Cellules solaires (photovoltaïques et photoélectrochimiques) bon marché</li> <li>● Diode Schottky</li> <li>● Dispositifs thermoélectriques</li> <li>● Catalyseur (après revêtement d'un métal finement divisé : Ag)</li> <li>● Matériau adsorbant les radiations électromagnétiques</li> <li>● Connectique</li> <li>● Blindage de câbles</li> <li>● Photographie sans argent</li> </ul> |
| <p>Polyparaphénylène ou PPP</p>   | <p>Massachusetts</p>   | <p>Allied Chemical</p>  | <p>10<sup>-14</sup></p>                                     | <p>500</p> <p>(dopage depuis 1979)</p>   | <p>Poudre compressible par métallurgie des poudres</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Stable à 450 °C dans l'air et à 550 °C en atmosphère inerte</li> <li>● Produit non flexible</li> <li>● Devenir instable après dopage</li> <li>● Stable dans aucun solvant</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Accumulateurs (rechargeables)</li> <li>● Jonctions semi-conductrices</li> <li>● Cellules solaires bon marché</li> <li>● Diode Schottky</li> <li>● Dispositifs thermoélectriques</li> </ul>   |
| <p>Polyparasulfure de phénylène ou PPS</p>  <p>Le « méta » a également été préparé</p> | <p>Massachusetts</p>   | <p>Allied Chemical I.B.M.</p>   |   | <p>10</p> <p>(le « polyméta » est également conducteur)</p>  | <p>Mise en œuvre la plus aisée par fusion ou mise en solution</p> <p>Film flexible (ép. ≤ 0,025 mm), poudre ou fibre</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● Seul polymère déjà commercialisé (chez Phillips-Petroleum) pouvant être dopé jusqu'à une conductivité relativement élevée</li> <li>● Se dépolymérise par exposition à l'air</li> <li>● Le dopage le fragilise et réduit sa thermostabilité</li> <li>● Le polymère est d'autant plus conducteur qu'il est cristallin</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● La première application à court terme pourrait être en tant que matériau absorbant les radiations électromagnétiques</li> <li>● Jonctions semi-conductrices</li> <li>● Cellules solaires</li> <li>● Diode Schottky</li> </ul>  |

Polyparaphénylène-vinylène  
ou PPV

Polypyrrole ou Ppy

Poly-1,6 heptadiyne ou  
« Poly-1,6 »

- Electrochromisme :  
→ affichage
- Diodes Schottky
- Cellules solaires photoélectrochimiques
- Accumulateurs (rechargeables)

- Après dopage reste stable dans l'air à température ambiante
- Thermostable jusqu'à 250 °C dans l'air
- Flexibilité très relative
- La conductivité apparaît après oxydation (partielle du polymère)

Film flexible obtenu par polymérisation électrochimique

Faible cristallinité

Insoluble

100  
(récentement  
1 000)  
dopage depuis  
1979)

10<sup>-14</sup>

0,1

Film

Film

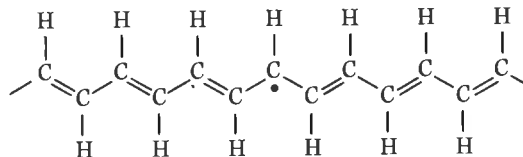
- Plus sensible à l'oxygène que (CH)<sub>x</sub>
- Amorphe
- Conductivité supérieure à celle de (CH)<sub>x</sub> mais qui diminue ensuite très rapidement

- Cellules solaires
- Dispositifs électroniques pour régulateurs cardiaques, dispositifs thermostériques
- Fils flexibles (pour usage automobiles, satellites, calculatrices de poche)

## II.2. Dopage du polyacétylène

Le dopage réalisé à température ambiante va accroître la conductivité électrique.

En effet, bien que la compréhension théorique des propriétés du polyacétylène soit encore incertaine, il semble que, dans son état le plus stable (configuration « trans »), la succession des liaisons entre atomes de carbone alternativement double et simple, puisse présenter



un défaut, deux liaisons simples se succédant et laissant un électron non apparié. Ce défaut peut se propager le long de la chaîne (mathématiquement le défaut est décrit comme un « soliton », concept puissant de la physique théorique actuelle).

