

抗坏血酸后处理化学气相法制备的聚3, 4-乙撑二氧噻吩薄膜及其热电性能

王娇 刘少辉 周梦 郝好山

Effects of ascorbic acid post-treatment on thermoelectric properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films by a vapor phase polymerization

Wang Jiao Liu Shao-Hui Zhou Meng Hao Hao-Shan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 147201 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200431

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200431>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化铟/聚(3,4-乙撑二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

Ga掺杂对Cu₃SbSe₄热电性能的影响

Effect of Ga doping on the thermoelectric performance of Cu₃SbSe₄

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

高压烧结制备Tb掺杂n型(Bi_{1-x}Tb_x)₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of (Bi_{1-x}Tb_x)₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃ fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

Sr掺杂对CaMnO₃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 CaMnO₃ based oxide

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

多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

物理学报. 2019, 68(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191276>

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

抗坏血酸后处理化学气相法制备的聚 3, 4-乙撑二氧噻吩薄膜及其热电性能*

王娇^{1)2)†} 刘少辉¹⁾ 周梦¹⁾ 郝好山¹⁾

1) (河南工程学院理学院, 郑州 451191)

2) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

(2020 年 3 月 22 日收到; 2020 年 4 月 25 日收到修改稿)

为了获得高热电性能薄膜材料, 采用抗坏血酸 (VC) 作为还原剂对 PEDOT-Tos-PPP 薄膜进行后处理, 研究了不同浓度的 VC 水溶液对薄膜热电性能的影响, 并研究了后处理薄膜在空气中的稳定性. 结果表明, 经浓度为 20% 的 VC 水溶液处理后, 薄膜功率因子呈现最大值 $55.6 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 是处理之前 ($32.6 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) 的 1.7 倍, 室温下最大的 ZT 值为 0.032. 经过 VC 处理后 PEDOT 薄膜的电导率和 Seebeck 系数在空气中表现出不稳定的特性, 主要是由于空气中的氧气导致薄膜表面中性态 PEDOT 进一步发生氧化引起的.

关键词: 聚 3, 4-乙撑二氧噻吩, 薄膜, 后处理, 热电性能

PACS: 72.20.-i, 72.80.Le, 74.25.Bt

DOI: 10.7498/aps.69.20200431

1 引言

有机热电材料 (通常指导电聚合物) 具有质轻价廉、原材料丰富、功率密度大 (尽管至今它们比无机热电材料的转换效率要低)、柔性、并可通过印刷或喷涂工艺实现器件的批量化生产等优点^[1-5], 此外, 有机半导体具有很低的热导率 (300 K 时为 $0.2-0.6 \text{ W/mK}$), 这对提高 ZT 值及热电转换效率是十分有利的. 但是有机半导体由于电输运性能差, 即功率因子 $\sigma\alpha^2$ 低, 其 ZT 值通常要比传统无机热电材料低 2—3 个数量级. 为了提高聚合物的热电性能, 通常采用后处理工艺调节聚合物材料的掺杂氧化状态, 协调 α 和 σ 系数的关系来提高功率因子从而达到提高 ZT 值的目的.

目前研究表明, 聚合物的热导率较为稳定, 并

不随氧化还原程度发生剧烈变化. 而电导率则不然, 从中性态到氧化掺杂态, 其电导率的变化高达几个数量级. 因此通过调节聚合物的氧化掺杂程度, 协调电导率和 Seebeck 系数的关系, 使其功率因子达到最优值, 进而达到提高热电性能的目的. 大量文献报道^[6-10] 通过后处理调节聚 3, 4-乙撑二氧噻吩 (PEDOT) 的氧化掺杂程度是提高其热电性能的一个有效途径. 如 Bubnova 等^[1] 用四 (二甲氨基) 乙烯蒸汽处理 Tos 掺杂的 PEDOT 薄膜得到氧化掺杂程度不同的 PEDOT 薄膜. 当氧化程度从 36% 降低到 15% 时, 电导率从 300 S/cm 降低到 $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, Seebeck 系数从 $40 \mu\text{V/K}$ 增加到 $780 \mu\text{V/K}$. 通过调节合适的氧化掺杂程度, PEDOT 室温时的 ZT 值可达 0.25. Park 等^[9] 采用电化学法后处理 PEDOT-Tos 薄膜, 使其进行适当的氧化掺杂, 最后得到的功率因子高达

* 国家自然科学基金 (批准号: 11847122, 51902088)、河南省科技攻关计划 (批准号: 192102210027, 202102210002) 和河南省大学生创新创业训练计划 (批准号: S201911517008) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangjiao_1203@163.com

