

PEDOT:PSS(聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐)/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃复合材料热电性能研究

周 颖^{1,2}, 甘国友¹, 易建宏¹, 冯 晶¹, 师晓莉¹, 葛振华¹

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 云南省科学技术院, 云南 昆明 650000)

摘要: 将 PEDOT:PSS (聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐) 与 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃粉末混合烘干, 在液氮下研磨成粉, 将粉末经过热压工艺致密化, 制备复合热电材料。通过 XRD 和 FESEM 表征复合热电材料的相结构和微观形貌, 对复合热电材料的热电性能和电传输性能进行测试, 结果表明: 在 75 °C 时, 质量分数为 90% 的 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合 PEDOT:PSS 样品 ZT 值为 0.1, 比纯 PEDOT:PSS 样品高出 40 倍; 复合材料样品 Seebeck 系数随着 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 的增加大幅提升, 无机相连续分布是提高复合材料 Seebeck 系数的关键。

关键词: PEODT:PSS; 复合热电材料; Seebeck 系数

中图法分类号: TQ317.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-4088-05

近年来, 导电聚合物在热电材料中得到广泛应用, 主要是具有非典型无机材料的综合性能, 包括机械韧性、低成本、低温度、低成本加工, 并且无毒^[1-5]。作为热电材料, 导电聚合物电导率可调控, 由于具有高的分子量, 所以热导率较低^[6-8], 但与无机半导体材料相比较, 聚合物材料 Seebeck 系数较低。为了提高导电聚合物的电传输性能, 相关文献中提出了 2 种方法^[9,10]: 一种方法是改变材料结构, 来调控能态密度中的大峰值, 类似于半导体中的谐振能级杂质; 另一种方法是增加载流子散射, 已在有机无机复合材料中证实^[11,12]。

在 PEDOT:PSS (聚 3, 4-乙撑二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐) 聚合物材料研究过程中, 发现添加极性溶剂如乙二醇(EG)或二甲基亚砜(DMSO)使 PEDOT:PSS 材料电导率大大增加。利用溶剂提高 PEDOT:PSS 材料电导率从而提高热电性能, 得到样品的功率因子超过 10 μW/mK²^[13-15]。碳纳米管^[16,17], Te 纳米管^[18], Bi₂Te₃ 纳米片^[8]已被用来作为无机纳米粒子与导电聚合物混合制备薄膜材料, 结果表明复合薄膜材料的电导率明显地改善, 但 Seebeck 系数很难提高, 尽管添加了导热性高的碳纳米管, 但聚合物的热导率依然很低^[18]。薄膜材料的热导率表征十分困难, 已报道的薄膜材料热导率存在较多争议, 将聚合物材料制备成块体材料来评估其热电性能成为一种可能。尽管聚合物

材料制备成块体后, 聚合物材料会失去其柔性特征, 但其密度小, 质量轻, 易移除等特性使其具有广阔的应用前景。为此, Jiang 等通过冷压聚合物来制备聚合物复合材料, 并改善其热电性能, 冷压工艺制备的材料由于存在较多孔隙导致材料具有低的热电性能^[7]。

本研究采用热压工艺, 制备 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合热电材料, 将有机无机复合粉体在合适的压力和温度下烧结成块体, 让分离的聚合物分子重新连接成为致密块体, 使无机相分散在有机物基体中, 改善复合热电材料 Seebeck 系数, 降低热导率, 提高 ZT 值, 获得热电性能较好的 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合热电材料。

1 实验

PEDOT:PSS 原料从 ALORICH 公司购买, 未进行任何处理, Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 粉末 ($\leq 38 \mu\text{m}$) 采用合金法制备。首先, 将质量分数为 0%、33.33%、75%、90% 的 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 粉末与 PEDOT:PSS 聚合物材料混合, 超声混合 4 h, 将得到的混合溶液放置在 Al 板上 35 °C 环境里干燥 12 h; 将具有一定柔性的 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 片状样品放在液氮中研磨, 制得复合材料粉末; 之后将 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 粉末在室温下真空干燥 12 h, 将 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 粉末放入

