

Кулебрас М., Гомез К.М., Кантареро А.

Інститут матеріалознавства, Університет Валенсії,  
460741, Валенсія, Іспанія

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ПОЛІ (3,4-ЕТИЛЕНДИОКСИТІОФЕНУ)

Полі (3,4-етилендіокситіофен) з декількома протіонами був досліджений з метою термоелектричних застосувань. Як протіони використаний полістиролсульфонат, тозилат і перхлорат. Визначено теплові, оптичні й термоелектричні характеристики полімерів на основі полі (3,4- етилендіокситіофена). Методом електрохімічного осадження синтезований полі (3,4- етилендіокситіофен):ClO<sub>4</sub>, з дуже високою провідністю. Його висока провідність (750 С/см) показує, що цей полімер може служити відправною точкою для одержання нових високоякісних термоелектричних матеріалів.

**Ключові слова:** Полі (3, 4-етилендіокситіофен), електрохімічне осадження, провідність

*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:** Poly (3,4-ethylenedioxythiophene), electrochemical deposition, conductivity.

### Вступ

У зв'язку з високими потребами в енергії сучасного суспільства багато досліджень в останнє десятиліття було присвячено розробці пристроїв рекуперації енергії. Для одержання енергії важливо використати енергетичні втрати, наприклад, тепла. Увага дослідників повернута до термоелектричних матеріалів у силу їхніх потенційних можливостей генерування потужності [1], охолодження [2] і теплового виявлення [3], завдяки чому термоелектричні матеріали можуть перетворювати відпрацьовану енергію в електрику. Ефективні термоелектричні матеріали становлять великий інтерес у промисловій, автомобільній й аерокосмічній областях. Ефективність термоелектричного матеріалу вимірюється коефіцієнтом, відомим як добротність,  $ZT$

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

де  $\sigma$  – електрична провідність,  $S$  – коефіцієнт Зеєбека, а  $\kappa$  – теплопровідність. Відповідно до рівняння (1), максимальний ККД буде досягнутий, якщо матеріал має високу електричну провідність і низьку теплопровідність. За однакової теплопровідності різних зразків для порівняння відносного ККД часто застосовується фактор потужності  $PF$  ( $PF = \sigma S$ ). Максимальний ККД термоелектричного матеріалу досягається для даного температурного діапазону, тому термоелектричний матеріал може бути дуже ефективним за низьких

температур, але за високих температур його ККД може значно знизитися, і навпаки. Традиційно для термоелектричних застосувань використовувалися неорганічні матеріали, такс як  $PbTe$  [4,5] й  $Bi_2Te_3$  [6,7,8]. Цим неорганічним сполукам властива низка недоліків, таких як висока вартість виробництва, токсичність і недостача матеріалів. Із цієї причини чимало зусиль в останні роки було присвячено пошуку нових ефективних термоелектричних матеріалів.

Органічні провідні полімери, такі як поліанілін (PANI) [9], політіофен (PTH) [10], полі (3,4-етилendioкситіофен): полі (стиролсульфонат) (PEDOT: $P_{SS}$ ) [11] і полікарбазоли (PC) [12] мають величезний потенціал для термоелектричних застосувань. Ці органічні матеріали дають більше переваг, ніж неорганічні сполуки, таких як простота керування хімічним модифікуванням, поширеність, низька вартість сировини, низька теплопровідність (0.2 Вт/мк для PEDOT: $P_{SS}$ ) і добрі механічні властивості. Однак загальний термоелектричний ККД знижений. Поліаніон,  $P_{SS}$ , можна замінити невеликими аніонами, такими як тозилат або перхлорат, для підвищення провідності за рахунок запобігання від надлишку ізолюючої фази.

У пропонованій роботі як базовий полімер використаний PEDOT з декількома протиіонами, тобто полістиролсульфонатом ( $P_{SS}$ ), тозилатом ( $Tos$ ) і перхлоратом ( $Cl_4$ ). Хімічні й фізичні властивості, такі як розчинність й електрична провідність, сильно залежать від застосовуваного протиіона. Мета нашої роботи – порівняти термоелектричні властивості трьох полімерів: PEDOT: $P_{SS}$ , PEDOT:  $Tos$  й PEDOT:  $Cl_4$  залежно від використовуваного протиіона.

## 1. Експериментальна частина

### 1.1. Матеріали

Розчин PEDOT: $P_{SS}$  (1.3 ваг. % у воді) у співвідношенні PEDOT й  $P_{SS}$  38.5 до 61.5%, етилendioкситіофен 97% (PEDOT), залізо (III) Р-толуенсульфонат гексагідрат, лігій перхлорат 99%, азотна кислота ( $HNO_3$ ) і соляна кислота (HCl) придбані в Sigma-Aldrich Co. Ацетонітрил, бутанол і тетрагідрофуран закуплені в Fisher Scientific.

