

PEDOT 热电材料研究进展

范武升^{1,2}, 陈 杰¹, 吴瑞凯¹, 郭存悦^{1*}, 陈光明^{2*}

(1. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要:热电材料是一种能够实现热能和电能直接相互转化的新型环保材料。无机热电材料是当前热电性能最好的材料,然而资源较少、价格昂贵和加工性较差等因素限制了无机热电材料大规模工业化。近年来,有机导电聚合物作为热电材料已经日益受到人们的关注。其中,聚(3,4-二氧乙撑噻吩)(PEDOT)热电材料以其优良的热电性能引起了人们的浓厚兴趣。本文首先介绍了 PEDOT 热电性能改善的方法,并结合该领域近年来的研究成果,对提高 PEDOT 热电性能的研究进展进行了论述。

关键词:聚(3,4-二氧乙撑噻吩); 热电材料; 热电性能

引言

随着人类经济的发展,能源的重要作用越来越突出。传统的煤、石油、天然气等化石能源由于其不可再生及环境污染问题,已经无法满足社会发展的需求,因此,寻找清洁有效的新型能源(材料)已经迫在眉睫。

热电材料是一种通过固体内部的载流子迁移,从而达到热和电直接相互转换的新型功能材料^[1]。热电材料具有无污染、性能稳定、使用寿命长等优点,具有广泛的应用前景。热电优值 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 是热电材料的性能评价指标,其中 S 是材料的 Seebeck 系数, σ 是材料的电导率, T 是绝对温度, κ 是材料的热导率。对于有机热电材料,其热导率过低,因而常常用功率因子 $PF = S^2 \sigma$ 评价材料的热电性能。相较于无机热电材料(如 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 PbTe 、 GeTe ^[2]),有机热电材料(如聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩)资源丰富,易于加工合成,价格较低,并且具有低的热导率,是热电材料研究中的热点方向之一^[3,4]。

聚(3,4-二氧乙撑噻吩)(PEDOT)是聚噻吩的衍生物,凭借着良好的环境稳定性和优异的热电性能,成为当前有机热电材料研究领域中最关注的有机物^[5~8]。鉴于此,本文总结了 PEDOT 热电性能改善的一般方法,并综述了近年来关于 PEDOT 热电材料的研究进展。

1 PEDOT 热电性能改善方法

根据热电优值的定义式,提高材料的热电性能可通过提高材料的 Seebeck 系数和电导率或降低其热导率实现。在当前的研究方法中,改善聚合物热电性能的方法主要分为两个方向^[10]:其一是通过构建低维的纳米结构材料(如一维纳米线、二维纳米片、纳米棒、纳米管、纳米纤维),提高材料的载流子迁移率和材料的导电率,从而获得更高的热电优值;其二是将材料与具有高导电率的碳纳米粒子(如单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯等)复合,制备聚合物/碳纳米粒子的复合材料,该途径弥补了纯聚合物电导率不高的劣势,从而改善了材料的热电性能。其它方法,如掺杂和去掺杂、溶液处理等,也能够有效改善 PEDOT 的热电性能。

2 PEDOT 研究进展

在早期的研究中,有机热电材料主要集中在聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等,关于 PEDOT 鲜有报道。直

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.08.003

收稿:2017-11-03;修回:2018-04-22;

作者简介:范武升(1993-),男,硕士研究生,研究方向为聚合物基复合材料;

* 通讯联系人, E-mail:cyguo@ucas.edu.cn;chengm@iccas.ac.cn.

