

有机金属导体的研究¹⁾

钱人元 朱道本 毕先同 王佛松²⁾ 曹 镛 万梅香 钱民协 赵晓江³⁾

(中国科学院化学研究所)

通常,有机物是电绝缘体。但是,自从第一个电荷转移复合物——TTF-TCNQ 和导电高聚物——掺杂的聚乙炔分别于 1973 年和 1978 年诞生以来,一个新型的边缘学科——有机金属导体在世界上出现了。这个领域的出现打破了人们对“有机物是绝缘体”的传统观念。有机金属导体可分为小分子电荷转移复合物和高分子量的导电聚合物。电荷转移复合物是电子施主(donor)和电子受主(accepter)经过部分电荷转移而形成的。这类有机固体具有特殊的分子和晶体结构。TTF-TCNQ 就是典型的具有金属性的电荷转移复合物。它的晶体结构是由电子受主 TCNQ 和电子施主 TTF 各自层叠成分列柱,柱内由于 π -电子云的交叠且 TTF 与 TCNQ 柱间有部分电荷转移有利于载流子的迁移,从而成为导体。具有高分子量的导电聚合物多是由那些具有共轭 π -电子体系的高聚物构成并借助于化学或电化学的“掺杂”方法,使它的电导率由绝缘体变成半导体或金属导体。典型的导电高聚物为聚乙炔(Polyacetylene)、聚吡咯(Polypyrrole)、聚噻吩(polythiophene)和聚苯胺(polyaniline)。

有机金属导体的电导及其物理性能显示很强的各向异性,即一维性,为一维导体理论提供了实验的对象,并进一步发展了低维电子体系的物理学。对导电高聚物电子结构的理论,发展了孤子、极化子和双极化子的概念。作为能导电的分子或高分子,也使开发有机电子材料、分子电路等技术应用展现了具有吸引力的前景。

近十多年来,国际上对有机金属导体的研究十分重视,并取得了很大的进展。1974 年,

物理

中国科学院化学研究所的钱人元教授及其研究集体在国内率先开始了这一前沿课题的研究,同时进行有机电荷转移复合物和导电高聚物两个方面的研究。

近十余年来,针对新型有机金属导体的合成,晶体生长,分子与晶体结构和电导等物理性质的相关性,导电高聚物的电极过程和电化学等方面我们开展了大量的研究工作,并取得了如下的研究成果。

1. 对有机电荷转移复合物和有机超导体的研究

至今发现具有金属电导的有机电荷转移复合物晶体有 150 多种。我们从有机导体的导电性、结构和光谱研究中,认为电荷转移变和晶体中的分子间的相互作用在有机金属导体中起着很重要的作用,从而合成并研究了 2,2'-双亚硫酸杂环己二稀(2,2'-DISP ϕ_4)、四氰代对二次甲苯醌(TCNQ)和碘的电荷转移复合物,以及二、二硫醇金属络合物的衍生物[M(dmi-t)M(dmit)]等一系列新的有机导体。

我们合成了 TTF[Ni(dmi-t)₂]₂ 化合物。根据光电子能谱,说明这些化合物在晶体中有很强的分子间相互作用,因而具有二维性。1986 年被法国科学家 L. Brossard 证实是新的有机超导体。

β -(BEPT-TTF)₂ · I₃ 是目前超导温度最高的有机导体。我们培养了 α , β -(BEPT-TTF)₂ · BrI₂ 的单晶。由于阴离子的不对称性影响了超导态的出现。它对有机超导与结构的关系的研究提供了很有价值的信息。

1) 本文介绍的研究成果获国家自然科学基金二等奖。
2),3) 现在的工作单位为中国科学院应用化学研究所。

高压下研究有机导体的导电性能是探索新的有机超导体中的重要手段之一。我们的研究表明花的单晶在高压下对绝缘体-金属相变有明显的抑阻现象。

早在 1947 年, Little 提出室温超导体的分子设计。但是, 至今没有能合成出具有超导性的该模型化合物。我们认为聚吡唑二乙炔单晶符合 Little 模型, 但并不具有高的电导。然而, 却发现其电子和空穴的迁移率几乎是一个常值且与外加电场强度无关的反常现象。