1270 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 2013年, Park等^[11]报道了用二甲基亚砜(DMSO)处理 PEDOT:PSS 薄膜, 最后其 ZT 值达到 0.42, 这是至今报道的有机热电材料最高的 ZT 值. 随后, 越来越多的研究人员开始关注有机热电材料的研究, 尤其是通过后处理进一步提高有机热电材料的性能. 如 Culebras 等^[7]采用电化学方法用多种反离子掺杂 PEDOT, 其中双(三氟甲基磺酰基)亚胺掺杂的 PEDOT 具有最佳的热电性能, 最大 ZT 值为 0.22; 而 Lee 等^[8]先用对甲苯磺酸的 DMSO 溶液掺杂 PEDOT:PSS 薄膜, 随后将掺杂的薄膜用联氨/DMSO 混合溶液去掺杂, 通过控制混合溶液中联氨的浓度来调控掺杂程度, 获得最大 ZT 为 0.31. 可见, 对导电聚合物采取适当的掺杂可以显著提高热电性能.

抗坏血酸(VC)是一种温和的还原剂和食品抗氧化添加剂, 对人体无毒无害^[12]. 通过抗坏血酸还原 PEDOT 不会产生有毒物质和污染物, 本文拟利用有机还原剂抗坏血酸对 PEDOT 薄膜进行后处理, 通过调节 PEDOT 的氧化掺杂程度, 改变聚合物链中的载流子类型, 通过协调电导率和 Seebeck 系数, 研究不同浓度的 VC 水溶液对薄膜热电性能的影响, 并研究后处理薄膜在空气中的稳定性.

2 实验过程

实验试剂: EDOT 单体 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, 纯度为 99.9%), 购自中国盐城博鸿电子化学有限公司; 对甲苯磺酸铁 ($\text{Fe}(\text{Tos})_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 纯度为 99%), 聚乙二醇-聚丙二醇-聚乙二醇 ($(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_m-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$, $m = 5800$) (三嵌段共聚物 PPP), 均购自中国阿法埃莎化学有限公司; 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯), 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, 分析纯)(Py), 正丁醇 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$, 分析纯), VC ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 试剂纯度 $\geq 99.7\%$), 均购自国药集团化学试剂有限公司.

首先利用化学气相沉积法(VPP法)制备 PEDOT-Tos-PPP 薄膜, 氧化剂 $\text{Fe}(\text{Tos})_3$ 、三嵌段共聚物 PPP 分别溶解在正丁醇和乙醇的混合溶液中(质量比为 1:1), 浓度均为 20%, 在氧化剂溶液中加入抑制剂 Py. 分别配制浓度为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% 的 VC 水溶液.

VC 水溶液后处理: 将 VPP 法沉积在基板上

的高电导 PEDOT-Tos-PPP 薄膜浸入盛有 VC 水溶液的烧杯中, 放置于 120 $^\circ\text{C}$ 的热板上处理 15 min 左右, 将样品从 VC 水溶液中取出, 待冷却至室温后, 分别浸泡在盛有去离子水和无水乙醇的烧杯中, 对 PEDOT 薄膜进行清洗. 干燥后将样品分别存放在充有氮气、真空及大气的环境中, 进行表征及性能测试.

采用台阶仪测量薄膜的厚度. 采用 FESEM 测试薄膜表面形貌, 采用 Raman, UV-Vis-NIR, X 射线光电子能谱(XPS)等对 PEDOT 分子结构、载流子类型及组分变化进行测试, 并对样品电导率、Seebeck 系数和热导率进行测试.

3 实验结果与分析

图 1 为经过不同浓度的 VC 水溶液后处理 PEDOT-Tos-PPP 薄膜室温下的电导率、Seebeck 系数及功率因子的变化曲线. 可以看到, 随着 VC 水溶液浓度的增加(0—40%), 电导率呈现降低的趋势, 由 $1530\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低至 $196\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 Seebeck 系数呈现相反的趋势, 由 $14.6\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ 上升至 $38\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$, 功率因子在 VC 水溶液浓度为 20% 处呈现最大值 $55.6\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 是处理之前 ($32.6\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) 的 1.7 倍.

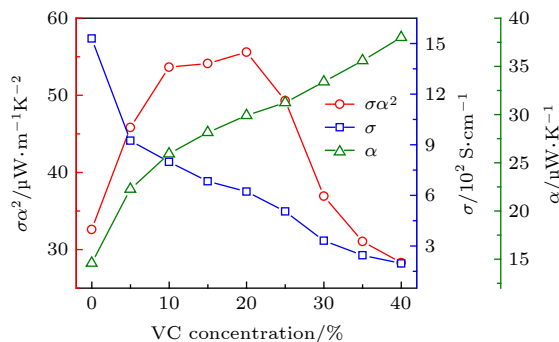


图 1 PEDOT-Tos-PPP 薄膜经过不同浓度的 VC 水溶液后处理室温下(295 K)的热电性能

Fig. 1. Thermoelectric performance of PEDOT-Tos-PPP films after post-treatment with different concentrations of VC aqueous solution at room temperature (295 K).