### 1.2. Одержання PEDOT: $P_{SS}$

Промисловий розчин PEDOT: $P_{SS}$  був осаджений у тетрагідрофурані. Осад відфільтровано й просушено за 100°C у вакуумі продовж 5 годин. Отриманий порошок використали для одержання тонкої таблетки (товщиною 100 мкм).

### 1.3. Одержання PEDOT: $Tos$

Тозилат заліза,  $FeTos$ , був доданий до розчину EDOT (1 ваг. %) у бутанолі (молярне співвідношення 1:1.5). Розчин осаджувався на скляну підкладку при 100°C. Отриманий полімер кілька разів промивали водою й етанолом, потім фільтрували й висушували при 100°C у вакуумі протягом 5 годин. Отриманий порошок використали для одержання тонкої таблетки (товщиною 100 мкм).

### 1.4. Одержання PEDOT: $Cl_4$

Плівки PEDOT: $Cl_4$  були отримані в трьохелектродній комірці [13, 14] з розчину, утвореного 0.1 М  $LiCl_4$  в ацетонітрилі (ACN) з мономером EDOT ( $10^{-2}$ М). В осередку застосовувалися золочене скло як робочий електрод, платинова сітка як протиелектрод й  $Ag/AgCl$  як еталонний електрод. Як регулятор напруги було використано Keithley 2400. Після виконання необхідних з'єднань струм 3-ма

був прикладений до електролітичної комірки, і необхідні кількості PEDOT були нанесені на робочий електрод. Покрите PEDOT золочене скло було промито АСN для видалення з поверхні мономера й олігомерних зразків. Потім золочений шар видаляли за допомогою кислотного розчину ( $HNO_3:HCl$  співвідношення 1:3) і, нарешті, плівку (110 – 120 нм) кілька разів промивали водою.

### 1.5. Характеристика

Метод Ван – дер – Пау використовувався для визначення електричної провідності [15] зразків. Електрична провідність одержувалась у результаті вимірів опору чотирьохзондовим методом. Для першого виміру опору струм  $I_{AC}$  збуджується від двох контактів  $A$  й  $C$ , а різниця потенціалів  $V_{BD}$  між двома іншими контактами,  $B$  й  $D$ , вимірюється й дає  $R_1 = V_{BD}/I_{AC}$ . Другий опір,  $R_2 = V_{AB}/I_{CD}$ , одержується при збудженні струму від  $C$  до  $D$  і вимірі напруги між  $A$  й  $B$ . Джерело струму Keithley 2400 було використано як джерело збудження й вольтметр. Електричну провідність зразка можна одержати шляхом розв'язку рівняння Ван – дер – Пау

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

де  $d$  – товщина зразка.

Для вимірювання коефіцієнта Зеєбека було використано установку вітчизняного виготовлення. Між двома точками на зразку створено різницю температур й виміряно відповідну різницю потенціалів. Для контролю температури було використано контролер температури Lakeshore 336, а система мультиметра/перемикача Keithley 2750 використана для реєстрації різниці потенціалів. Коефіцієнт Зеєбека визначений як співвідношення між електричним потенціалом  $\Delta V$  і різницею температур  $\Delta T$ :

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

Перевірено лінійність співвідношення  $\Delta V/\Delta T$ .

Спектроскопічний аналіз комбінаційного розсіювання зроблено на спектрофотометрі Jobin Yvon T64000 з макро й мікро входом. Джерелом збудження служив лазер Spectrum 70, здатний створювати кілька лазерних ліній у видимому діапазоні. Довжина хвилі збудження становила 514.16 нм, сигнал був зареєстрований у діапазоні від  $1200 \text{ см}^{-1}$  до  $1800 \text{ см}^{-1}$  з часом пошуку 100 секунд. Проведено два сканування для усунення піків, створених космічними променями.

Диференційну скануючу калориметрію здійснено на TA Instruments DSC Q-20, каліброваних індієм і сапфіром. Зразки були піддані двом скануванням у діапазоні від  $-90$  до  $220^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагрівання  $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

## 2. Обговорення результатів

Типовий поліаніон, такий як полістиролсульфокислота,  $P_{SS}$ , з PEDOT, замінений невеликими аніонами, такими як тозилат і перхлорат, для вивчення змін термоелектричних властивостей.  $P_{SS}$  – полімерний аніон,  $Tos$  – органічний аніон, а перхлорат – неорганічний аніон. На рис.1 показано молекулярні структури PEDOT,  $P_{SS}$ ,  $Tos$  і перхлорату.

