

Кулебрас М., Гомез К.М., Кантареро А.

Институт материаловедения, Университет Валенсии,  
Валенсия, 46071, Испания

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ (3, 4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА)

*Поли (3, 4-этилендиокситиофен) с несколькими противоионами был исследован с целью термоэлектрических применений. В качестве противоионов использованы полистирол-сульфонат, тозилат и перхлорат. Определены тепловые, оптические и термоэлектрические характеристики полимеров на основе поли (3, 4-этилендиокситиофена). Методом электрохимического осаждения синтезирован поли (3, 4-этилендиокситиофен):ClO<sub>4</sub>, с очень высокой проводимостью. Его высокая проводимость (750 См/см) показывает, что этот полимер может служить отправной точкой для получения новых высококачественных термоэлектрических материалов.*

**Ключевые слова:** проводящие полимеры, энергия, органические полупроводники, термоэлектрический.

*Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) with several counterions was investigated for thermoelectric applications. Polystyrene sulfonate, tosylate, and perchlorate were used as counterions. Thermal, optical and thermoelectric characterization have been made on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) based polymers. Very high conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene):ClO<sub>4</sub>, was synthesized by electrochemical deposition. Its high conductivity (750 S/cm) indicates that this polymer can be the starting point for new high performance thermoelectric materials.*

**Key words:** conducting polymers, energy, organic semiconductors, thermoelectric.

### Введение

В связи с высокими потребностями современного общества в энергии многие исследования в последнее десятилетие посвящены разработке устройств рекуперации энергии. Для получения энергии важно использовать энергетические потери, например, тепла. Внимание исследователей привлечено к термоэлектрическим материалам в силу их потенциальных возможностей генерирования мощности [1], охлаждения [2] и теплового обнаружения [3], благодаря которым термоэлектрические материалы могут превращать отработанную энергию в электричество. Эффективные термоэлектрические материалы представляют большой интерес в промышленности, автомобильной и аэрокосмической областях. Эффективность термоэлектрического материала измеряется коэффициентом, известным как добротность,  $ZT$ :

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – электрическая проводимость,  $S$  – коэффициент Зеебека, а  $\kappa$  – теплопроводность. Согласно уравнению (1), максимальный КПД будет достигнут, если материал имеет высокую

электрическую проводимость и низкую теплопроводность. При одинаковой теплопроводности разных образцов для сравнения относительного КПД часто применяется фактор мощности  $PF$  ( $PF = \sigma S^2$ ). Максимальный КПД термоэлектрического материала достигается для данного температурного диапазона, поэтому термоэлектрический материал может быть очень эффективным при низких температурах, но при высоких температурах его КПД может значительно снизиться, и наоборот. Традиционно для термоэлектрических применений используются неорганические материалы, такие как  $PbTe$  [4, 5] и  $Bi_2Te_3$  [6, 7, 8]. Этим неорганическим соединениям присущ ряд недостатков, таких как высокая стоимость производства, токсичность и дефицит материалов. По этой причине немало усилий в последние годы было посвящено поиску новых эффективных термоэлектрических материалов.

Органические проводящие полимеры, такие как полианилин (PANI) [9], политиофен (PTN) [10], поли (3, 4-этилендиокситиофен): поли (стиролсульфонат) (PEDOT:PSS) [11] и поликарбазолы (PC) [12] обладают огромным потенциалом для термоэлектрических применений. Эти органические материалы дают больше преимуществ, чем неорганические соединения, как то: простота управления химическим модифицированием, распространенность, низкая стоимость сырья, низкая теплопроводность (0.2 Вт/мК для PEDOT:PSS) и хорошие механические свойства. Однако общий термоэлектрический КПД этих материалов низок. Полианион PSS можно заменить небольшими анионами, такими как тозилат или перхлорат, для повышения проводимости за счет предотвращения избытка изолирующей фазы.

В данной работе в качестве базового полимера использован PEDOT с несколькими противоионами, то есть полистиролсульфонатом (PSS), тозилатом (Tos) и перхлоратом ( $ClO_4$ ). Химические и физические свойства, такие как растворимость и электрическая проводимость, сильно зависят от применяемого противоиона. Целью нашей работы является сравнение термоэлектрических свойств трех полимеров: PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT: $ClO_4$  в зависимости от используемого противоиона.