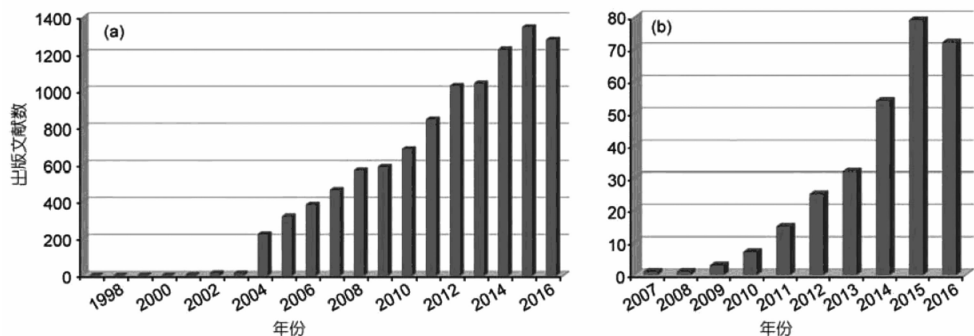


图 1 近 20 年发表的 PEDOT(a)和 PEDOT 热电(b)相关论文(截至 2016 年 12 月 6 日)^[9]

Figure 1 (Color online) Publications on (a) PEDOT and (b) its research papers on thermoelectrics nearly two decades (date from Web of Science due Dec. 6, 2016)^[9]

到 2002 年,才出现了 Kim 关于 PEDOT:PSS(聚 3,4-二氧乙撑噻吩/聚苯乙烯磺酸盐)的报道。Kim 等^[11]发现,PEDOT:PSS 的导电率可以在添加了适量的二甲基亚砜(DMSO)和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)后提高至 $80\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,而 Seebeck 系数却降低很少(由 $12\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低至 $10\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$)。而一般情况下,材料的 Seebeck 系数会随着导电率的提高而降低,这是由于导电率的提高往往是由于载流子浓度的提高引起的,而载流子浓度的提高会降低 Seebeck 系数。PEDOT:PSS 已经初步展现出作为热电材料的优势,然而在当时并未引起关注。

2008 年,Jiang 等^[12]首次报道了 PEDOT:PSS 的热电性能,经过 DMSO 和乙二醇(EG)掺杂的 PEDOT:PSS,在室温下的 ZT 值为 1.2×10^{-3} ,热导率为 $0.17\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此后,PEDOT:PSS 以其优异的环境稳定性和较低的热导率引起关注。2010 年前,有关有机热电材料的报道中,功率因子(PF)都低于 $10\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。2010 年,有几个研究团队都报道了基于 PEDOT 膜的有机热电材料的高 PF 和 ZT。例如,Katz 等^[13]首次报道了商用的 PEDOT:PSS(PH1000)电导率为 $900\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,Seebeck 系数为 $20\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$,PF 值达到了 $47\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

为了获得高热电性能的 PEDOT 材料,可以通过纳米复合来制备 PEDOT/无机复合材料,如 PEDOT:PSS/碳纳米管(CNTs)^[14]、PEDOT:PSS/Te^[15]、PEDOT:PSS/Ca₃Co₄O₉^[16]、PEDOT:PSS/PbTe^[17]、PEDOT:PSS/Bi₂Te₃^[13]、PEDOT:PSS/Au^[18]、PEDOT:PSS/Ge^[19]等。2011 年,See 等^[15]合成了水溶性核壳结构的 PEDOT:PSS/Te 材料,通过测量发现热导率保持在较低值,PF 提升至 $70.9\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,ZT 值达到了 0.1。2014 年,Park 等^[19]用球磨法制备得到 PEDOT:PSS/Ge 复合材料,在室温下的 PF 为 $165\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,ZT 值也达到了 0.1。

2016 年,Ju 等^[20,21]合成了具有优异热电性能的 PEDOT:PSS/SnSe 纳米片复合材料。首先,通过 Li 的嵌入和合成块体剥离过程,制备得到了 SnSe 纳米片,然后将不同含量的 SnSe 纳米片均匀分布到 PEDOT:PSS 基体中,得到各种 PEDOT:PSS/SnSe 纳米片复合材料,制备过程如图 2 所示。通过测试发现,具有 20%(wt)SnSe 纳米片的复合材料,经过 5%(vol) DMSO 处理后,具有最佳的热电性能,PF 高达 $386\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,比未作处理 PEDOT:PSS 的 PF($1.5\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)提高了 257 倍,最大 ZT 值达到了 0.32。