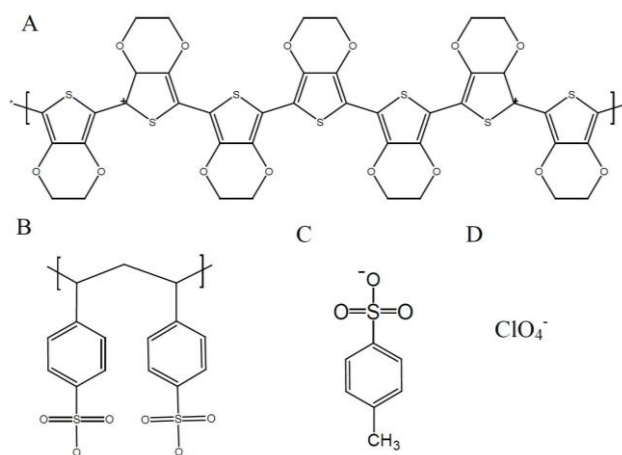


Рис. 1. Молекулярні структури: а) PEDOT, б)  $P_{SS}$ , в) Tos і г) перхлорату.

Для характеристики теплових властивостей застосовувалася диференційна скануюча калориметрія. Важливо знати, як ці матеріали поведуться в певному діапазоні температур, оскільки фізичний стан має істотне значення для термоелектричних застосувань. На рис. 2 показано криві диференційної скануючої калориметрії PEDOT: $P_{SS}$ , PEDOT:Tos й PEDOT: $Cl_4$  без вказівки чітко певної температури сканування. Під час першого DSC сканування ендотермічний пік за 100–110°C спостерігається у всіх випадках, пов'язаних із плавленням кристалів PEDOT [16]. Вільної води в зразках не виявлено за відсутності піка поблизу 0°C. Під час другого температурного сканування піків не спостерігалось, а це означає, що в зразка не було досить часу для рекристалізації за швидкого охолодження. Ланцюги PEDOT прагнуть до утворення кристалів у ході синтезу або повільного охолодження, при наявності достатнього часу для перегрупування.

Аналогічні криві спостерігаються для PEDOT:Tos й PEDOT: $P_{SS}$ , але у випадку PEDOT: $Cl_4$  тепловий потік зростає від 140°C, можливо, за рахунок процесу деградації.

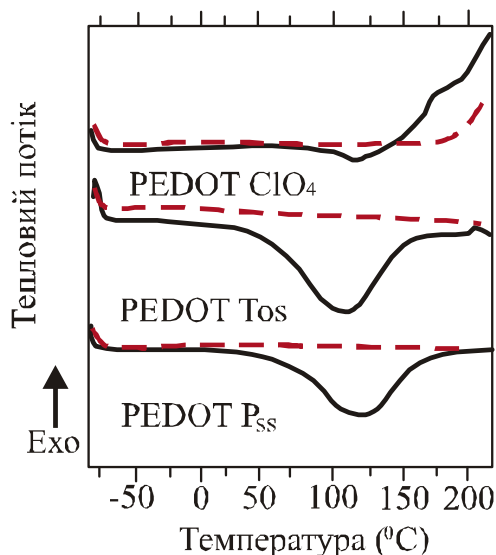


Рис. 2. Диференційна скануюча калориметрія PEDOT: $P_{SS}$ , PEDOT:Tos й PEDOT: $Cl_4$  (чорна лінія – перше сканування, а пунктирна червона лінія – друге сканування).

Щоб виявити характерні форми коливань PEDOT, на всіх зразках здійснено раманівський аналіз. На рис. 3 показано спектри комбінаційного розсіювання трьох зразків. Виявлено різні зони: при 1360  $cm^{-1}$  розтягувальне коливання,  $C_{\beta}-C_{\beta}$ , при 1440  $cm^{-1}$  зона асиметричної розтягувальної

напруги,  $C_{\alpha}=C_{\beta}(-O)$  і зона асиметричної напруги, що розтягує,  $C=C$ , розщеплена на дві зони з піками при  $1506\text{ cm}^{-1}$  й  $1568\text{ cm}^{-1}$ . У табл. 1 узагальнені форми коливань, спостережувані у всіх спектрах [17, 18].

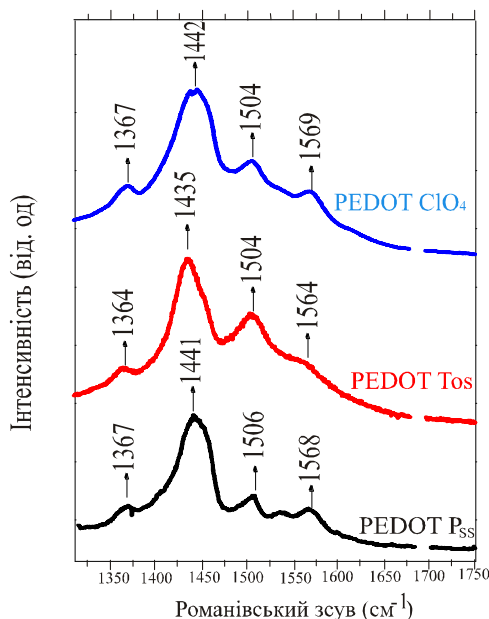


Рис. 3. Спектри комбінаційного розсіювання PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl<sub>4</sub>