## 1. Экспериментальная часть

### 1.1. Материалы

Раствор PEDOT:PSS (1.3 вес.% в воде) при соотношении PEDOT и PSS 38.5 к 61.5 %, этилендиокситиофен 97 % (EDOT), железо (III) Р-толуенсульфонат гексагидрат, литий перхлорат 99 %, азотная кислота ( $HNO_3$ ) и соляная кислота ( $HCl$ ) приобретены в Sigma-Aldrich Co. Ацетонитрил, бутанол и тетрагидрофуран закуплены у Fisher Scientific.

### 1.2. Получение PEDOT:PSS

Промышленный раствор PEDOT:PSS был осажден в тетрагидрофуране. Взвесь отфильтрована и просушена при 100 °С в вакууме в течение 5 часов. Полученный порошок использовали для получения тонкой (толщиной 100 мкм) таблетки.

### 1.3. Получение PEDOT:Tos

Тозилат железа  $FeTos$  был добавлен к раствору EDOT (1 вес.%) в бутаноле (молярное соотношение 1:1.5). Раствор осаждался на стеклянную подложку при 100 °С. Полученный полимер несколько раз промывали водой и этанолом, затем фильтровали и высушивали при 100 °С в вакууме в течение 5 часов. Полученный порошок использовали для получения тонкой таблетки (толщиной 100 мкм).

#### 1.4. Получение PEDOT:ClO<sub>4</sub>

Пленки PEDOT:ClO<sub>4</sub> были получены в трехэлектродной ячейке [13, 14] из раствора, образованного 0.1 М LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле (ACN) с мономером EDOT (10<sup>-2</sup> М). В ячейке применялись золоченое стекло в качестве рабочего электрода, платиновая сетка в качестве противоиэлектрода и Ag/AgCl в качестве эталонного электрода. В качестве регулятора напряжения был использован Keithley 2400. После выполнения необходимых соединений был пропущен ток 3 мА через электролитическую ячейку, и необходимые количества PEDOT были нанесены на рабочий электрод. Покрытое PEDOT золоченое стекло было промыто ACN для удаления с поверхности мономера и олигомерных образцов. Затем золоченый слой удаляли с помощью кислотного раствора (HNO<sub>3</sub>:HCl соотношение 1:3) и, наконец, пленку (110 – 120 нм) несколько раз промывали водой.

#### 1.5. Характеристика

Для определения электрической проводимости образцов использовался метод Ван-дер-Пау [15]. Электрическая проводимость определяется в результате измерений сопротивления четырехзондовым методом. Для первого измерения сопротивления возбуждается ток  $I_{AC}$  между контактами *A* и *C* измеряется разность потенциалов  $V_{BD}$  между двумя другими контактами *B* и *D*, что дает  $R_1 = V_{BD}/I_{AC}$ . Второе сопротивление,  $R_2 = V_{AB}/I_{CD}$ , определяется по измерениям силы тока между *C* и *D* и напряжения между *A* и *B*. Источник тока Keithley 2400 был использован как источник возбуждения и вольтметр. Электрическую проводимость образца можно получить путем решения уравнения Ван-дер-Пау:

$$e^{-\pi d R_1 \sigma} + e^{-\pi d R_2 \sigma} = 1, \quad (2)$$

где  $d$  – толщина образца.

Для измерения коэффициента Зеебека была использована установка отечественного изготовления. Между двумя точками на образце создавалась разность температур и измерялась соответствующая разность потенциалов. Для контроля температуры был использован контроллер температуры Lakeshore 336, а система мультиметра/переключателя Keithley 2750 была использована для регистрации разности потенциалов. Коэффициент Зеебека определен как отношение между электрическим потенциалом  $\Delta V$  и разностью температур  $\Delta T$ :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (3)$$

Проверена линейность соотношения  $\Delta V/\Delta T$ .