由于 VC 的还原性较弱且在空气中的稳定性差, 导致还原后的样品放置于空气中其热电性能发生改变, 图 2 研究了后处理样品(后处理 VC 水溶液浓度为 20%, 处理时间为 15 min)在空气中的稳定性问题.

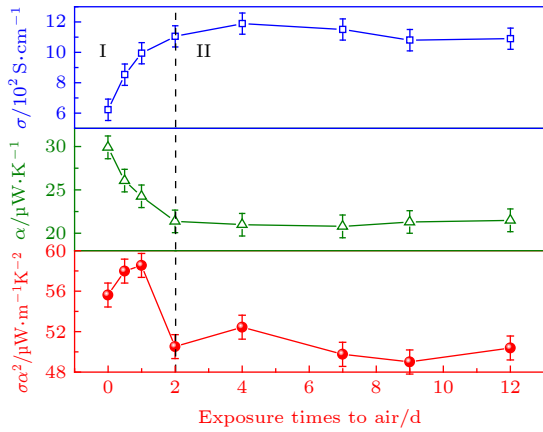


图 2 PEDOT-Tos-PPP 薄膜经过 20% VC 水溶液处理后在空气中的稳定性
Fig. 2. Thermoelectric stability of PEDOT-Tos-PPP film in air after treatment with 20% VC aqueous solution.

从图 2 中可以看到样品性能发生改变分为 2 个阶段: 第一阶段即刚处理完成的样品放置于空气中, 电导率很快由 622 S/cm 上升至 1000 S/cm, 相反 Seebeck 系数很快由 29.9 $\mu\text{W}/\text{K}$ 下降至 24.2 $\mu\text{W}/\text{K}$, 导致其功率因子略微上升, 由原来的 55.6 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 上升至 58.5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, 电性能发生变化的主要原因是还原剂 VC 处理后掺杂离子 Tos⁻ 被去除, 导致 PEDOT 的氧化态降低, 中性态增加, 而 VC 被氧化为脱氢 VC 存在于 PEDOT 链结构中, 将处理之后的样品置于空气中 2 d, 环境温度为 20 $^{\circ}\text{C}$, 湿度 40%RH, PM2.5 浓度为 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 由于中性态的 PEDOT 在空气中不稳定, 空气中的氧气使中性态的 PEDOT 发生氧化, 即从聚合物链结构中移去电子, 形成正电孤子, 正电孤子与中性孤子相互作用又形成极化子, 导致 PEDOT 掺杂程度增加即氧化态增多 (详细分析见下文图 4 UV-Vis-NIR 和图 5 XPS 分析结果), 造成电导率升高, Seebeck 系数下降. 第二阶段, 即放置于空气中 2 d 后, 其性能趋于稳定, 电导率维持在 1150 S/cm 左右, 电导率维持在 1150 S/cm 左右, Seebeck 系数基本恒定于 21 $\mu\text{W}/\text{K}$ 左右, 原因可能是电学性能的变化主要与 PEDOT 的氧化掺杂程度有关, VC 还原的 PEDOT 薄膜, 最上层与空气接触, 被空气中的氧气氧化形成氧化态的 PEDOT, 这层氧化态的 PEDOT 成为保护膜, 阻碍了薄膜内部的 PEDOT 发生进一步的氧化.

为了探索 VPP 法制备的 PEDOT-Tos-PPP 及经过还原剂 VC 水溶液处理后薄膜的导电机制. 在真空条件下对其进行了变温测试 (294—364 K),

结果如图 3(a) 所示. 可以看到这两个样品的电导率均随着温度的升高呈现下降趋势, 显示出金属或重掺杂半导体的导电行为, 这一结果和文献 [13] 中报道的结果一致. 图 3(a) 中的插图显示了 $\ln(\sigma)-T^{-1/3}$ 的关系, 从图中可以看到样品在 294—364 K 范围呈现出的线性均较好, 表明这两个样品在室温附近符合变程跃迁的导电机制 [14], 导电机制没有发生变化.