Таблиця 1

Форми коливань PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl<sub>4</sub>

PEDOT:PSS		PEDOT:Tos		PEDOT:Cl <sub>4</sub>	
Комбінаційний зсув (cm <sup>-1</sup> )	Призначення	Комбінаційний зсув (cm <sup>-1</sup> )	Призначення	Комбінаційний зсув (cm <sup>-1</sup> )	Призначення
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

Істотних розбіжностей між зразками не виявлено; коливання відповідають основному ланцюгу полімеру, що у трьох видах зразків є однаковим, PEDOT.

Дані електричної провідності, отримані методом Ван – дер – Пау, становлять 0.16, 1.53 й 753 С/см для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl<sub>4</sub> відповідно. Дуже висока електрична провідність PEDOT:Cl<sub>4</sub> викликана, імовірно, електрохімічним синтезом, що створює структурний порядок і більш довгі полімерні ланцюги, ніж окисний синтез. Значення коефіцієнта Зеєбека, отримані залежно від типу протиіона, становлять: 8.7, 13.2 й 9.31 мкВ/К для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl<sub>4</sub> відповідно. Коефіцієнт Зеєбека відносно постійний незалежно від типу протиіона. Фактор потужності,  $PF=S^2T\sigma$  розрахований для порівняння відносної ефективності цих матеріалів зі значеннями  $1.2 \times 10^{-3}$ ,  $2.6 \times 10^{-2}$  й  $6.52\text{ мкВт/мК}^2$  для PEDOT:PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl<sub>4</sub>, відповідно. Найкраще значення отримане для PEDOT:Cl<sub>4</sub> завдяки його високій електричній провідності. Для порівняння з іншими неорганічними матеріалами, вивченими в літературі, значення  $ZT$  було

розраховано за допущення когерентного значення теплопровідності. У даній роботі нами прийняте значення 0.2 Вт/мК для теплопровідності, тобто, те значення, що приводиться для PEDOT:PSS декількома авторами [19, 20]. У нашій роботі отримане значення  $ZT=0.01$  для PEDOT:Cl<sub>4</sub>. Порівняння з іншими провідними полімерами дає значення  $ZT 7.9 \times 10^{-5}$  для поліаніліну, легованого HCl [21] або  $0.01-2.3 \times 10^{-3}$  для поліетилен(3,2-*b*)тіофену [22], указуючи на те, що в даній роботі отримані збільшені значення  $ZT$ . Однак при порівнянні з аналогічними системами ми знаходимо в літературі значення  $ZT 0.04$  для PEDOT: PSS [23] й  $0.25$  для PEDOT:Tos [24]. Імовірно, розбіжність між реальними значеннями й значеннями, отриманими Бубноюю й колегами [23,24] викликано застосуванням різних способів обробки зразків, тобто пресованих таблеток порівнянно з тонкими плівками.

Таблиця 2

Електрична провідність, коефіцієнт Зеебека, фактор потужності й  $ZT$  при допущенні 0.2 Вт/мК для теплопровідності, PEDOT: PSS, PEDOT:Tos й PEDOT:Cl<sub>4</sub> при 298 К

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

## Висновки

PEDOT з декількома протиіонами був отриманий методами окисного й електрохімічного синтезу. Диференційна скануюча калориметрія вказує на наявність ендотермічних піків завдяки частково кристалічній структурі. Електрична провідність сильно залежить від протиіона, тоді як коефіцієнт Зеебека – незначно. На термоЕРС цих систем впливає електрична провідність. Незважаючи на те, що найкраще значення  $ZT$ , отримане в цій роботі, в 100 разів нижче, ніж у кращих неорганічних матеріалів, PEDOT:Cl<sub>4</sub> може служити відправною точкою для одержання нових високоякісних термоелектричних композитів.

Подяка. Автори висловлюють подяку Міністерству економіки й конкурентноздатності Іспанії за фінансову підтримку в рамках грантів CSD2010-00044 й MAT2012-33483 програми «Consolider Ingenio 2010» і програми FPU (Program de Formacion del Profesorado Universitario).

## Література

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 Micro-thermoelectric 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  $Bi_2Te_3$  and  $Sb_2Te_3$  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  $Bi_2Te_3$  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**, 1945 (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, and 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, and X. Crispin, Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), *Nat. Mater.* **10**, 429 (2012).

Надійшла до редакції 30.05.2013