收稿日期: 2018-12-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51501086); 云南省教育厅科学研究基金 (2017ZZX134)

作者简介: 周 颖, 男, 1982 年生, 博士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: zhouying602@126.com

10 mm 的石墨模具, 热压(HP)致密成直径 10 mm、厚度 2 mm 的圆片(所使用的最佳 HP 参数分别为: 45 MPa, 10 °C/min 升温速率, 并在 100 °C 和氮气流通环境中保持 1 h)。根据课题组前期研究成果^[19], PEDOT:PSS 聚合物差热分析(DSC)结果显示, 在 90 °C 左右 DSC 曲线出现了明显的鼓包, 认为此温度是 PEDOT:PSS 聚合物的软化温度, 100 °C 下聚合物粉末可以重新聚合链接形成新的块体材料, 因此实验中采用热压温度为 100 °C。

采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM 6390 LV)对合成的 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃复合热电材料样品进行表征; 将样品制成 2 mm×2 mm×8 mm 平行六面体, 进行电导率和 Seebeck 系数测试(ULVAC ZEM-3), 实验样品放置在 2 个镍电极之间, 探头热电偶与样品表面一侧进行接触, 样品下面的电阻加热器提供 10、20 和 30 °C 的标准温度差来测量 Seebeck 系数; 试样腔室抽真空, 并充入 0.1 个大气压的惰性气体, 使用红外炉从室温加热到 75 °C, 通过激光热导仪(Netzsch LFA 457)测试样品热导率和比热容。

2 结果与讨论

2.1 热电性能分析

图 1a 为 Seebeck 系数曲线, 当 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃含量为 33.33% 时, 样品 Seebeck 系数与纯 PEDOT:PSS 聚合物材料相比没有明显提高; 随着 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃含量增加(BST 含量为 75%、90%), 样品 Seebeck 系数从 20 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 增加到 167 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。根据相关文献可知, 乙二醇(EG)和二甲基亚砜(DMSO)^[20], Bi₂Te₃纳米结构^[21]与 PEDOT:PSS 制成复合材料可提高聚合物材料的电性能, 但提高 Seebeck 系数非常困难; 有关学者通过实验得到温度对热电材料 Seebeck 系数的影响公式^[22,23]:

$$S = \frac{k_0}{q} \left[(2.5 + s) + \ln \frac{2(2\pi n^4 k_0 T)^{1.5}}{h^3 n} \right] \quad (1)$$

式中, k_0 为玻尔兹曼常数, q 为电荷, T 为温度, h 为普朗克常数, s 为散射因子, n 为载流子浓度。通过热压工艺制备 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃复合材料, 随着无机相含量增加, 样品中连接的无机颗粒使孔隙由连通变为孤立, 散射机制发生变化, 散射因子变大, 导致 Seebeck 系数增加; 同时, 无机相 Seebeck 系数较高, 对载流子有较强的散射能力, 可以提高样品的 Seebeck 系数。

图 1b 为电阻率与温度的关系曲线, 从图中可以看出, 当 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃含量为 33.33%、90% 时, 样品电阻率明显降低; 75 °C 时, Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃质量分数为 90% 的 PEDOT:PSS 样品电阻率比纯热压 PEDOT:PSS 样品电阻率降低 37.5%, 样品电阻率下降, 是由于热压过