Le dopage du polyacétylène avec des atomes accepteurs d'électrons permet alors de fixer ces électrons non appariés, laissant un « défaut chargé » : c'est la propagation de ces défauts chargés (solitons chargés) qui expliquerait la conductivité du polyacétylène dopé, ici de type *p* (la succession de deux liaisons doubles pouvant amener une conductivité de type *n* avec un dopant donneur d'électrons).

En faisant varier la teneur en dopant, on constate un effet de seuil : pour 1 % environ de l'espèce dopante (1 % molaire), la conductivité électrique augmente très rapidement; c'est la transition semi-conducteur/métal. Puis la conductivité va croître, de façon variable suivant le dopant utilisé. Dans certains cas, le dopage peut atteindre 10-20 %. Le polyacétylène se prête particulièrement bien à cette opération du fait de sa morphologie extrêmement poreuse constituée de fibrilles qui favorisent un dopage électrochimique rapide et, par là même, la fabrication d'accumulateurs à électrodes en plastique. Comme avec n'importe quel semi-conducteur minéral \*, on peut doper (CH)<sub>x</sub> avec des accepteurs ou des donneurs d'électrons, tels que :

- accepteurs d'électrons : iode, pentafluorure d'arsenic AsF<sub>5</sub>, pentafluorure d'antimoine, composés organiques, etc. (dopage *p*);
- donneurs d'électrons : essentiellement les métaux alcalins (lithium, sodium, ...), composés organiques, comme le tétrabutylammonium, etc. (dopage *n*).

Les matériaux du type *p* semblent plus faciles à manipuler que ceux du type *n* [par exemple (CH)<sub>x</sub> dopé au sodium s'enflamme spontanément]. Par ailleurs (CH)<sub>x</sub> dopé avec AsF<sub>5</sub> est considéré comme dangereux pour l'utilisateur.

La conductivité sera d'autant plus élevée que (CH)<sub>x</sub> sera plus cristallin.

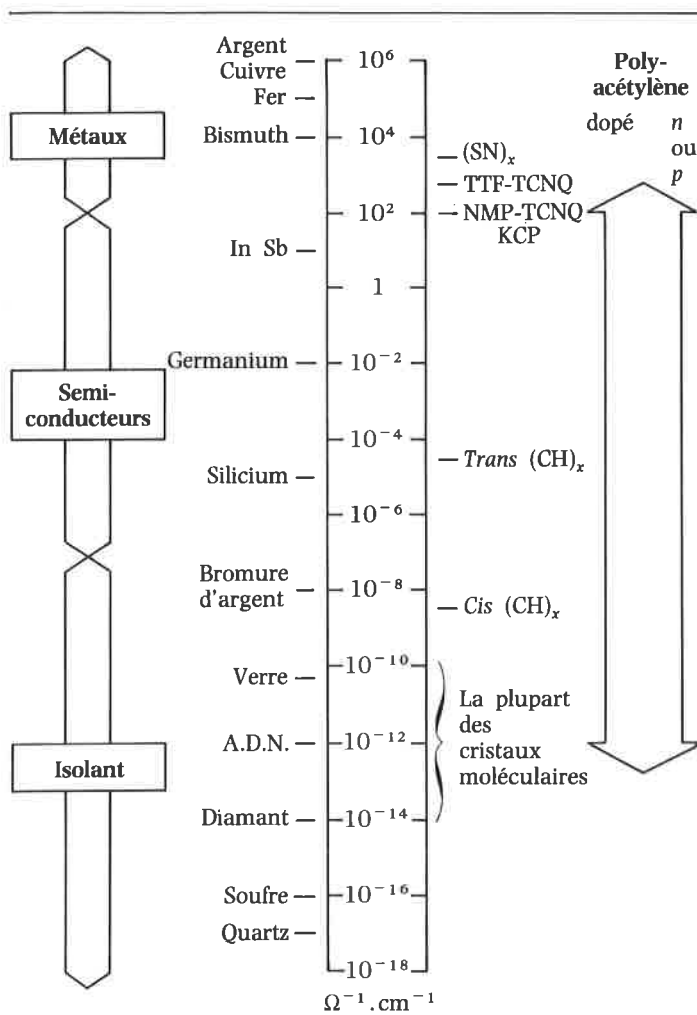
Le tableau 3 donne un aperçu des divers dopants utilisés et des conductivités électriques obtenues. Les conductivités électriques des types *p* et *n* les plus élevées correspondent respectivement au polyacétylène dopé au pentafluorure d'arsenic (conductivité *p* de 1 200 ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et avec du lithium (conductivité de type *n* égale à 200 ohm<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

D'après les tableaux 2 et 3, on voit que (CH)<sub>x</sub> dopé peut, suivant les cas, être un semi-conducteur ou un conducteur.

