

氧化铟/聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

陶颖 祁宁 王波 陈志权 唐新峰

Microstructure and thermoelectric properties of In_2O_3 /poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

Tao Ying Qi Ning Wang Bo Chen Zhi-Quan Tang Xin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 197201 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180382

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I19>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Sr 掺杂对 \$\text{CaMnO}_3\$ 基氧化物电子性质及热电输运性能的影响](#)

Effects of Sr doping on electronic and thermoelectrical transport properties of CaMnO_3 based oxide

物理学报.2017, 66(24): 247202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.247202>

[Ga 掺杂对 \$\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\$ 热电性能的影响](#)

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4

物理学报.2017, 66(16): 167201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.167201>

[PbSe-MnSe 纳米复合热电材料的微结构和电热输运性能](#)

Microstructures and thermoelectric transports in PbSe-MnSe nano-composites

物理学报.2016, 65(10): 107201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107201>

[Ba/Ag 双掺杂对 \$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\$ 基热电氧化物热传输性能的影响](#)

Effect of double substitution of Ba and Ag on thermal transport of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based thermoelectric oxide

物理学报.2013, 62(18): 187201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.187201>

[Sr 掺杂钙钛矿型氧化物 \$\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3\$ 的溶胶-凝胶制备及电阻率温度关系研究](#)

Temperature dependence of electrical resistivity for Sr-doped perovskite-type oxide $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ prepared by sol-gel process

物理学报.2013, 62(4): 047202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047202>

氧化铟/聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究*

陶颖¹⁾ 祁宁^{1)†} 王波¹⁾ 陈志权¹⁾ 唐新峰²⁾

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 核固体物理湖北省重点实验室, 武汉 430072)

2) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430072)

(2018年3月3日收到; 2018年7月7日收到修改稿)

通过化学氧化合成的方法将纳米 In_2O_3 复合到聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT) 中得到 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合材料. 利用 X 射线衍射、红外光谱、电子显微镜及正电子湮没等方法对复合材料的微观结构进行了系统研究, 同时对材料的热学和电学性能进行了表征. 结果表明, 当 In_2O_3 的含量在 22 wt% 以下时, In_2O_3 能很好地分散到 PEDOT 基体中. 热电性能测试则显示 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合材料的导电率随 In_2O_3 含量增加明显增大. 纯 PEDOT 的导电率仅为 7.5 S/m, 而含 12.3 wt% In_2O_3 的复合材料的导电率达到 25.75 S/m. 该复合材料相应的功率因子 ($68.8 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) 相对于纯的 PEDOT ($14.5 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) 提高了近 4 倍. 另外, 复合材料的热导率相对于纯 PEDOT 也有所降低. 最终复合材料的热电优值由 0.015×10^{-4} 提高到了 0.073×10^{-4} . 结果表明, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合材料的热电性能相对于纯 PEDOT 的热电性能得到了比较明显的提高.

关键词: 热电材料, 氧化铟, 聚(3, 4-乙烯二氧噻吩), 正电子湮没

PACS: 72.20.Pa, 78.70.Bj, 61.72.Jd

DOI: 10.7498/aps.67.20180382

1 引言

当今全球能源问题非常严峻, 以煤炭为主的化石能源面临即将枯竭的危机, 同时化石能源的使用也带来了非常严重的大气污染. 因此, 寻求新型的可持续发展的绿色能源是目前亟待解决的问题. 热电材料因其能通过 Seebeck 效应和 Peltier 效应^[1] 实现热能与电能直接转换而备受关注, 能够将各种废弃的热能转换成电能而得以重复利用. 该技术能大幅提高能源利用效率, 同时也是一种绿色的能源转换技术, 因此近年来已成为非常热门的研究领域.

热电材料的性能可以由一种无量纲的参数——热电优值来衡量, 即 ZT 值, 计算公式为

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa, \quad (1)$$

其中 S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是热导率, $S^2 \sigma$ 被称为功率因子. Seebeck 系数是每单位温差产生的电势差, 公式写作 $S = \Delta V / \Delta T$ ^[2]. 热导率则由电子热导率 κ_E (载流子贡献) 和晶格热导率 κ_L (声子贡献) 组成^[3,4], 即 $\kappa = \kappa_E + \kappa_L$. 因此, 要提高材料的 ZT 值, 必须增大功率因子, 或者降低材料的热导率. 但是大多数情况下材料的 S , σ , κ 都不是相互独立的变量, 它们彼此影响. 尤其是 Seebeck 系数 S 和材料的电导率 σ 几乎是反相关的. 载流子浓度升高将会提高 σ , 但会导致 S 降低, 同时 κ 也会有一定程度的升高^[5]. 所以提高 ZT 值的关键是寻找到一个 S , σ 和 κ 最合适的状态 (即提高电导率降低热导率), 使 ZT 值尽可能提高. 当材料的载流子浓度处于 $10^{19}/\text{cm}^3$ 附近时, 即材料为半导体时, 功率因子可以达到最优

* 国家自然科学基金 (批准号: 11575131, 11775163) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ningqi@whu.edu.cn

值. 因此目前热电材料一般为载流子浓度较高的半导体材料.