2. 对导电高聚物的研究

在乙炔的聚合中发现, 改变聚合时所用溶剂可以改变聚乙炔的形态, 从微纤维改变到颗粒形态, 而电导值相似。首次用稀土催化体系实现合成聚乙炔膜。

由于导电高聚物具有纤维或颗粒微观结构, 纤维或颗粒间的接触电阻将掩盖导电聚合物的本征电导, 使它的电导-温度依赖性只呈现半导体特性。我们用电压端短路法——VSC (Voltage shorted compaction) 首次观察到了导电高聚物(聚乙炔、聚吡咯和聚噻吩等)直流电导的金属性。

通过对聚噻吩齐聚物的研究, 我们从实验上首次证明, 并不需要很大的共轭长度就可达到较高的电导, 这也说明导电聚合物分子链间的电导有重要贡献。

我们对聚乙炔的化学掺杂和聚吡咯的电化学掺杂过程的详细研究说明, “掺杂”的本质是电荷转移和对阴离子的嵌入过程, 而脱掺杂则是对阴离子的脱嵌过程。

我们用 XPS, EXAFS 和 TEM 法研究了聚乙炔的掺杂过程, 得出结论: 对大部分具有氧化还原性的质子酸掺杂的机制并不是质子酸机制, 而是电荷转移机制。

3. 对有机金属导体应用的研究

我们对 $\text{Cu} \cdot (\text{TCNQ})_2$ 开关效应, 锂-碘噻吩电池、微波吸收剂等作了一些探索, 其中有一些为国际上首次提出。

以上研究成果先后在国际、国内共发表论文 75 篇, 其中在国外刊物上发表 34 篇, 申请专利一项, 在国内外学术会议上报告研究报告 56 篇。这些工作在一系列问题的研究上处于国际先进水平, 受到国内外同行的广泛注意。

(上接第 58 页)

合金基体的焊镶界面, 起到缓冲热应力的作用。这种设想的模型已通过物理、冶金方法实现, 并且已经形成工业性生产工艺。经表面金属化了的金刚石表面与一般合金粉粒已近乎相似, 具有可焊性和可烧蚀性。用这种金刚石制造金刚石工具时, 金刚石可被金属基体强固镶焊。

三、金属化金刚石的特性及应用

上面提到经过金属化处理后的金刚石表面具有金属的特征, 有金属光泽和良好的导电性。这种金刚石粉粒可以象一般金属合金粉粒一样有良好可焊性, 可被 Sn, Ag, Cu 及其合金所焊接。它可以象一般金属粉粒一样保存。用它制造金刚石工具时, 可以和通常的金属合金粉末体烧结, 而且在金属合金基体与金刚石之间有很强的粘接力。这种经表面金属化处理的金刚石(包括天然的、人造的和聚晶烧结体)可以用于多

种金刚石工具的制造, 如金刚石钻头、锯片、磨具、砂轮、修正工具、拉丝模等, 可以提高金刚石工具的使用寿命。

更详细的研究成果可参看文献 [1—9]。

- [1] 林增栋, 人造金刚石, No. 3 (1973), 1.
- [2] 林增栋等, 粉末冶金, No. 2 (1979), 31.
- [3] 林增栋等, 粉末冶金, No. 3 (1981), 11.
- [4] 高巧君, 金属学报 B 辑, 19(1983), 250.
- [5] 高巧君等, 磨料磨具与磨削, No. 6 (1984), 13.
- [6] 林增栋等, 地质勘探, No. 216(1984), 74.
- [7] Lin Zengdong and R. A. Quenney, *Powder Metallurgy International*, No. 2 (1986), 76.
- [8] 林增栋, 粉末冶金技术, No. 7 (1989), 1.
- [9] 林增栋, 中国发明专利, 85100286.2.

(北京市粉末冶金研究所 林增栋
北京大学物理系 高巧君)