Si, avant dopage, on étire le polymère (l/l<sub>0</sub> = 3,1) (on oriente partiellement les fibrilles favorisant ainsi une certaine anisotropie),

\* Le dopage des polymères est cependant différent; pour les semi-conducteurs minéraux, des « traces » seulement d'impuretés sont nécessaires pour le dopage; et ce dopage doit être effectué à haute température.

Tableau 2. Conductivité électrique de différents éléments ou composés.



$(\text{SN})_x$  = polysulfure d'azote  
 TTF-TCNQ = tétrathiofulvalène-tétracyanoquinodiméthane  
 NMP-TCNQ = N-méthylphénazinium-tétracyanoquinodiméthane  
 KCP = tétracyanoplatinate de potassium

la conductivité électrique, après dopage, sera accrue dans la direction parallèle à l'étirage ( $3\ 000$ , voire  $4\ 000\ \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) pour  $(\text{CH})_x$  dopé avec  $\text{AsF}_5$ , et relativement faible dans la direction perpendiculaire ( $100\text{-}200\ \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Le polyacétyleène se comporte comme un métal quasi unidimensionnel. Ceci pourrait peut-être conduire à la production de conducteurs ne nécessitant pas d'isolation électrique. Il semble que l'on puisse accroître encore la conductivité et atteindre des valeurs de l'ordre de  $10^4\ \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , valeur voisine de celle du mercure et du fer. De toutes les façons, la conductivité de  $(\text{CH})_x$  dopé restera encore inférieure de deux ordres de grandeur à celle du cuivre ( $\sigma = 10^6\ \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Il n'est donc pas pensable d'envisager le remplacement du cuivre par ce polymère pour le transport électrique à grande distance. Certains crêpeaux pourront néanmoins peut-être être exploités (câbles électriques dans l'automobile, circuiterie en électronique, électroménager, ...).

On doit souligner que le dopage des polymères conducteurs est réversible (cette propriété sera mise à profit dans les batteries d'accumulateurs rechargeables).

Diverses techniques de dopage sont utilisées :

- Dopage chimique en phase vapeur ou liquide  
 Cette méthode, quoique très utilisée, est relativement délicate à

Tableau 3. Quelques exemples de dopants pour  $(\text{CH})_x$ .

|   | Conductivité<br>( $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<br>(25 °C) |
|---|---|
| Cis- $(\text{CH})_x$  | $1,7 \times 10^{-9}$  |
| Trans- $(\text{CH})_x$  | $4,4 \times 10^{-5}$  |
| <b>A. Type p (dopants accepteurs d'électrons)</b>                               |   |
| Trans- $[\text{CH}(\text{HBr})_{0,04}]_x$                                       | $7 \times 10^{-4}$  |
| trans- $[\text{CHCl}_{0,02}]_x$   | $1 \times 10^{-4}$  |
| trans- $[\text{CHBr}_{0,05}]_x$   | $5 \times 10^{-1}$  |
| trans- $[\text{CHBr}_{0,23}]_x$   | $4 \times 10^{-1}$  |
| cis- $[\text{CH}(\text{ICl})_{0,14}]_x$   | $5 \times 10^1$   |
| cis- $[\text{CHI}_{0,30}]_x$  | $5,5 \times 10^2$   |
| trans- $[\text{CHI}_{0,22}]_x$  | $3,0 \times 10^1$   |
| trans- $[\text{CHI}_{0,20}]_x$  | $1,6 \times 10^2$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{IBr})_{0,15}]_x$   | $4,0 \times 10^2$   |
| trans- $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,03}]_x$                                     | $7 \times 10^1$   |
| trans- $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,10}]_x$                                     | $4,0 \times 10^2$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{AsF}_5)_{0,10}]_x$                                       | $1,2 \times 10^3$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{H}_2\text{SO}_4)_{0,106}(\text{H}_2\text{O})_{0,070}]_x$ | $1,2 \times 10^3$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{HClO}_4)_{0,127}(\text{H}_2\text{O})_{0,297}]_x$         | $1,2 \times 10^3$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{SbF}_6)_{0,050}]_x$                                      | $4,0 \times 10^2$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{ClO}_4)_{0,0645}]_x$                                     | $9,7 \times 10^2$   |
| cis- $[\text{CH}(\text{AsF}_4)_{0,0777}]_x$                                     | $2,0 \times 10^2$   |
| <b>B. Type n (dopants donneurs d'électrons)</b>                                 |   |
| cis- $[\text{Li}_{0,30}(\text{CH})]_x$  | $2,0 \times 10^2$   |
| cis- $[\text{Na}_{0,21}(\text{CH})]_x$  | 25  |
| cis- $[\text{K}_{0,16}(\text{CH})]_x$   | 50  |
| trans- $[\text{Na}_{0,28}(\text{CH})]_x$  | 80  |