传统的热电材料通常为硫族元素化合物(如 Bi_2Te_3 , PbTe , SnSe 等)^[6-9], 主要用于高温环境, 目前能达到的 ZT 值为 1—2. 但是这些无机材料在自然界资源并不丰富、难获取、价格昂贵且有部分元素有毒性^[10,11], 所以现在人们开始关注资源丰富、成本低、易合成的有机热电材料^[12]. 有机热电材料的 S , σ 和 κ 这三个参量并不像无机热电材料一样完全遵从 Wiedemann-Franz 定律, 所以相比起无机热电材料, 其 σ 和 κ 的相互影响稍弱一些, 这个特质使有机热电材料的性能改善更容易且开拓的空间更大^[13]. 另外, 有机热电材料刚好可以弥补无机热电材料在较低温 ($< 500 \text{ K}$) 环境应用上的不足. 例如, 有研究曾提出设想, 利用热点转换技术将人体在休息时因为基础代谢散发的热量收集并转化成电能储存起来. 而有机热电材料柔韧性好且质量轻, 比无机热电材料更加适合这项应用^[14-17].

有机导电物一般可以分为两类, 第一类是低分子量化合物(电荷转移复合物和自由基离子盐), 第二类是导电高分子材料(具有共轭不饱和和双键)^[18]. 这一类材料的最大特点是热导率低, 但是其载流子浓度不高, 所以电导率仍然受限. 另外, 导电高分子的 Seebeck 系数比性能优良的无机热电材料的要低三个数量级, 所以其功率因子的数量级通常在 10^{-6} — $10^{-10} \text{ W/m}\cdot\text{K}^2$ 之间^[6]. 目前, 研究的导电高聚物大多数是聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩等高分子化合物^[19-23].

本文中研究的聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)为聚噻吩衍生物, 拥有相对更加优秀的导电率并且更加稳定^[24-27]. PEDOT^[28]由 3, 4-乙撑二氧噻吩单体(EDOT)聚合而成. 噻吩环的 3, 4 位被二氧乙基占据, 聚合时两个噻吩环只能进行 α - α' 耦合, 能避免形成 α - β' 耦合降低其性能^[29]. 另外, PEDOT 具有电导率高、氧化态透明性好、带隙适中、氧化还原电位低以及化学、电化学稳定性良好等特点^[30], 而且 PEDOT 是目前已知的最稳定的导电聚合物之一. 不同于大多数噻吩衍生物, PEDOT 能够在水溶液中合成, 所以其在生物传感器方面也具有研究价值^[31].

由于纯净的导电高分子材料的电导率一般偏低, 有研究发现, 在导电高分子材料中添加适量无

机热电材料后制备成热电高分子复合材料, 能够提高材料的电导率. 同时复合物中的无机-有机界面结构还能增强声子的散射从而降低晶格热导率, 因此能大幅提高热电性能^[2]. 本文中, 我们将 n 型半导体氧化物 In_2O_3 和导电高分子 PEDOT 通过化学氧化聚合方法得到复合材料, 利用 X 射线衍射、傅里叶红外光谱、高分辨透射电子显微镜、正电子湮没寿命测量等分析复合材料的微观结构, 并对复合材料的热电性能进行表征.

2 实验

2.1 主要试剂

EDOT 购买于阿拉丁(上海)生化科技有限公司; 乙腈, 对甲苯磺酸一水合物($\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 购买于国药集团化学试剂有限公司; 无水三氯化铁(FeCl_3) 购买于上海迈瑞尔化学技术有限公司; 纳米氧化铟(In_2O_3 , 纯度 99.9%) 购买于北京德科岛金科技有限公司. 所有试剂均为分析纯.

2.2 材料合成

将 0.02 mol 的 FeCl_3 溶解于 70 mL 的乙腈溶剂中, 并溶解 0.1 mol 的 $\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 磁力搅拌 1 h, 此为溶液 A. 取 50 mL 乙腈溶剂加入 1 mL 的 EDOT 和 0.1 g 的纳米 In_2O_3 , 超声 1 h, 此为溶液 B. 然后将溶液 A 缓慢滴加入溶液 B, 室温下磁力搅拌 24 h. 再将得到的混合物抽滤, 用去离子水和无水乙醇依次漂洗并离心, 最后于真空干燥箱中 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 2 h, 得到产物 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$.

为了进行对照试验, 选取不同的 In_2O_3 的含量, 即 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 以及 0 g, 分别重复上述步骤. 各复合物粉末产物中的 In_2O_3 含量大约为 6.6 wt%, 12.3 wt%, 22 wt%, 26 wt% 和 0 wt%.

2.3 表征方法

样品的 X 射线衍射(XRD)测试使用仪器为德国 Bruker AXS D8-Focus, 测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). 样品的形貌通过透射电子显微镜(TEM, JEM2012-HT)测试. 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试仪为美国 Thermo 公司的 FTIR5700 分析仪. 样品的热稳定性是通过热重分析(TG, 日本 HITACHI 公司 STA7300) 获得. 利用正电子

湮没寿命测量分析复合材料的微观结构及界面特性, 谱仪为常规快-快符合系统, 时间分辨率大约为 220 ps, 正电子放射源 ^{22}Na 的强度大约为 20 μCi . 将两片完全相同的样品 (厚度 1—2 mm) 以三明治结构包住正电子放射源进行测试. 样品的电导率和塞贝克系数测试使用日本的 ZEM-3 热电性能分析系统. 样品的热扩散系数测试使用的是德国耐驰的 LFA467. 样品的比热容通过美国 TA 公司的差式扫描热仪 DSC-Q20 测量得到.

3 结果与讨论

图 1 为纯 PEDOT 及 In_2O_3 /PEDOT 复合物的 XRD 图谱. 在纯 PEDOT 中, 除了在 26.0° 对应一个 (020) 的较宽的峰之外 [32], 没有任何其他特征峰, 这说明 PEDOT 是非晶态的. In_2O_3 /PEDOT 的 XRD 图谱曲线分别在 $2\theta = 21.5^\circ, 30.6^\circ, 35.5^\circ, 51.0^\circ, 60.7^\circ$ 处对应 (211), (222), (400), (440), (622) 晶面, 能够与下方的 In_2O_3 的 XRD 标准卡片 (JCPDS card file No. 6-416) 完美对应. 从 XRD 图谱的变化可以看出, 复合物样品随着 In_2O_3 含量的增加结晶度变强, 而 PEDOT 的结晶度并没有明显变化, 说明这种变化主要由 In_2O_3 贡献, 基体的结晶度并未受到明显可见的影响, In_2O_3 /PEDOT 复合物已经成功复合得到.