和碳纳米管复合是提高 PEDOT 材料热电性能的有效途径。2010 年,Kim 等^[14]首次报道了 PEDOT:PSS/CNT 的热电性能。通过干燥包含由 PEDOT:PSS 稳定的 CNT 的水基聚合物乳液来制备分离网络复合材料。PEDOT:PSS 以胶体颗粒的形式存在,可以修饰纳米管表面和桥接管-管接头,这有助于电荷载体更有效地穿过复合材料。在 35%(wt)SWCNT 的最佳条件下,室温下 PF 约为 $25\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,ZT 值达 0.02。

掺杂和去掺杂法也是提高材料热电性能的有效方法。高浓度的掺杂通常会使得电导率提高,而

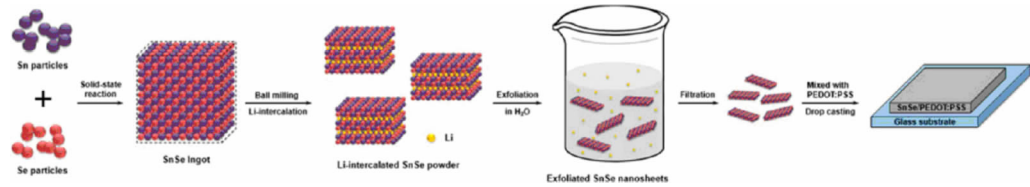


图 2 PEDOT:PSS/SnSe 纳米片复合材料制备过程示意图^[20]

Figure 2 Schematic fabrication procedure for the SnSe NS/PEDOT:PSS composite film^[20]

Seebeck 系数下降,因此合适的掺杂浓度很重要。2011 年,Crispin 等^[22]将原位聚合得到的 PEDOT:tos (聚 3,4-二氧乙撑噻吩/甲苯磺酸盐)薄膜暴露在四(二甲氨基)乙烯(TDAE)气氛中,通过时间来控制 PEDOT:tos 的氧化程度,从而调控掺杂度。从图 3 可以看出,氧化程度为 22%时,PF 值最大($324\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$),而 ZT 值可达 0.25。2014 年,Lee 等^[23]提出用化学掺杂/去掺杂法处理 PEDOT:PSS 膜的方法,通过 DMSO/TSA(对甲苯磺酸)掺杂来提高 PEDOT 的电导率,通过 DMSO/ N_2H_4 消除 PSS 的绝缘障碍,并且控制 PEDOT 的氧化程度。室温下得到的最高 PF 为 $318.4\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,ZT 达到 0.31。

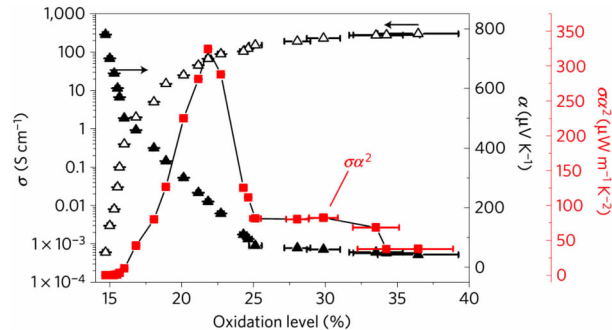


图 3 PEDOT:tos 膜的 σ 、S、F 值与氧化程度的关系示意图^[21]

Figure 3 Seebeck coefficient, electrical conductivity and corresponding power factor versus oxidation level of the PEDOT/tos films^[21]

通过溶液处理,能够有效改善 PEDOT:PSS 的热电性能。2013 年,Kim 等^[24]用旋涂法制备得到 PEDOT:PSS 薄膜,经过 DMSO 和乙二醇(EG)处理后,有效去除了其中不导电的 PSS,在室温下得到的 PF 可达 $469\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$,ZT 最高可达 0.42。2016 年,Zhang 等^[25]将原位聚合得到的 PEDOT 纳米线嵌入 PEDOT:PSS 薄膜,室温下可得到 PF 为 $446.6\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 和 ZT 为 0.44。

3 结束语

有机热电材料是当前研究的热点方向,PEDOT 基热电材料具有着良好的环境稳定性和热电性能,因而受到越来越多的关注。通过构建低维纳米结构、复合无机热电材料、掺杂和去掺杂,溶液处理等方法可以显著改善 PEDOT 的热电性能。但是当前 PEDOT 材料的高热电性能主要是由于高的电导率,如何通过不同的实验方法来同时提高材料的 Seebeck 系数和电导率还有待进一步深入研究。

参考文献:

[1] Bell L E. Science, 2008, 321(5895):1457~1461.