\* « cis » ou « trans » se réfère à la configuration de l'isomère avant dopage.  
 Cette liste n'est pas exhaustive.

mettre en œuvre pour obtenir une bonne homogénéité du produit dopé (en raison de la structure fibrillaire désordonnée); aussi faut-il accroître la durée du dopage (plusieurs heures, voire plusieurs jours);

• Dopage électrochimique

Cette technique plus récente, permet de réaliser certains dopages difficiles à effectuer par d'autres méthodes, avec une meilleure homogénéité. Le dopage électrochimique est plus régulier et bien contrôlable par un réglage fin du courant électrique; il s'effectue en quelques minutes. Suivant que  $(\text{CH})_x$  en cellule électrolytique constituera l'anode ou la cathode, il pourra être dopé positivement ou négativement. Cependant, à l'heure actuelle, le dopage électrochimique pour des dopants identiques s'avère inférieur à ce que l'on peut atteindre par la méthode chimique en phase gazeuse. Le dopage électrochimique peut atteindre 6 % (on espère par la suite arriver à 18-20 %) contre 10-20 % pour le dopage chimique. Cette technique est susceptible de déboucher sur une application potentielle de choix (les accumulateurs rechargeables à électrodes en polyacétyleène dopé) car la réaction de dopage est réversible.

D'autres procédés de dopage font l'objet de recherche :

- implantation ionique: ce procédé n'a pas donné jusqu'à maintenant de bons résultats (augmentation des défauts et conductivité obtenue très faible);

- dopage chimique sous irradiation U.V.: d'après I.B.M., il semblerait qu'il permette un meilleur contrôle du dopage que par les méthodes classiques.

Les travaux sur le dopage du  $(\text{CH})_x$  ont démarré vers 1977. Ces recherches continuent et s'étendent maintenant au polypyrrole

[dopage plus rapide qu'avec  $(CH)_x$ ], au polyparaphénylène depuis 1979, et plus récemment au polysulfure de phénylène et poly-1,6 heptadiyne comme à leurs dérivés et isomères.

Les plus fortes conductivités sont obtenues respectivement pour  $(CH)_x$ , le polypyrrole et le polyparaphénylène (voir tableau 1); il convient, cependant, de souligner que suivant l'application concernée, il ne sera pas toujours nécessaire d'avoir une très forte conductivité: ainsi, pour les accumulateurs, une conductivité

même de  $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  s'avère suffisante.

Parmi les autres possibilités d'applications résultant du dopage, citons les écrans infrarouges ou électromagnétiques, les jonctions  $n-p$  [les Allemands seraient en avance dans ce domaine: ils auraient stabilisé  $(CH)_x$  grâce à certains dopants d'où la possibilité de jonctions  $n-p$  pour cellules solaires], les revêtements antistatiques, les circuits à faible intensité de courant (connectique pour l'électronique) et les dispositifs thermo- et piézoélectriques.

### III. Batteries électrochimiques

Tous les polymères conducteurs actuellement étudiés sont sensibles, à l'état dopé, à l'air et à l'humidité à l'exception du polypyrrole. C'est une des raisons qui permet de penser que leur première application sera probablement celle des batteries en plastique (susceptibles d'être rendues étanches).

A l'automne dernier, l'Université de Pennsylvanie a cédé la technologie du  $(CH)_x$  conducteur à C and D Batteries, une filiale de Allied Corp., pour tout le continent américain (États-Unis, Canada) et le Japon, et à la B.A.S.F. \* pour l'Europe.