图 2 为 PEDOT 和 In_2O_3 /PEDOT 复合物的

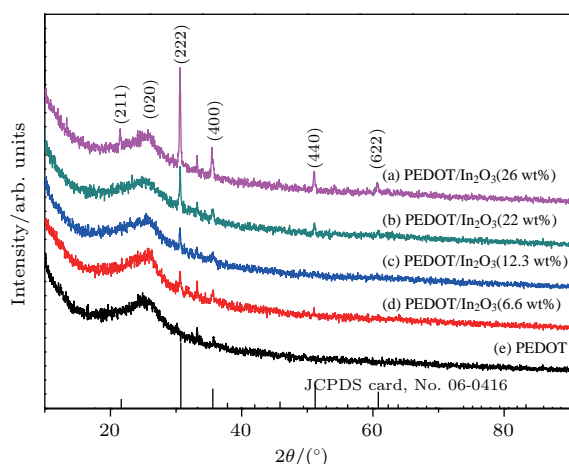


图 1 In_2O_3 含量为 (a) 26 wt%, (b) 22 wt%, (c) 12.3 wt%, (d) 6.6 wt% (e) 0 wt% 的 PEDOT 复合材料的 XRD 图谱, 以及 In_2O_3 的 XRD 标准卡片 (JCPDS card, No 6-416)

Fig. 1. XRD pattern of the (a)–(d) In_2O_3 /PEDOT composites with 26 wt%, 22 wt%, 12.3 wt%, 6.6 wt% of In_2O_3 ; (e) pristine PEDOT and the standard XRD pattern of In_2O_3 (JCPDS card file, No. 06-0416) is also given.

傅里叶红外光谱 (FTIR). 其中波数位于 1520 和 1350 cm^{-1} 处的特征峰为 PEDOT 的噻吩环的醌式结构上的 C—C 和 C=C 键伸缩振动. 波数为 $1201, 1150$ 和 1090 cm^{-1} 处的特征峰代表的是二氧乙基的 C—O—C 键伸缩振动 [33]. 波数为 $981, 843$ 和 688 cm^{-1} 处的特征峰代表的则是噻吩环的 C—S 键伸缩振动. 根据 Harish 等 [34] 的报道, 单体 EDOT 的红外光谱在 1186 和 892 cm^{-1} 处分别有一个特征峰, 且分别对应的是噻吩环的 =C—H 键在平面内和平面外的形变振动. 这两个峰在本文的 PEDOT 和 In_2O_3 /PEDOT 复合物的红外光谱中没有出现, 表明 EDOT 已经经过 α - α' 耦合聚合形成了 PEDOT.

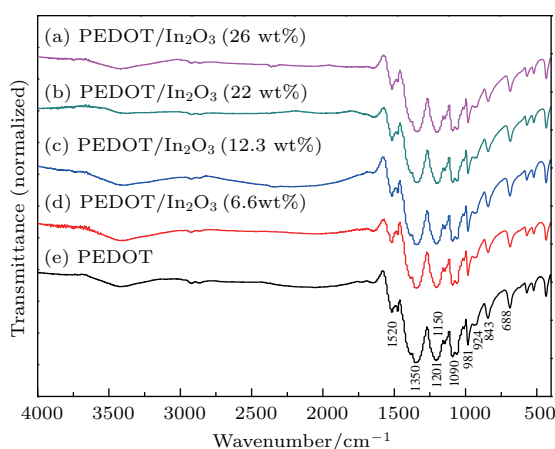


图 2 含量为 (a) 26 wt%, (b) 22 wt%, (c) 12.3 wt%, (d) 6.6 wt% 的 In_2O_3 /PEDOT 复合材料和 (e) PEDOT 的 FT-IR 光谱

Fig. 2. FT-IR spectra of the (a)–(d) In_2O_3 /PEDOT composites with 26 wt%, 22 wt%, 12.3 wt%, 6.6 wt% of In_2O_3 and (e) pristine PEDOT.

图 3 (a) 为纯的 PEDOT 的 TEM 图像, 图 3 (b) 是复合含量为 22 wt% 的 In_2O_3 /PEDOT 复合物的 TEM 图像. 图中可以清晰地分辨出 PEDOT 和 In_2O_3 的形貌. 图 3 (c) 显示的样品是含量为 26 wt% 的 In_2O_3 /PEDOT 复合物, 与图 3 (b) 相比, 其 TEM 图中间所呈现的 In_2O_3 和 PEDOT 的界面非常模糊, 我们猜测可能是 In_2O_3 在聚合物内部形成的界面变弱变少的缘故. 为了方便对比, 图 3 (d) 给出了纯的 In_2O_3 的 TEM 形貌图. 因此, 从以上的 TEM 图像中可以发现, PEDOT 非常好地包覆在了 In_2O_3 纳米粒子的周围, 形成了 In_2O_3 /PEDOT 复合物. 当 In_2O_3 含量达到 26 wt% 时, 复合物内部并不能形成良好有效的界面结构.