Спектроскопический анализ комбинационного рассеяния проведен на спектрофотометре Jobin Yvon T64000 с макро- и микровходами. Источником возбуждения служил лазер Spectrum 70, способный фиксировать несколько лазерных линий в видимом диапазоне. Длина волны возбуждения составила 514.16 нм, сигнал регистрировался в диапазоне от 1200 см<sup>-1</sup> до 1800 см<sup>-1</sup> со временем поиска 100 секунд. Для устранения пиков, созданных космическими лучами, проведены два сканирования.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проведена на TA Instruments DSC Q-20, калиброванных индием и сапфиром. Образцы были подвергнуты двум сканированиям в диапазоне от -90 до 220 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

## 2. Обсуждение результатов

Типичный полианион, такой как полистиролсульфо кислота, PSS, из PEDOT, заменен небольшими анионами, такими как тозилат и перхлорат, для изучения изменений термоэлектрических свойств. PSS – полимерный анион, Tos – органический анион, а перхлорат – неорганический анион. Молекулярные структуры PEDOT, PSS, Tos и перхлората показаны на рис. 1.

Для характеристики тепловых свойств материалов применялась дифференциальная сканирующая калориметрия. Важно знать, как эти материалы ведут себя в определенном диапазоне температур, поскольку физическое состояние имеет существенное значение для термоэлектрических применений. На рис. 2 показаны кривые дифференциальной сканирующей калориметрии PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT: $ClO_4$  без указания четко определенной температуры стеклования. Во время первого DSC сканирования эндотермический пик при 100–110 °C наблюдается во всех случаях, связанных с плавлением кристаллов PEDOT [16]. При отсутствии пика вблизи 0 °C свободная вода в образцах не выявлена. Во время второго температурного сканирования пиков не наблюдалось, а это означает, что у образца не было достаточно времени для рекристаллизации при быстром охлаждении. Цепи PEDOT стремятся к образованию кристаллов в ходе синтеза или медленного охлаждения, при наличии достаточного времени для перегруппировки.

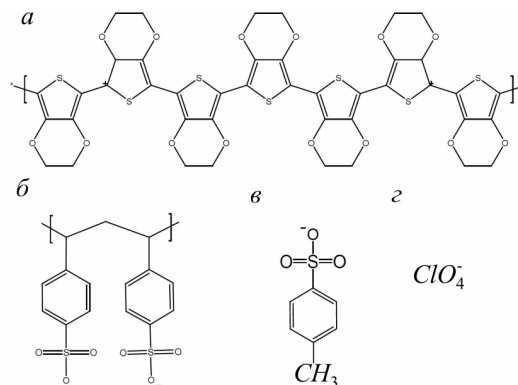


Рис. 1. Молекулярные структуры:  
а) PEDOT, б) PSS, в) Tos и г) перхлората.

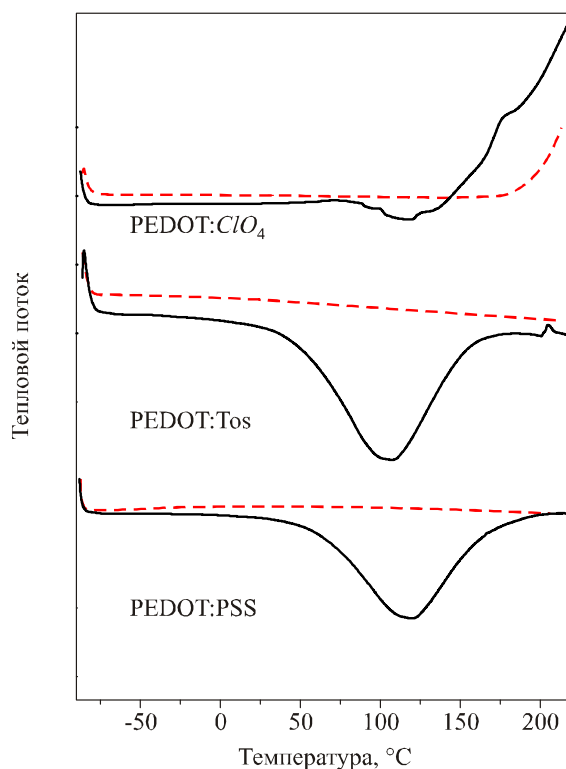


Рис. 2. Дифференциальная сканирующая калориметрия PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT: $ClO_4$  (сплошная линия – первое сканирование, а штриховая линия – второе сканирование).

Аналогичные кривые наблюдаются для PEDOT:Tos и PEDOT:PSS, но в случае PEDOT:ClO<sub>4</sub> тепловой поток возрастает от 140 °С, возможно, за счет процесса деградации.