Cette opération est un résultat des efforts mis en commun aux États-Unis par l'université et l'industrie \*\* pour développer des batteries d'accumulateur à électrodes en plastique (polyacétylène, polyparaphénylène, voire peut-être des dérivés ou d'autres polymères), extrêmement légères, offrant une énergie massique assez élevée et beaucoup plus puissantes \*\*\*

C and D Batteries se lance maintenant dans une étude de faisabilité d'un an ou deux, d'un coût estimé à 5 millions de dollars.

Rohm and Haas a, de son côté, breveté des accumulateurs en partant, pour les électrodes, de poudre de polyacétylène comprimée. D'après la société, la poudre de  $(CH)_x$  se prête mieux à une production de masse que le film, en raison d'une technologie plus avancée (manipulation, formage). De surcroît, sous forme pressée,  $(CH)_x$  assurerait un meilleur contact avec l'électrolyte que le film  $(CH)_x$ .

Des brevets japonais ont également été déposés (piles-boutons). Bayer, qui travaille en liaison avec l'Université libre de Berlin, a déposé également un brevet sur des accumulateurs mais utilisant du poly (2,5-thiophenediyl) au lieu de  $CH_x$ .

\* B.A.S.F. (R.F.A.), à Ludwigshafen, est très active en matière de polymères conducteurs (polyacétylène, polymères aromatiques) avec une trentaine de chercheurs.

\*\* Huit grandes firmes s'y intéresseraient dont C and D Batteries déjà citée, Rohm et Haas, I.B.M., Rank Xerox.

\*\*\* Les travaux sur les batteries ont d'abord été financés par la D.A.R.P.A., N.S.F. et O.N.R. Le relais est pris maintenant par le D.O.D. (Advanced Energy System's Division).

La commercialisation des batteries en plastique pourrait s'effectuer d'ici 5 à 10 ans, sauf difficultés imprévues, le temps de résoudre certains problèmes techniques concernant l'efficacité et la durée de vie.

D'après les études expérimentales réalisées sur de petits systèmes, une comparaison avec les accumulateurs au plomb permet d'apprécier les avantages que ce nouveau type d'accumulateur pourrait apporter (tableau ci-dessous).

Comparées aux traditionnelles batteries au plomb, ces batteries promettent déjà une puissance cinq fois plus grande à poids égal; elles seront deux fois plus légères, moins volumineuses et ne nécessiteront aucune maintenance. La vitesse de charge et de décharge sera multipliée par 25. Enfin, elles seront susceptibles d'être commercialisées sous des formes très diverses (du fait que certains des polymères conducteurs peuvent être obtenus sous forme de films flexibles).

Le type de batterie actuellement le plus étudié par l'Université de Pennsylvanie associe une électrode en  $(CH)_x$  à une électrode métallique (lithium ou aluminium), avec comme électrolyte du perchlorate de lithium  $LiClO_4$  en solution dans du carbonate de propylène (v. plus loin).

Les procédés respectifs de C and D Batteries et de l'Université de Pennsylvanie ont leurs avantages et inconvénients:  $(CH)_x$  peut, comme on l'a déjà vu, être produit en films flexibles de grande surface spécifique ( $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui conduit à des densités de puissance et de courant élevées. Le polyparaphénylène PPP offre une surface spécifique comparable mais n'existe pas actuellement sous forme de films flexibles. Obtenu sous forme de poudre, il peut par compression conduire à des plaques d'électrodes rigides. En revanche, il a l'avantage d'être stable avant dopage [contrairement à  $(CH)_x$ ] et de fournir des tensions électriques plus élevées que  $(CH)_x$ . Aussi actuellement est-il difficile de prévoir celui qui sera finalement sélectionné.

Avec des électrodes constituées de polymère insoluble dans l'électrolyte ou le solvant, la chimie de fonctionnement de l'accumulateur est plus simple que pour le système plomb/acide. Ceci pourra se traduire par des durées de vie potentielles importantes: d'ores et déjà 1 000 cycles de charge et décharge ont été obtenus dans une des nombreuses configurations de batteries envisageables à l'Université de Pennsylvanie. Cependant, la charge

| Systèmes électrochimiques                           | Énergie massique Wh/kg                                | Puissance massique ou densité de puissance (W/kg) | Énergie volumique Wh/dm <sup>3</sup> |
|---|---|---|--------------------------------------|
| Batterie au plomb (f.é.m.: 1,9 V)                   | 40<br>(décharge en cinq heures)                       | 200   | 100<br>(décharge en cinq heures)     |
| Batterie en plastique $(CH)_x$ (f.é.m.: 3,7 V max.) | 100 *<br>(espérée pour une durée de décharge < 100 s) | de l'ordre de 5 000                               | < 100                                |