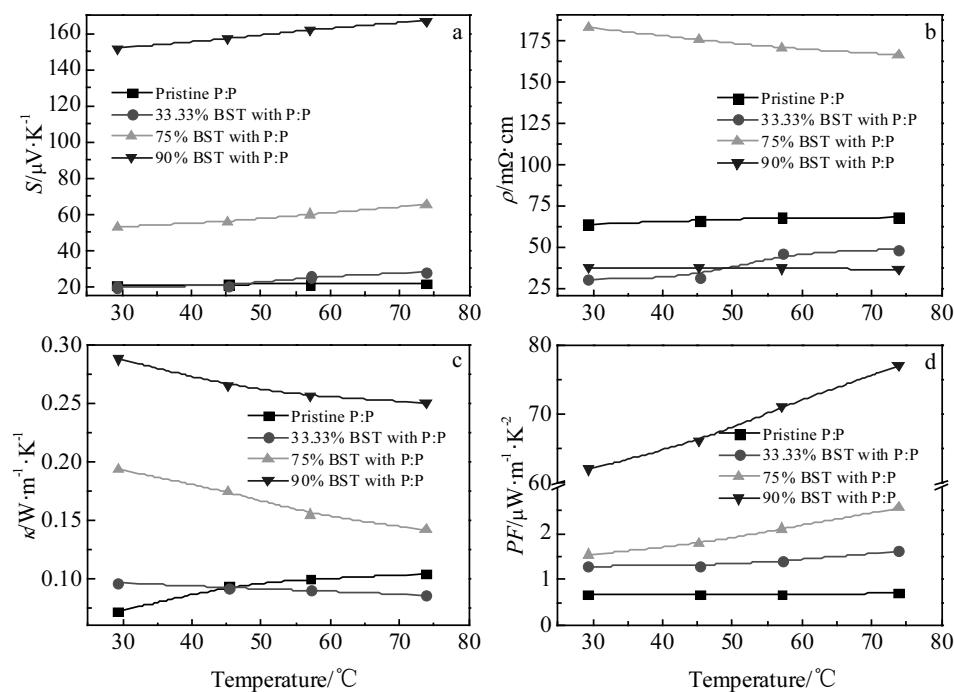


图 1 样品热电性能与温度关系曲线

Fig.1 Temperature dependence of Seebeck coefficient S (a), electrical resistivity ρ (b), thermal conductivity κ (c), and power factor PF (d) of all the specimens (BST represents Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, P:P represents PEDOT:PSS)

程中, 聚合物重组使得复合材料获得了更好的导电性^[7]; $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量为 75% 时, 样品电阻率出现异常升高, 通过 FESEM 分析, 主要原因为样品中的裂纹, 裂纹的产生导致电阻率升高。

图 1c 为热导率曲线, 当 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量为 33.33% 时, 样品热导率无明显提高, 在 45~75 °C 热导率出现了降低; 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量增加 (BST 含量为 75%、100%), 样品热导率随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量增加而增加; 75 °C 时, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 质量分数为 90% 的 PEDOT:PSS 样品电阻率比纯热压 PEDOT:PSS 样品电阻率提高 60%。但相比于其他合金或氧化物热电体系仍然是非常低 ($0.05\sim0.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

图 1d 为功率因子曲线, 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量的增加, 样品功率因子增加; 75 °C 时, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 质量分数为 90% 的 PEDOT:PSS 复合材料功率因子达到 $77 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与纯热压 PEDOT:PSS 样品相比较, 功率因子提高了 98%, 主要是由于样品电导率和 Seebeck 系数升高, 导致样品中的载流子浓度增大, 大幅提升样品的功率因子。

通过 PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合材料热电性能分析, 根据公式 $ZT=S^2T/\rho\kappa$ (其中, ZT 为热电品质因子, S 为 Seebeck 系数, T 为绝对温度, ρ 为电阻率, κ 为热导率), 计算 PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合材料的 ZT 值, ZT 值与温度关系曲线如图 2 所示。从图中可以看出, 纯 PEDOT:PSS 聚合物材料 ZT 值随温度变化波动很小, 复合热电材料 ZT 值随 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量增加而增加; 在 75 °C 时, 质量分数为 90% 的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合 PEDOT:PSS 样品 ZT 值达到 0.1, 比纯 PEDOT:PSS 样品高出 40 倍, 使材料表现出优异的热电性能; 纯 PEDOT:PSS 热压样品 ZT 值为 2.9×10^{-3} , 是 Jiang 的冷压样品 ZT 值的 10 倍^[7], 热压过程中聚合物重组使得复合材料获得了更好的导电性, 说明热