Чтобы выявить характерные формы колебаний PEDOT, на всех образцах проведен рамановский анализ. На рис. 3 показаны спектры комбинационного рассеяния трех образцов. Выявлены различные зоны: при 1360 см<sup>-1</sup> растягивающее колебание C<sub>β</sub> – C<sub>β</sub>, при 1440 см<sup>-1</sup> симметричное растягивающее колебание C<sub>α</sub> = C<sub>β</sub>(-O) и зона асимметричного растягивающего напряжения C = C, расщепленная на две зоны с пиками при 1506 см<sup>-1</sup> и 1568 см<sup>-1</sup>. Формы колебаний, наблюдаемые во всех спектрах обобщены в таблице 1 [17, 18].

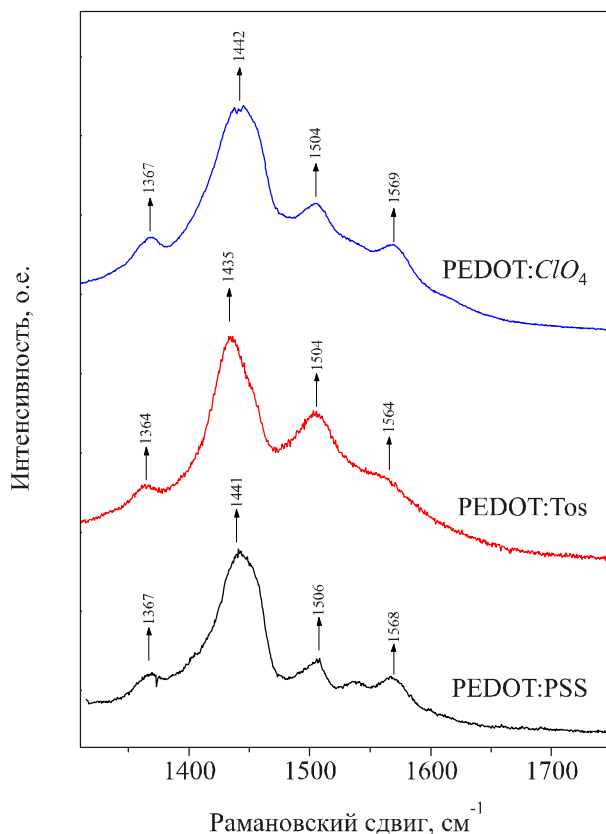


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT:ClO<sub>4</sub>.

Таблица 1

Формы колебаний PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT:ClO<sub>4</sub>

PEDOT:PSS		PEDOT:Tos		PEDOT:ClO <sub>4</sub>	
Рамановский сдвиг (см <sup>-1</sup> )	Назначение	Рамановский сдвиг (см <sup>-1</sup> )	Назначение	Рамановский сдвиг (см <sup>-1</sup> )	Назначение
1367	C <sub>β</sub> – C <sub>β</sub> – str	1364	C <sub>β</sub> – C <sub>β</sub> – str	1367	C <sub>β</sub> – C <sub>β</sub> – str
1441	sym C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (-O) str	1435	sym C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (-O) str	1442	sym C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (-O) str
1506/1568	asym C = C str	1504/1564	asym C = C str	1504/1569	asym C = C str

Существенных различий между образцами не выявлено; колебания соответствуют основной цепи полимера, которая в трех видах образцов является одинаковой – PEDOT.