\* Au laboratoire, une énergie massique de 176 Wh/kg a déjà été obtenue (sans tenir compte du poids de l'électrolyte, du solvant, ni du boîtier); une règle empirique donne pour le « tout compris », 25-30 Wh/kg.

ne peut actuellement être conservée que pendant 48 heures : ceci serait dû à une instabilité de l'anode en  $(\text{CH})_x$  ou en PPP réduit (dopé par un métal alcalin par exemple) vis-à-vis du solvant de l'électrolyte, le carbonate de propylène. Pour éviter tout risque d'« auto-décharge » qui limite sévèrement la durée de la batterie, il faut trouver un solvant inerte vis-à-vis des deux électrodes. Avec  $(\text{CH})_x$ , le problème se pose seulement pour l'électrode négative; pour PPP avec les deux électrodes; en revanche, avec le polypyrrole on ne constate pas d'instabilité particulière tant pour l'électrode négative que positive. Dans le cas extrême où un solvant approprié ne pourrait être trouvé, ce problème d'instabilité pourrait être tourné en substituant à l'anode en polymère réduit une électrode métallique (lithium ou amalgame lithium/aluminium). Cependant, les énergies massives élevées alors obtenues sont contrebalancées par des problèmes de recharge actuellement non résolus avec les électrodes au lithium.

L'emploi éventuel de polymères conducteurs différents pour les deux électrodes peut également être envisagé.

Les avantages des batteries au polyacétylène mieux connus que celles au polyphénylène peuvent se résumer ainsi :

- légèreté des électrodes;
- puissance massique élevée (5 kW/kg, peut-être plus);
- absence de croissance dendritique sur l'électrode pendant la charge avec risque de réduction de la durée de vie (exemple : lithium);
- possibilité d'avoir une batterie « tout solide » en associant aux deux électrodes en plastique un électrolyte polymère à conduction ionique (oxyde de polyéthylène-iodure de sodium par exemple) ou un superconducteur solide minéral;
- possibilité de « batterie-ruban » extrêmement mince.

Mais divers problèmes restent à résoudre :

- augmentation du dopage : le dosage maximal électrochimique atteint 6 % molaire. Un taux d'au moins 10 % doit permettre d'améliorer certaines caractéristiques (énergie massique);
- optimisation des dimensions des électrodes (une plus grande taille permettrait d'obtenir des courants plus élevés);
- augmentation du rendement énergétique;
- augmentation de la stabilité et de la durée de vie.

Pour le moment, aucune estimation ne peut être faite sur les prix de revient des batteries en plastique; il semble qu'elles ne devraient pas être très coûteuses (matériaux de base bon marché et élaboration du système électrochimique plutôt simple). Des coûts très bas pourraient d'ailleurs conduire à une utilisation de ces polymères conducteurs dans des piles non rechargeables (pour montres, calculatrices, divers équipements portables, etc.). Signalons que des piles plastiques à électrolyte solide minéral superconducteur ionique ont déjà été brevetées, en mars 1981, en France (par M. F. Benière de l'Université de Rennes).

Les toutes premières applications des accumulateurs rechargeables toucheront plutôt des domaines de pointe (exemple : satellites de télécommunication, implants bio-médicaux, etc.); elles devraient s'étendre ensuite aux batteries de démarrage pour voiture; à plus long terme, la propulsion des véhicules électriques (dont les voitures) est envisagée. Grâce à une énergie massique deux fois plus importante, l'autonomie pourrait être doublée (190 km au lieu de 85 actuellement sans recharge).

## Fonctionnement et performances d'une batterie à électrodes en plastique

### Les constituants :

Plusieurs solutions sont envisageables pour les électrodes :

- anode métallique et cathode en plastique;
- cathode en plastique et cathode en métal;
- anode et cathode en plastique.

Dans le cas où les deux électrodes sont en plastiques, il est nécessaire de doper avant usage le  $(\text{CH})_x$  pour les différencier (polyacétylène oxydé dopé *p* et polyacétylène réduit dopé *n*).