[2] Snyder G J, Toberer E S. Nat Mater, 2008, 7(2):105~14.

[3] Elsheikh M H, Shnawah D A, Sabri M F M, et al. Renew Sust Energ Rev, 2014, 30(2):337~355.

[4] Gao C, Chen G. J Mater Chem A, 2016, 4(29):11299~11306.

[5] Khan Z U, Edberg J, Hamed M M, et al. Adv Mater, 2016, 28(22):4556~4562.

[6] Ju H, Kim J. Acs Nano, 2016, 10(6):5730~5739.

- [7] Wijeratne K, Vagin M, Brooke R, et al. J Mater Chem A, 2017, 5(37):19619~19625
- [8] Andrei V, Bethke K, Madzharova F, et al. Acs Appl Mater Interfaces, 2017,9(38):33308~33316.
- [9] 蒋丰兴,刘聪聪,徐景坤. 科学通报,2017,62(19):2063~2076.
- [10] 梁丽荣,陈光明,郭存悦. 高分子通报, 2016,9:63~70.
- [11] Kim J Y, Jung J H, Lee D E, et al. Synth Met, 2002, 126(2):311~316.
- [12] Jiang F, Xu J, Lu B, et al. Chin Phys Lett, 2008, 25(6): 2202~2205.
- [13] Zhang B, Sun J, Katz H E, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2010, 2(11):3170~3178.
- [14] Kim D, Kim Y, Choi K, et al. ACS Nano, 2010,4(1):513~523.
- [15] See K C, Feser J P, Chen C E, et al. Nano Lett, 2010,10(11),4664~4667.
- [16] Liu C, Jiang F, Huang M, et al. J Electron Mater, 2011(5), 40:948~952.
- [17] Wang Y, Cai K, Yao X, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2011,3(4):1163~1166.
- [18] Yoshida A, Toshima N. J Electron Mater, 2014, 43(6):1492~1497.
- [19] Park G O, Roh J W, Kim J, et al. Thin Solid Films, 2014, 566(9):14~18.
- [20] Ju H, Kim J. Chem Eng J, 2016, 297:66~73.
- [21] Ju H, Kim J. ACS Nano, 2016, 10(6):5730~5739.
- [22] Bubnova O, Khan Z U, Malti A, et al. Nat Mater, 2011, 10(6):429~433.
- [23] Lee S H, Park H, Kim W, et al. J Mater Chem A, 2014, 2(20):7288~7294.
- [24] Park T, Park C, Kim B, et al. Energy Environ Sci, 2013, 6(3):788~792.
- [25] Zhang K, Qiu J, Wang S. Nanoscale, 2016, 8(15):8033~8041.

Research Progress of PEDOT Thermoelectric Materials

FAN Wu-sheng^{1,2}, CHEN Jie¹, WU Rui-kai¹, GUO Cun-Yue^{1*}, CHEN Guang-ming^{2*}

(1. School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. Institut of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Thermoelectric material (TE) is a kind of new environmental protection material that can direct conversion of heat energy and electric energy. Presently, inorganic materials are considered to be the best thermoelectric materials. However, scarce resource, high prices, and poor processability limit the large-scale industrialization of inorganic thermoelectric materials. Organic conducting polymers as thermoelectric materials have received increasing attention recently. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as thermoelectric materials has drawn extensive attention because of their excellent thermoelectric properties. In this review, we introduce some methods for improving the thermoelectric properties of PEDOT at first, and we discuss the recent thermoelectric properties development of PDEOT with its recent research progress.

Key words: Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene); Thermoelectric materials; Thermoelectric properties