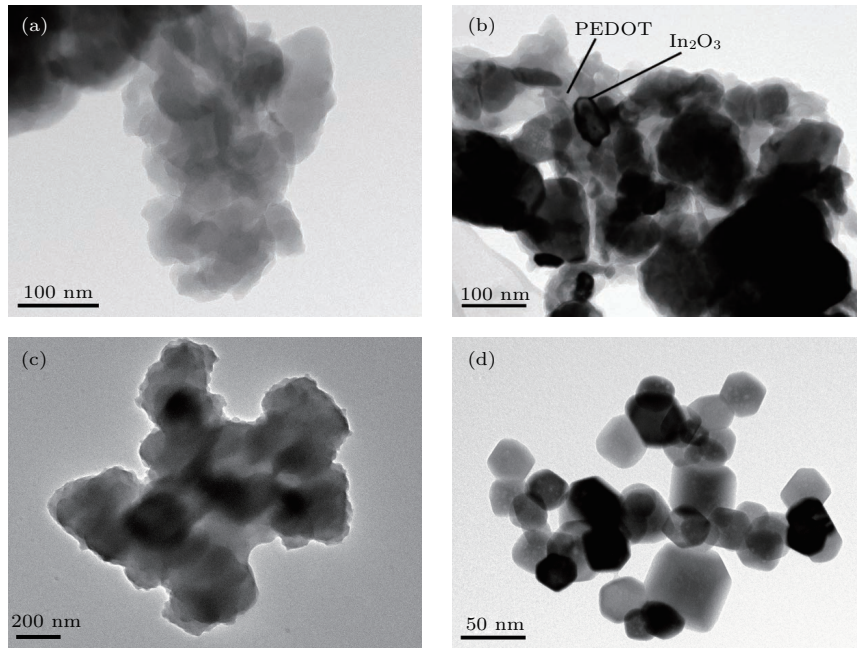


图3 (a) 纯PEDOT, (b) 22 wt% 的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$, (c) 26 wt% 的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$, (d) 纯 In_2O_3 的 TEM 图像
Fig. 3. TEM images of (a) pure PEDOT, (b) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ composites with 22 wt%, (c) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ composites with 26 wt% and (d) pure In_2O_3 .

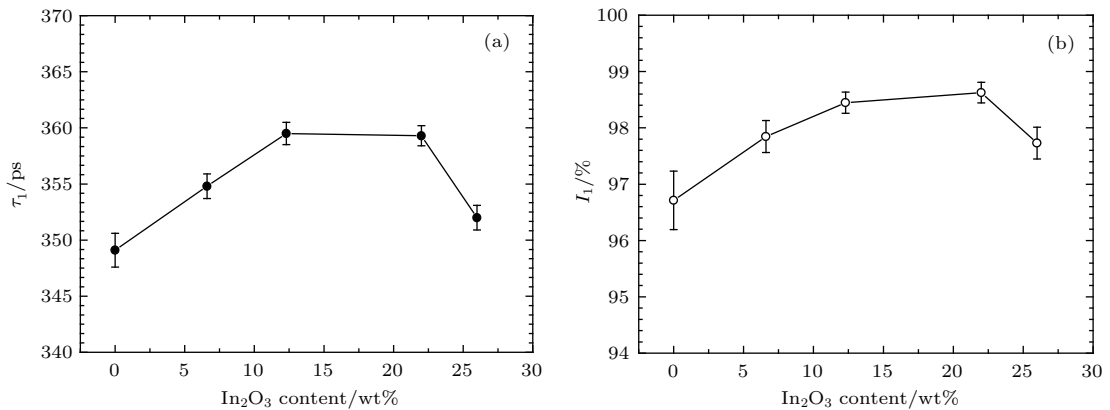


图4 室温下不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合材料的正电子寿命 τ_1 (a) 及其强度 I_1 的变化 (b)
Fig. 4. Variation of positron lifetime τ_1 and intensity I_1 measured for $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ as a function of In_2O_3 content.

图4显示的是在室温下测量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物中正电子寿命的结果. 分析寿命谱发现, 在纯PEDOT及 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物中均存在两个寿命分量, 其中 τ_1 约在 350—360 ps 之间, 而 τ_2 在 831—1188 ps 之间, 但强度相对较弱, 仅为 1.5%—3% 左右. 这主要是少数正电子与电子结合形成了电子偶素 (positronium, Ps). 通常在高分子材料中存在大量自由体积孔洞, 而正电子容易在分子材料中形成电子偶素并在自由体积内湮没. 其中正电子偶素 (ortho-positronium, o-Ps) 在孔洞内的寿命为 1—20 ns. 自由体积尺寸越大, 则 o-Ps 的寿命越长. 而 o-Ps 湮没成分的强度可反映出高分子材料自由体积孔洞的相对浓度. 因此电子偶素

的形成及湮没特征可以反映高分子材料自由体积的信息. 但是在我们的 PEDOT 及 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物中电子偶素对应的强度很小. 这是由于 PEDOT 作为电子型导电高分子, 导电率较高, 使得正电子无法形成电子偶素 [35,36]. 谱图结果显示, 纯的 PEDOT 的正电子寿命 τ_1 为 349.1 ps, 对应强度 I_1 为 96.7%. 由前面的 XRD 图谱显示 PEDOT 样品为非晶态, τ_1 即为正电子在非晶区的湮没寿命. 随 In_2O_3 含量升高 (到 22 wt%) 样品的 τ_1 升高到 359.5 ps 左右. 当 In_2O_3 含量继续升高到 26 wt% 时, τ_1 较快地下降到 352 ps, I_1 也由最大值 98.6% 开始降低. 这有可能是由于 In_2O_3 与 PEDOT 复合形成了界面结构, 而界面对正电子而言是俘获中

心 [37,38], 因此正电子被吸引到界面区域并在此湮没. 界面区域结构比较无序, 该区域的电子浓度相对较低, 正电子被俘获到界面能在一定程度上减少其与电子的自由湮没概率, 从而延长正电子的存活时间 [39]. 在纯 In_2O_3 材料中, 正电子在纳米颗粒间的界面处的寿命可长达 400 ps 以上, 而在 In_2O_3 中的体态寿命仅为 183 ps. 因此, 在 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物中, 正电子在界面处可能表现出比 PEDOT 基体中更长的寿命, 因此导致总体寿命 (τ_1) 变长. 随着 In_2O_3 含量增加, 界面的相对比例增多, 更多的正电子在界面湮没, 所以 τ_1 和 I_1 不断增加. 当 In_2O_3 含量达到 26 wt% 时, In_2O_3 在 PEDOT 中的分散受到影响, 导致界面相互作用变弱, 界面成分降低, 所以正电子湮没寿命有下降趋势.