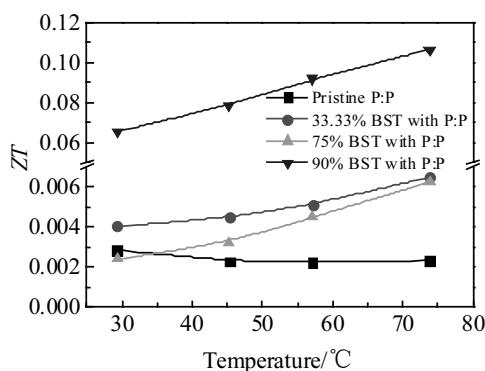


图 2 ZT 值与温度关系曲线

Fig.2 Temperature dependence of ZT value

压法制备 PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合材料比冷压工艺制备的复合样品将表现出更好的热电性能。

2.2 XRD 分析

图 3 为纯 PEDOT:PSS 聚合物材料、纯 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 粉末和质量分数为 90% 的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合 PEDOT:PSS 材料的 XRD 分析。从图 3 中可以看出, 纯 PEDOT:PSS 材料的 XRD 图谱是 1 个明显的聚合物峰; 纯 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 粉末和质量分数 90% 的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合 PEDOT:PSS 材料的 XRD 图谱均显示为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的衍射峰(PDF#49-1713), 说明 PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合材料烧结前后物相没有发生改变, 也没有发生择优取向。

2.3 FESEM 分析

图 4 为质量分数为 0%、33.33%、75%、90% 的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合热电材料场发射扫描电子显微镜图像, 可以看出, 黑色区域为 PEDOT:PSS, 白色区域为 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 。从图 4a 和 4b 中可以看出, 纯 PEDOT:PSS 聚合物结构致密, 无明显气孔; 图 4c~4h 中可以看出, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 粉末聚集在一起, 随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 含量的增加, 白色区域增加。图 4e 和 4f 显示, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 质量分数 75% 的 PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合材料样品出现裂纹, 裂纹的产生可能是 PEDOT:PSS 和 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的比例不同或热压工艺制备过程造成的, 因此该样品的电阻率出现异常升高的现象, 如图 1b 所示。

根据文献可知, 通过加入无机颗粒来提高复合材料的 Seebeck 系数非常困难, 但通过热压工艺制备的 PEDOT:PSS/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 复合材料, Seebeck 系数随着无机相含量的增加明显增加。根据 FESEM 显微照片的结果, Seebeck 系数的提高与 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 颗粒相互

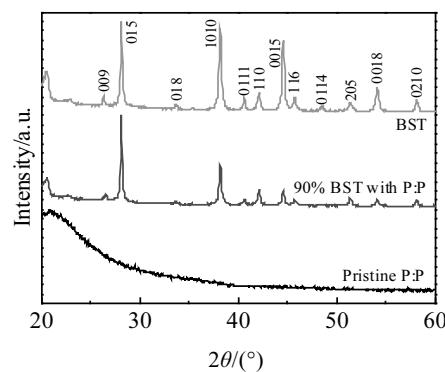


图 3 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 粉末、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 质量分数为 90% 的 PEDOT:PSS 复合材料和纯 PEDOT:PSS 聚合物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ powder, 90% $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ with PEDOT:PSS and pure PEDOT:PSS polymer bulk