L'électrolyte peut être, par exemple, du perchlorate de lithium  $\text{LiClO}_4$  ou du perchlorate de tétrabutylammonium  $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4^-$ , en solution dans du carbonate de propylène ou du tétrahydrofurane avec un séparateur en polypropylène.

Pendant la charge de la batterie l'électrode négative ou cathode est réduite et se dope en ion positif [par exemple  $\text{Li}^+$  ou  $(\text{Bu}_4)\text{N}^+$ ]. L'électrode positive ou anode est oxydée et se dope en ion négatif (par exemple  $\text{ClO}_4^-$ ). La tension croît entre les électrodes et la batterie se charge jusqu'à ce que le dopage ait atteint son maximum.

Au contraire, pendant la décharge, les deux dopants positif et négatif vont retourner en solution, les deux électrodes se « dédopent »; les électrons s'écoulent de l'électrode la moins oxydée vers l'électrode la plus oxydée, jusqu'à ce que les deux électrodes aient le même état d'oxydation. La cellule doit alors de nouveau être rechargée. On constate qu'un cycle complet ne produit donc, au total, aucun changement chimique dans les deux électrodes. Celles-ci devraient donc pouvoir être utilisées pendant un grand nombre de cycles.

### Les performances

#### • 1<sup>er</sup> exemple

Cathode : 3 mg de  $(\text{CH})_x$  ( $0,5 \times 1 \times 0,01$  cm) dopé au perchlorate.

Anode : lithium ou aluminium.

Électrolyte : perchlorate de lithium.

Solvant : carbonate de propylène (PC).

On obtient :

Voc\* : 3,7 V.

Isc\* initial : 50 mA/cm<sup>2</sup> (15 à 200 mA/cm<sup>2</sup> suivant la distance entre électrodes).

Énergie massique : 30 Wh/kg\*\* (énergie massique théorique : 290 Wh/kg).

Plusieurs centaines de cycles de charges et de décharges partielles, soit 326 cycles.

#### • 2<sup>e</sup> exemple

Cathode en PPP dopé *p*.

Anode : Li dans feuille d'aluminium.

Électrolyte : hexafluorophosphate de lithium.

Solvant : carbonate de propylène.

Voc : 4,4 V [au lieu de 3,7 V pour  $(\text{CH})_x$ ].

Isc initial : 50 mA/cm<sup>2</sup>.

Rendement coulombique : 91 %.

Énergie massique théorique : 320 Wh/kg.

La plus grande tension pour PPP par rapport à  $(\text{CH})_x$  est due à une bande interdite plus large [3,3 eV contre 1,4 eV pour  $(\text{CH})_x$ ]. Cependant, les batteries au PPP n'offrent actuellement qu'une durée de vie et un rendement coulombique réduit en raison de la réactivité du solvant vis-à-vis des deux électrodes.

## Conclusion

Les polymères conducteurs, bien que très prometteurs pour le futur, nécessitent encore plusieurs années de recherche et de développement avant de déboucher sur des applications pratiques telles que les batteries électrochimiques (peut-être dans une dizaine d'années), puis les cellules solaires à bon marché faciles à mettre en œuvre avec des surfaces importantes. Ces cellules n'offriraient qu'un rendement de 1 % dans certains cas, contre 10 % pour les meilleures cellules au silicium mais avec un coût du watt de 0,5 à 0,6 F.

\* Voc : tension de circuit ouvert.

Isc : courant de court-circuit initial.

\*\* Possibilités d'énergie massique plus élevée peut-être avec d'autres dopants que  $\text{ClO}_4^-$  pour lesquels un taux de dopage électrochimique > 6 % est possible sans instabilité :  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ;  $\text{AsF}_4^-$ , etc.

# Centres de recherche français actifs en matière de polymères conducteurs électroniques de l'électricité

## 1. Polyacétylène (CH)<sub>x</sub>

### Montpellier

- Laboratoire de chimie macromoléculaire (synthèse).
- Laboratoire de chimie structurale (structure).
- Laboratoire de chimie physique de la matière condensée (propriétés physiques).
- Centre d'étude d'électronique des solides (théorie).

### Strasbourg

- Centre de recherche sur les macromolécules (synthèse, dopage).

### Nancy

- Laboratoire de chimie du solide minéral (dopage).