图 5 给出了 5 组不同 In_2O_3 含量的复合物随测试温度变化的电导率、Seebeck 系数和功率因子 ($PF = S^2\sigma$) 曲线图. 可以看出, 5 组样品的电导率、Seebeck 系数和功率因子均随温度的升高有上升趋势. 在 26 wt% In_2O_3 含量的复合物中, 电导率呈现反常下降, 导致功率因子也有所下降. 这可能是由于 In_2O_3 的分散性不好, 导致电导率下降. 这与正电子寿命测量的结果是一致的. 图 6 为室温下 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物随 In_2O_3 含量变化的电导率、Seebeck 系数和功率因子曲线图. 结果显示, 室温下纯的 PEDOT 的电导率和 Seebeck 系数分别为 7.5 S/m 和 13.9 $\mu\text{V}/\text{K}$. 当 In_2O_3 含量增加时, 样品的电导率呈现明显的上升趋势, 最大升高到 25.75 S/m, 而样品的 Seebeck 系数也增长到最大值 16.9 $\mu\text{V}/\text{K}$. 这些变化主要是由于 In_2O_3 填充物具有很好的导电性, 随着 In_2O_3 含量增加, 激发大量的半导体载流子, 从而使电导率升高. 而当 In_2O_3 的含量过大 (26 wt%) 时, 由于 In_2O_3 的分散性受到影响, 导致载流子迁移率降低, 所以电导率开始下降. 图 3 (b) 和图 3 (c) 的 TEM 图中已经证实了 In_2O_3 的含量为 26 wt% 时其在 PEDOT 中的分散明显变差. 从图 6 (c) 复合材料的功率因子的变化曲线可以看出, In_2O_3 含量为 22 wt% 的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的功率因子达到最高 $68.8 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$, 是纯的 PEDOT 的功率因子 ($14.5 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) 的近 5 倍. In_2O_3 含量再升高 (到 26 wt%), 功率因子会下降 (到 $49.9 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$). 从以上结果可以看出, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的电学参数不仅受到 In_2O_3 填料本身特性的影响, 还与 In_2O_3 的分散状

态密切相关.

图 7 为室温到 120 $^\circ\text{C}$ 之间测量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的热扩散系数. 5 组样品的热扩散系数均随温度升高先升高后降低. 图 7 (b) 是室温下不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的热导率变化曲线, 根据热导率公式计算所得:

$$\kappa = \alpha\rho c, \quad (2)$$

其中 κ 为热导率, α 为热扩散系数, ρ 为密度, c 为比热容. 纯的 PEDOT 的热导率为 0.298 W/m·K,

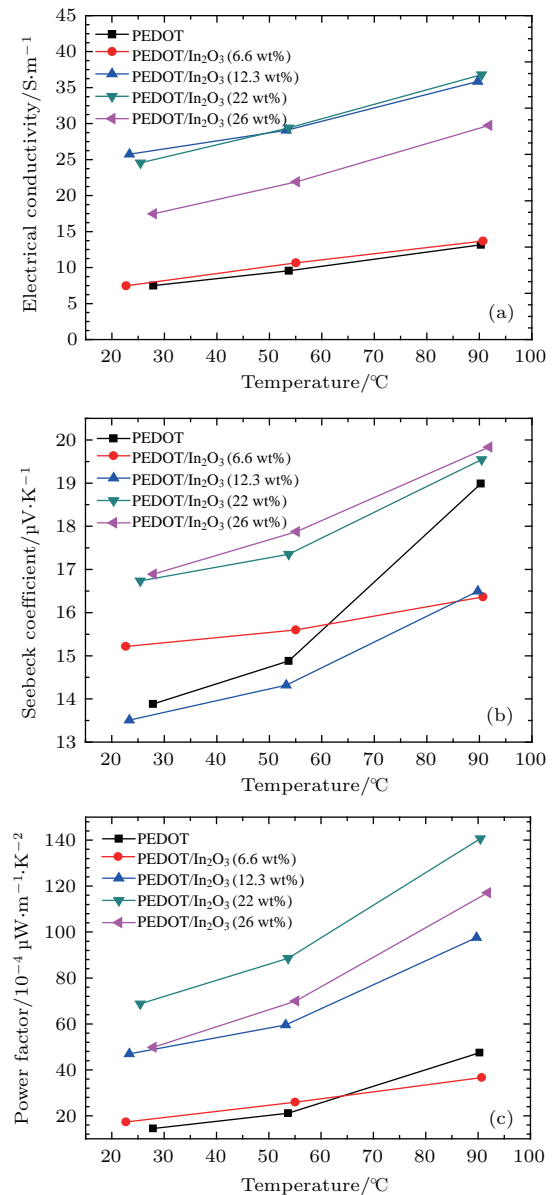


图 5 不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物随温度变化的 (a) 电导率, (b) Seebeck 系数, (c) 功率因子曲线
Fig. 5. (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient and (c) power factor for the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ composites with various In_2O_3 contents as a function of temperature.