Данные электрической проводимости, полученные методом Ван-дер-Пау, составляют 0.16, 1.53 и 753 См/см для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT:ClO<sub>4</sub>, соответственно. Очень высокая электрическая проводимость PEDOT:ClO<sub>4</sub> вызвана, вероятно, электрохимическим синтезом, который создает структурный порядок и более длинные полимерные цепи, чем окислительный синтез. Значения коэффициента Зеебека, полученные в зависимости от типа противоиона, составляют: 8.7, 13.2 и 9.31 мкВ/К для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT:ClO<sub>4</sub>, соответственно. Коэффициент Зеебека относительно постоянен, независимо от типа противоиона. Фактор мощности  $PF = S^2 T \sigma$  рассчитан для сравнения относительной эффективности этих материалов со значениями  $1.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-2}$  и  $6.52$  мкВт/мК<sup>2</sup> для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT:ClO<sub>4</sub>, соответственно. Наилучшее значение получено для PEDOT:ClO<sub>4</sub> благодаря его высокой электрической проводимости. Для сравнения с другими неорганическими материалами, изученными в литературе, значение  $ZT$  было рассчитано при допущении когерентного значения теплопроводности. В настоящей работе нами принято значение 0.2 Вт/мК для теплопроводности, принимаемое для PEDOT: PSS несколькими авторами [19, 20]. В нашей работе получено хорошее значение  $ZT = 0.01$  для PEDOT:ClO<sub>4</sub>. Сравнение с другими проводящими полимерами дает значения  $ZT$   $7.9 \cdot 10^{-5}$  для полианилина, легированного HCl [21] или  $0.01 - 2.3 \cdot 10^{-3}$  для политиено- (3, 2-*b*) тиофена [22], указывая на то, что в данной работе получены улучшенные значения  $ZT$ . Однако при сравнении с аналогичными системами, мы находим в литературе значения  $ZT$  0.04 для PEDOT:PSS [23] и 0.25 для PEDOT:Tos [24]. Вероятно, расхождение между реальными значениями и значениями, полученными Бубновой и коллегами [23, 24], вызвано применением других способов обработки образцов, то есть, прессованных таблеток по сравнению с тонкими пленками.

Таблица 2

*Электрическая проводимость, коэффициент Зеебека, фактор мощности и ZT при допущении 0.2 Вт/мК для теплопроводности, PEDOT:PSS, PEDOT:Tos и PEDOT:ClO<sub>4</sub> при 298 К*

Образец	$\sigma$ (См/см)	$S$ (мкВ/К)	$PF$ (мкВт/мК <sup>2</sup> )	$ZT$
PEDOT:PSS	0.16	8.70	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
PEDOT:Tos	1.53	13.20	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-5}$
PEDOT:ClO <sub>4</sub>	753.00	9.31	6.52	$1 \cdot 10^{-2}$

## Выводы

Методами окислительного и электрохимического синтеза получен PEDOT с несколькими противоионами. Дифференциальная сканирующая калориметрия свидетельствует о наличии эндотермических пиков благодаря частично кристаллической структуре. Электрическая проводимость, в отличие от коэффициента Зеебека, сильно зависит от противоиона. Доминирующее влияние на термоЭДС этих систем оказывает электрическая проводимость. Несмотря на то, что наилучшее значение  $ZT$ , полученное в данной работе, в 100 раз ниже, чем у лучших неорганических материалов, PEDOT:ClO<sub>4</sub> может служить отправной точкой для получения новых высококачественных термоэлектрических композитов.

Благодарность. Авторы выражают благодарность Министерству экономики и конкурентоспособности Испании за финансовую поддержку в рамках грантов CSD2010-00044 и MAT2012-33483 программы «Consolider Ingenio 2010» и программы FPU (Program de Formación del Profesorado Universitario).