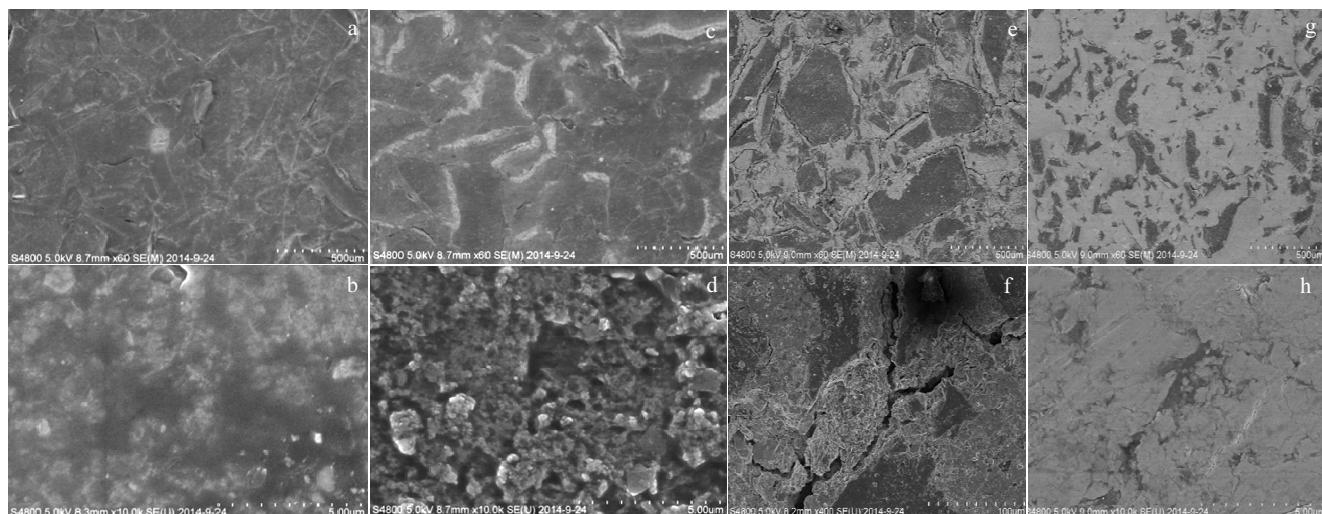


图 4 纯 PEDOT:PSS 块体复合材料和质量分数为 33.33%、75%、90% 的 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合 PEDOT:PSS 样品的 FESEM 照片

Fig.4 FESEM images of pristine PEODT:PSS bulk composite (a, b) and 33.33% (c, d), 75% (e, f), 90% (g, h) Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ with PEDOT:PSS

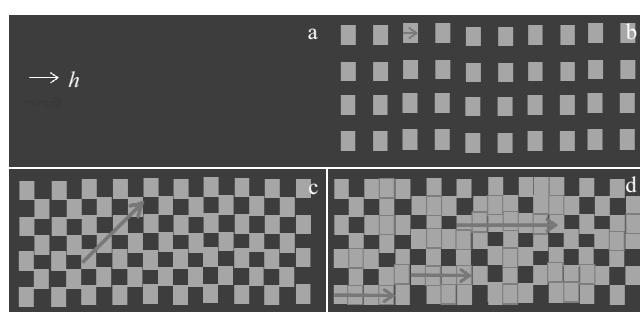


图 5 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合样品图解

Fig.5 Illustration of PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ composites:
(a) polymer, (b) separated inorganic particles in polymer, and (c, d) more connecting of inorganic particles in polymer

连接有关, 如图 5 所示, 蓝色矩阵为聚合物, 灰色立方体为 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 颗粒。聚合物的 Seebeck 系数较低, 分散的无机颗粒不能提高 Seebeck 系数, 随着无机相含量增加, 样品中连接的无机颗粒使孔隙由连通变为孤立, 进一步提高了 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合材料的 Seebeck 系数。

无机相 Seebeck 系数较高, 对载流子有较强的散射能力, 有机相的 Seebeck 系数较低, 无机相的相互连接容易形成良性的载流子集中区域, 从而保持高的 Seebeck 系数。同时由于无机相低热导的本征特性可以使复合材料具有较低的热导率。我们认为在聚合物基

质中增加无机网络以提高 Seebeck 系数, 并保持低的热导率, 可获得 ZT 值较高的 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合热电材料。

3 结 论

通过热压法制备 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合材料, 与冷压工艺制备的样品相比较, 表现出更好的热电性能。

1) 75 °C 时, 纯热压 PEDOT:PSS 块体样品 ZT 值为 2.9×10^{-3} , 是冷压样品 ZT 值的 10 倍。

2) 75 °C 时, 质量分数 90% 的 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 的 PEDOT:PSS 复合样品 ZT 值达到 0.1, 比纯 PEDOT:PSS 样品高出 40 倍, 使复合材料表现出优异的热电性能。

3) 随着 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 颗粒含量增加, 聚合物基质中增加的无机网络提高了材料的 Seebeck 系数, 并保持低的热导率, 获得 ZT 值较高的 PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 复合热电材料。