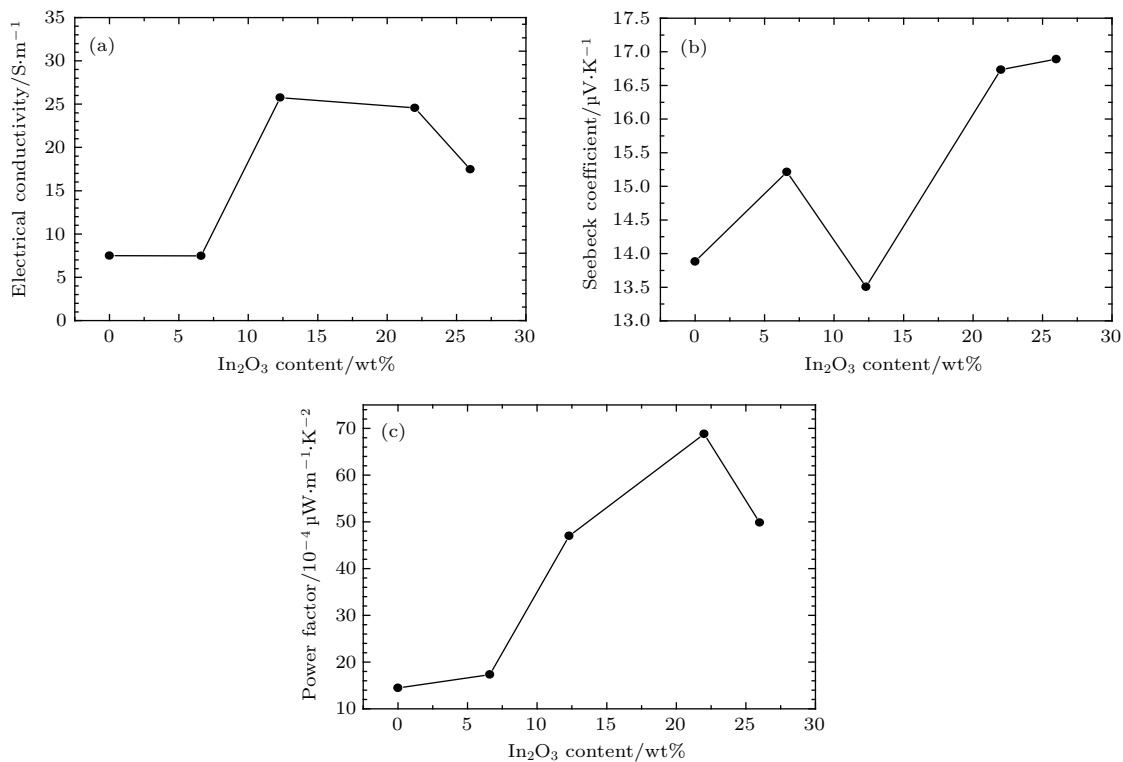


图6 室温下不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的 (a) 电导率, (b) Seebeck 系数和 (c) 功率因子曲线
 Fig. 6. (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient and (c) power factor for the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ composites with various In_2O_3 contents.

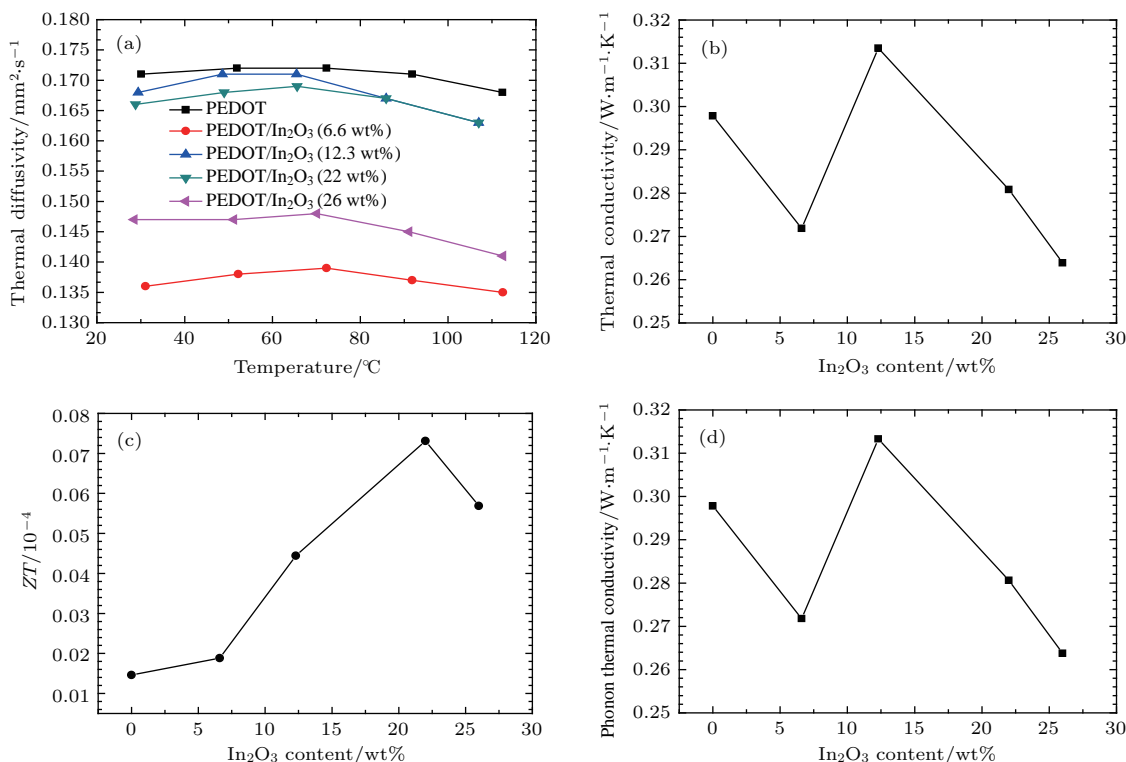


图7 (a) 不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物随温度变化的热扩散系数; (b) 室温下不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的热导率及 (d) 晶格热导率; (c) 室温下不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的 ZT 值
 Fig. 7. (a) Thermal diffusivity for the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ composites with various In_2O_3 contents as a function of temperature, (b) thermal conductivity, (d) lattice thermal conductivity; (c) ZT value for the $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ composites with various In_2O_3 contents at room temperature.