## Литература

1. G.W. Crabtree, N.S. Lewis, Solar Energy Conversion, *Phys. Today* 60, 37 (2007).
2. J.C. Lin, Y. Huang, K.D. She, M.C. Li, J.H. Chen, and S. Kuo, Development of Low-Cost Microthermoelectric Coolers Utilizing MEMS Technology, *Sensors and Actuators A:Physical* 148, 176 (2008).
3. M. Rahmoun, K. Hachami, A. Touil, B. Bellach, M. Bailich, and A. Merdani, *Active and Passive Electronic Components* (2011). doi:10.1155/2011/708361.
4. J. Liu, X.G. Wang, and L.M. Peng, Solvothermal Synthesis and Growth Mechanism of Ag and Sb Co-doped PbTe Heterogeneous Thermoelectric Nanorods and Nanocubes, *Mat. Chem. Phys.* 133, 33 (2012).
5. Q. Shen, J. Li, and L. Zhang, A Study on Sn Ion Implantation into Lead Telluride Thermoelectric Material, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62, 167 (2000).
6. K.T. Kim, H.M. Lee, H.M. Kim, D.W. Kim, K.J. Ha, G.H. Lee, and G. Geun, Bismuth-Telluride Thermoelectric Nanoparticles Synthesized by Using a Polyol Process, *J. Korean Phys. Soc.* 57, 1037 (2010).
7. N. Peranio, M. Winkler, D. Bessas, Z. Aabdin, J. Koenig, H. Boettner, R.P. Hermann, and O. Eibl, Room-Temperature MBE Deposition, Thermoelectric Properties, and Advanced Structural Characterization of Binary Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin Films, *J. Alloys Compd.* 521, 163 (2012).
8. Y. Wang, K.F. Cai, J.L. Yin, B.J. An, Y. Du, and X. Yao, In situ Fabrication and Thermoelectric Properties of PbTe-polyaniline Composite Nanostructures, *J. Nanopart. Res* 13, 533 (2011).
9. N. Toshima, Conductive Polymers as a New Type of Thermoelectric Material, *Macromol. Symp.* 186, 81 (2002).
10. B.Y. Lu, C.C. Liu, S. Lu, J.K. Xu, F.X. Jiang, Y.Z. Li, and Z. Zhang, Thermoelectric Performances of Free-Standing Polythiophene and Poly (3-methylthiophene) Nanofilms, *Chin. Phys. Lett.* 27, 57201 (2010).
11. B. Zhang, J. Sun, H.E. Katz, F. Fang, and R.L. Opila, Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Powder Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2, 3170 (2010).
12. N. Dubey and M. Leclerc, Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 49, 467 (2011).
13. J. Joo, K.T. Park, B.H. Kim, M.S. Kim, S.Y. Lee, C.K. Jeong, J.K. Lee, D.H. Park, W.K. Yi, S.H. Lee, and K.S. Ryu, Conducting Polymer Nanotube and Nanowire Synthesized by Using Nanoporous Template: Synthesis, Characteristics and Applications, *Synth. Met.* 135 – 136, 7 (2003).
14. Y. Cao, A.E. Kovalev, R. Xiao, J. Kim, T.S. Mayer, and T.E. Mallouk, Electrical Transport and Chemical Sensing Properties of Individual Conducting Polymer Nanowires, *Nano. Lett.* 8, 4653 (2008).
15. L.J. Van Der Pauw, A method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape *Philips Technical Review* 20, 220 (1958).
16. X. Zhang, C. Li and Y. Luo, Aligned/Unaligned Conducting Polymer Cryogels with Three-

- Dimensional Macroporous Architectures from Ice-Segregation-Induced Self-Assembly of PEDOT-PSS, *Langmuir* 27 (5), 1915 – 1923 (2011).
17. B. Stavytska, M. Kelley and A. Myers, Surface-Enhanced Raman Study of the Interaction of PEDOT:PSS with Plasmonically Active Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 114, 6822 (2010).
  18. S. Garreau, G. Louarn, J.P. Buisson, G. Froyer, S. Lefrant. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDT), *Macromolecules* 32, 6807 (1999).
  19. F.X. Jiang, J.K. Xu, B.Y. Lu, Y. Xie, R.J. Huang and L.F. Li, Thermoelectric Performance of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate), *Chin. Phys. Lett.* 25, 2202 (2008)
  20. K.C. See, J.P. Feser, C.E. Chen, A. Majumdar, J.J. Urban and R.A. Segalman, Water-Processable Polymer-Nanocrystal Hybrids for Thermoelectrics, *Nano. Lett.* 10, 4664 (2010).
  21. F. Yakuphanoglu, B.F. Senkal, and A. Sarac, Electrical Conductivity, Thermoelectric Power, and Optical Properties of Organo-Soluble Polyaniline Organic Semiconductor, *J. Electron. Mat.* 37, 930 (2008).
  22. R. Yue, S. Chen, B. Lu, C. Liu, J. Xu, Facile Electrosynthesis and Thermoelectric Performance of Electroactive Free-Standing Polythieno [3, 2-*b*] thiophene Films, *J. Solid State Electrochem.* 15, 539 (2011).
  23. O. Bubnova, M. Berggren, and X. Crispin, Tuning the Thermoelectric Properties of Conducting Polymers in an Electrochemical Transistor, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16456 (2012).
  24. O. Bubnova, Z.U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), *Nat. Mater.* 10, 429 (2012).

Поступила в редакцию 30.05.2013.