参考文献 References

- [1] He M, Qiu F, Lin Z Q et al. *Energy & Environmental Science* [J], 2013, 6(5): 1352
- [2] Zhu W, Yang J Y, Zhou D X et al. *Chemical Journal of Chinese Universities* [J], 2007, 28(4): 719
- [3] Liang A S, Li J J, Pan C J et al. *Chemical Journal of Chinese Universities* [J], 2016, 37: 1161
- [4] Ge Z H, Zhang B P, Yu Z X et al. *Journal of Materials*

- Research[J], 2011, 26(21): 2711
- [5] Song H J, Liu C C, Xu J K et al. RSC Advances[J], 2013, 3(44): 22 065
- [6] He M, Ge J, Lin Z Q et al. Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(8): 8351
- [7] Jiang F X, Xu J K, Lu B Y et al. Chinese Physics Letters[J], 2008, 25(5): 2202
- [8] Zhang B, Sun J, Katz H E et al. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2010, 2(11): 3170
- [9] Zhan Bin(詹斌), Lan Jinle(兰金叻), Liu Yaochun(刘耀春) et al. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)[J], 2014, 29(3): 237
- [10] Xing Zhibo(邢志波), Li Jingfeng(李敬峰). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)[J], 2015, 30(8): 872
- [11] Sles B C. Science[J], 2002, 295(5558): 1248
- [12] Popescu A, Woods L M. Advanced Functional Materials[J], 2012, 22(18): 3945
- [13] Ouyang J Y, Xu Q F, Chu C W et al. Polymer[J], 2004, 45(25): 8443
- [14] Xia Y J, Zhang H M, Ouyang J Y et al. Journal of Materials Chemistry[J], 2010, 20(43): 9740
- [15] Dimitriev O P, Piryatinski Y P, Pud A A. The Journal of Physical Chemistry B[J], 2011, 115(6): 1357
- [16] Crispin X, Jakobsson F L E, Crispin A et al. Chemistry of Materials[J], 2006, 18(3): 4354
- [17] Kim Y H, Sachse C, Machala M L et al. Advanced Functional Materials[J], 2011, 21(6): 1076
- [18] Bounioux C, Diaz-Chao P, Campoy-Quiles M et al. Energy & Environmental Science[J], 2013, 6(3): 918
- [19] Ge Z H, Chang Y, Luo J T et al. Chemical Communications [J], 2018, 54: 2429
- [20] Sun Y M, Sheng P, Di C A et al. Advanced Materials[J], 2012, 24(7): 932
- [21] Kim G H, Shao L, Zhang K et al. Nature Materials[J], 2013, 12(8): 719
- [22] Tan Hao(谭昊), Chen Tianting(陈天庭), Niu Saixue(牛赛雪) et al. Scientific and technological innovation(科学技术创新)[J], 2017(14): 108
- [23] Jiang Jun(蒋俊), Li Yali(李亚丽), Xu Gaojie(许高杰). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 404

Remarkably Enhanced Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Composites

Zhou Ying^{1,2}, Gan Guoyou¹, Yi Jianhong¹, Feng Jing¹, Shi Xiaoli¹, Ge Zhenhua¹

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Yunnan Provincial Institute of Science and Technology, Kunming 650000, China)

Abstract: The PEDOT:PSS/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ powder was prepared by a solution phase process and ground in liquid N₂. Then the powder was densified by hot press. The polymer composite powder was reformed to polymer bulk. The phase structure and microstructure were investigated by XRD and FESEM. The electrical transport properties and thermal conductivity were measured. The results show that 90% (mass fraction) Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ with PEDOT:PSS specimen gets the highest ZT value of 0.1 at 75 °C which is 40 times higher than that of pristine PEDOT:PSS specimen. The Seebeck coefficient is greatly improved with the increase of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ content. The continuous distribution of inorganic phases is the key to improve Seebeck coefficient of composites.

Key words: PEODT:PSS; polymer thermoelectric; Seebeck coefficient

Corresponding author: Gan Guoyou, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: ganguoyou@kmust.edu.cn