当 In_2O_3 含量为6.6 wt%时,热导率下降到 $0.272\text{ W/m}\cdot\text{K}$.然后含量为12.3 wt%时,热导率升高到 $0.313\text{ W/m}\cdot\text{K}$.随着 In_2O_3 含量的继续增加,其热导率一直降低到了 $0.264\text{ W/m}\cdot\text{K}$.图7(d)为室温下不同 In_2O_3 含量的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物的晶格热导率的变化,该结果先通过公式($\kappa_e = L\sigma T$,式中 L 为洛伦兹常数, T 为绝对温度)计算出电子热导率,然后再用总热导率减去电子热导率得到.在 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 中,由于载流子浓度并不是特别高,使得电子热导率的贡献远小于声子热导率的贡献.因此,即使随着 In_2O_3 含量的增加电导率有所增加,其对热导率的贡献也远低于声子热导率的贡献.而且从图7(d)也可以看出总热导率的绝大部分都是由晶格热导率所贡献,所以导致总热导率下降.产生这样的热导率变化可能是因为从纯的PEDOT到掺入少量的 In_2O_3 ,复合物内部形成的界面散射声子降低了晶格热导率,因此总热导率也有明显的变化,这与图4正电子寿命谱对复合物样品的微结构的分析相符合,主要来自界面的作用.

通过热电优值的计算(1)式得到了图7(c)所示的室温下 ZT 值变化曲线.纯的PEDOT的 ZT 值为 0.015×10^{-4} , In_2O_3 含量增加到22 wt%时, ZT 值升高到 0.073×10^{-4} , In_2O_3 含量继续增加(到26 wt%),其复合物的 ZT 开始快速下降到 0.057×10^{-4} .结果表明,当 In_2O_3 含量在22 wt%附近时, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合材料能得到最大的 ZT 值.

4 结 论

综上所述,我们通过化学氧化合成法合成了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{PEDOT}$ 复合物,大幅提高了纯PEDOT的导电率,且降低了其热导率.室温下,该复合物的电导率最高可达 25.75 S/m ,是纯PEDOT电导率的大约3.4倍.热导率最低可至 $0.264\text{ W/m}\cdot\text{K}$.在 In_2O_3 含量为22 wt%时获得最大功率因子($68.8 \times 10^{-4}\ \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$)和最大 ZT 值(0.073×10^{-4}).

参考文献

- [1] Bakker F L, Slachter A, Adam J P, van Wees B J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136601
- [2] McGrail B T, Sehrioglu A, Pentzer E 2015 *Angewandte Chemie International Edition* **54** 1710
- [3] Venkatasubramanian R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 3091
- [4] Bux S K, Blair R G, Gogna P K, Lee H, Chen G, Dresselhaus M S, Kaner R B, Fleurial J P 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2445
- [5] Du Y, Shen S Z, Cai K, Casey P S 2012 *Prog. Polymer Sci.* **37** 820
- [6] Wang J, Cai K F, Shen S 2015 *Organic Electron.* **17** 151
- [7] Culebras M, García Barberá A, Serrano Claumarchirant J F, Gómez C M, Cantarero A 2017 *Synthetic Metals* **225** 103
- [8] Chen G, Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Fleurial J P, Caillat T 2003 *Int. Mater. Rev.* **48** 45
- [9] Tritt T M, Boettner H, Chen L 2008 *MRS Bull.* **33** 366
- [10] Wang J, Cai K F, Yin J L, Shen S 2017 *Synthetic Metals* **224** 27
- [11] Li Y Y, Du Y, Dou Y C, Cai K F, Xu J Y 2017 *Synthetic Metals* **226** 119
- [12] Sun Y M, Sheng P, Di C A, Jiao F, Xu W, Qiu D, Zhu D B 2012 *Adv. Mater.* **24** 932
- [13] Kim G H, Shao L, Zhang K, Pipe K P 2013 *Nature Mater.* **12** 719
- [14] Shakouri A 2011 *Ann. Rev. Mater. Res.* **41** 399
- [15] Leonov V, Vullers R J M 2009 *J. Electr. Mater.* **38** 1491
- [16] Frankenfield D, Roth-Yousey L, Compher C 2005 *J. Am. Dietet. Associat.* **105** 775
- [17] Moriarty G P 2013 *Ph. D. Dissertation* (Texas: A&M University)
- [18] Jonasa F, Morrison T 1997 *Synthetic Metals* **85** 1397
- [19] Kemp N T, Kaiser A B, Liu C J, Chapman B, Mercier O, Carr A M, Trodahl H J, Buckley R G, Partridge A C, Lee J Y, Kim C Y, Bartl A, Dunsch L, Smith W T, Shapiro J S 1999 *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.* **37** 953
- [20] Yao Q, Chen L D, Zhang W Q, Liufu S C, Chen X H 2010 *ACS Nano* **4** 2445
- [21] Sun J, Yeh M L, Jung B J, Zhang B, Feser J, Majumdar A, Katz H E 2010 *Macromolecules* **43** 2897
- [22] Lu B Y, Liu C C, Lu S, Xu J K, Jiang F X, Li Y Z, Zhang Z 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 057201
- [23] Lévesque I, Bertrand P O, Blouin N, Leclerc M, Zecchin S, Zotti G, Ratcliffe C I, Klug D D, Gao X, Gao F M, Tse J S 2007 *Chem. Mater.* **19** 2128
- [24] Nardes A M, Kemerink M, de Kok M M, Vinken E, Maturova K, Janssen R A J 2008 *Organic Electron.* **9** 727
- [25] Elschner A, Kirchmeyer S, Lövenich W, Merker U, Reuter K 2011 *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* (Vol. 10) (Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor & Francis Group)
- [26] Tantavichet N, Pritzker M D, Burns C M 2001 *J. Appl. Electrochem.* **31** 281
- [27] Kim T, Kim J, Kim Y, Lee T, Kim W, Suh K S 2009 *Current Appl. Phys.* **9** 120
- [28] Heywang G, Jonas F 1992 *Adv. Mater.* **4** 116
- [29] Ludwig K A, Uram J D, Yang J, Martin D C, Kipke D R 2006 *J. Neural Engineer.* **3** 59