### Grenoble

- C.E.N. (synthèse, dopage, propriétés physiques et électriques, électrochimie).
- Université scientifique et médicale (électrochimie).

### C.E.A., Fontenay-aux-Roses

(Irradiation  $\gamma$  du polyacétylène).

### Orsay

- Laboratoire de physique du solide (rayons X).
- Laboratoire de physique cristalline (Raman).

### Rennes

- Département de physique cristalline (dopage, accumulateurs).

### CNET, Lannion

(Synthèse (CH)<sub>x</sub>, dopage).

### Clermont-Ferrand

- Laboratoire d'électronique et de résonance magnétique (R.M.N., R.P.E.).

### Toulouse

- Laboratoire d'optique électronique (microscopie électronique).

### Saint-Étienne

- École des mines.

### Lyon-Villeurbanne

- Laboratoire de physique électronique (dopage par implantation ionique).
- Laboratoire d'étude des matériaux.

### Marseille

- Synthèse (en partant de P.V.C.).

## 2. Polyparaphénylène (PPP)

- CNET-Lannion.
- Clermont-Ferrand.
- Nancy.
- Montpellier.

## 3. Polypyrrole

- C.E.N. Grenoble (le polymère et son dopage, études électrochimiques).
- C.E.N. Saclay (propriétés électriques).

## 4. Polyparaphénylènevinylène (PPV)

- Clermont-Ferrand (synthèse).

## 5. Polyphénylacétylène

- Montpellier (propriétés électriques).

## 6. Polydiacétylène

- C.E.A.-Saclay (couches monomoléculaires de polymère).

## 7. Polyphtalocyanines

Strasbourg (C.R.M.).

Très récemment, NTT (Nippon Telegraph and Telephone) a réalisé des cellules solaires à usage spatial avec la région *p* en (CH)<sub>x</sub> et la région *n* en silicium. Le taux de conversion en lumière solaire atteint 2,5 %.

Les polymères peuvent par ailleurs constituer des substituants attrayants pour certains métaux ou minéraux coûteux et d'autres possibilités d'applications verront probablement le jour.

L'état de l'art pour ces produits se situe actuellement au niveau où se trouvait le silicium il y a 20 ans et les plastiques conducteurs provoqueront peut-être les mêmes bouleversements technologiques que les semi-conducteurs et les circuits intégrés.

Ce secteur de recherche, encore à l'état embryonnaire, connaît actuellement une croissance explosive avec des résultats qui se modifient de mois en mois. Il implique une coopération étroite des chimistes et des physiciens. Sur le plan fondamental, l'étude de la transition semi-conducteur/métal reste à approfondir ainsi que la corrélation entre la structure chimique et cristalline, le dopage et la conductivité électrique des polymères. Sur un plan plus pratique, ces matériaux expérimentaux n'offrent pas encore pour le moment la stabilité nécessaire à l'air après dopage sauf pour le polypyrrole et ceci reste, actuellement, le premier problème à résoudre. En outre, certains d'entre eux ne sont pas assez thermostables ou ne

peuvent pas être fabriqués par les techniques classiques utilisées pour les plastiques. Dans certains cas, on assiste à un « dédopage » par évaporation. Aucun des polymères actuels étudiés n'offre à la fois l'ensemble des propriétés désirées (conductivité électrique élevée, stabilité à l'air, thermostabilité, facilité de mise en œuvre). Mais il est vraisemblable que, d'ici à quelques années, plusieurs autres polymères seront découverts et le nombre des dérivés possibles permettra peut-être de trouver le candidat idéal.

En ce qui concerne le développement de batteries électrochimiques rechargeables, il est nécessaire au préalable, pour supprimer les risques d'auto-décharge (qui limitent actuellement la durée de la batterie), de trouver l'assemblage électrode en plastique conducteur/solvant d'électrolyte adéquat. Le polypyrrole semble, actuellement, le mieux placé pour ce type d'applications : avec la durée de vie en circuit ouvert, le cyclage ou endurance de la batterie reste un des problèmes importants à résoudre à ce stade de la recherche.

La France apparaît très bien placée au plan international, notamment grâce à une recherche universitaire active. Cependant, les efforts, notamment en recherche appliquée dans l'industrie, ne doivent pas se relâcher si nous voulons rester dans une compétition internationale très vive (États-Unis, R.F.A., Japon).