- [30] Fabretto M V, Evans D R, Mueller M, Zuber K, Hojati-Talemi P, Short R D, Wallace G G, Murphy P J 2012 *Chem. Mater.* **24** 3998
- [31] Selvaganesh S V, Mathiyarasu J, Phani K L N, Yegnaraman V 2007 *Nanoscale Res. Lett.* **2** 546
- [32] Shin H J, Jeon S S, Im S S 2011 *Synthetic Metals* **161** 1284
- [33] Xiao Y M, Lin J Y, Tai S Y, Chou S W, Yue G, Wu J H 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 19919
- [34] Harish S, Mathiyarasu J, Phani K L N, Yegnaraman V 2008 *Catal. Lett.* **128** 197
- [35] Brandt W, Paulin R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 193
- [36] Li C Y, Zhao B, Zhou B, Qi N, Chen Z Q, Zhou W 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 7659
- [37] Sharma S K, Prakash J, Sudarshan K, Maheshwari P, Sathiyamoorthy D, Pujari P K 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 10972
- [38] Krause-Rehberg R, Leipner H S 1999 *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies* (Vol. 127) (Berlin: Springer Science & Business Media)
- [39] Shek C H, Lai J K L, Lin G M 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 189

Microstructure and thermoelectric properties of In_2O_3 /poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites*

Tao Ying¹⁾ Qi Ning^{1)†} Wang Bo¹⁾ Chen Zhi-Quan¹⁾ Tang Xin-Feng²⁾

1) (Hubei Nuclear Solid Physics Key Laboratory, School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

2) (State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430072, China)

(Received 3 March 2018; revised manuscript received 7 July 2018)

Abstract

Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) has applications in many areas due to its exciting electrical performance and high stability. Since it has very low thermal conductivity, it is also a good organic thermoelectric material. However, the ZT value of pure PEDOT is rather low, because the electrical properties such as conductivity are still not satisfactory. It is found that the thermoelectric performance can be enhanced by adding inorganic thermoelectric materials into PEDOT to form composites. In this paper, we synthesize a composite of In_2O_3 /PEDOT by chemical oxidation. Microstructure of the composite is studied by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, transmission electron microscope, and positron annihilation spectroscopy. The XRD measurements show that the pure PEDOT sample is amorphous, and the crystallinity in composite sample is contributed by In_2O_3 . Besides, the diffraction peaks become sharper with increasing the In_2O_3 content. Transmission electron microscope measurements confirm that the PEDOT sample is amorphous and the shapes of In_2O_3 particles are regular. The surfaces of the In_2O_3 particles are wholly coated with thin layers of PEDOT, and when the In_2O_3 content is higher than 22 wt%, the In_2O_3 particles cannot be uniformly dispersed in pure PEDOT layers. The positron annihilation measurements reveal the interface structure in the In_2O_3 /PEDOT composite, which can capture positron and cause the lifetime of positron to increase. The relative quantity of interface increases with In_2O_3 content increasing. However, when the In_2O_3 content is more than 22 wt%, the interface structure is destroyed. All the measurements show that when the In_2O_3 content is lower than 22 wt%, the In_2O_3 nanoparticles are well dispersed in PEDOT. The electrical conductivity of In_2O_3 /PEDOT composite increases with In_2O_3 content increasing. At room temperature, the electrical conductivity of PEDOT is 7.5 S/m, while in the In_2O_3 /PEDOT sample with 12.3 wt% In_2O_3 , a maximum electrical conductivity of 25.75 S/m is obtained. When the In_2O_3 content increases from 0 to 22 wt%, the power factor of the composite increases rapidly from 14.5×10^{-4} to $68.8 \times 10^{-4} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$. On the contrary, the thermal conductivity shows decrease compared with the thermal conductivity of pure PEDOT. The ZT value of the composite increases from 0.015×10^{-4} to 0.073×10^{-4} . Our results indicate that the thermoelectric properties of In_2O_3 /PEDOT composite can be effectively improved compared with those of the pure PEDOT

Keywords: thermoelectric materials, indium (III) oxide, poly(3, 4-ethylenedioxythiophene), positron annihilation

PACS: 72.20.Pa, 78.70.Bj, 61.72.Jd

DOI: 10.7498/aps.67.20180382

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11575131, 11775163).

† Corresponding author. E-mail: ningqi@whu.edu.cn