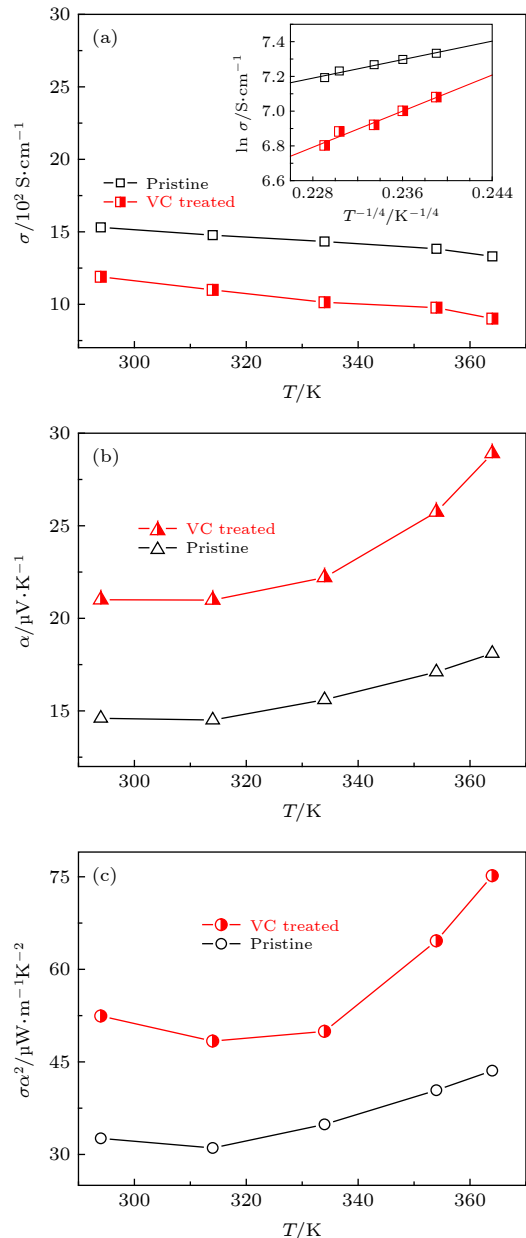


图 3 未处理和经过 20% VC 水溶液处理后放置空气中 2 d 后 (a) 电导率、(b) Seebeck 系数和 (c) 功率因子随温度的变化, 图 (a) 中的插图为 $\ln(\sigma)-T^{-1/3}$

Fig. 3. The relationship between (a) conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor with temperature in untreated and 20% VC aqueous solution in air for 2 d. The inset in Fig. (a) is the relations between $\ln(\sigma)$ and $T^{-1/3}$.

图 3(b) 为未处理和经过 20% VC 水溶液处理后放置空气中 2 d 后 PEDOT 薄膜的 Seebeck 系数随温度的变化关系. 可以看到, 在整个温度变化区间 (294—364 K), 这两个样品均随着温度的升高 Seebeck 系数呈现增加的趋势, 且经过 20% VC 水溶液处理后的样品较未处理的样品增加的幅度更大. 在整个测试温度范围内, 经过 VC 水溶液处理后 PEDOT 薄膜的功率因子较未处理的大, 在 364 K 时, 功率因子达到 $75.2 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (如图 3(c) 所示).

未处理和经过 20% VC 水溶液处理后 PEDOT-Tos-PPP 薄膜的热导率分别为 $0.495 \pm 0.005 \text{ W/mK}$ 和 $0.528 \pm 0.005 \text{ W/mK}$. 经过 VC 水溶液处理后的 PEDOT 薄膜的热导率升高, 这是因为 VC 处理后, 绝缘物质 PPP 被去除, 导致聚合物 PEDOT 链结构重新排列, 由卷曲结构变为伸展结构, 因此其表面变得平坦 (详见图 7 SEM 分析结果), 而聚合物链的取向和伸展特性对聚合物的热导率有着非常重要的影响, 声子沿聚合物伸展方向传播, 碰撞几率较低, 故声子平均自由程大, 导致经过 VC 水溶液处理后的 PEDOT 薄膜的热导率升高. 经过 20% VC 水溶液处理后 PEDOT 薄膜的热导率有所升高. 本实验中利用 VPP 法制备的 PEDOT 薄膜的热导率虽然较商用的 PEDOT:PSS 薄膜高^[11], 但是比传统的无机热电材料要低很多. 基于以上测试, 经过 VC 水溶液处理后 PEDOT-Tos-PPP 薄膜室温 (304 K) 时的 ZT 值约 0.032 (见表 1).

表 1 不同方法改善 PEDOT 热电性能的对比
Table 1. Comparison of different methods to improve PEDOT thermoelectric performance.

材料类型	热电优值 ZT	参考文献
二甲基亚砷和乙二醇掺杂 PEDOT:PSS 薄膜	0.0012	[15]
二甲基亚砷掺杂 PEDOT:PSS 薄膜	0.0090	[16]
PEDOT:PSS/碳纳米管复合材料	0.0200	[17]
碳纳米管/PEDOT:PSS 复合薄膜	0.0200	[18]
抗坏血酸后处理 PEDOT 薄膜	0.0320	本文

为了验证经 VC 处理后 PEDOT 薄膜电导率和 Seebeck 系数在空气中不稳定的原因是由空气中的氧气引起, 随后将经 VC 处理后的新鲜样品存放在真空或 N_2 中保存 24 h, 取出后立即进行电导

率及 Seebeck 系数的测试, 结果显示储存在真空和 N_2 中的样品电导率及 Seebeck 系数较为稳定. 因此我们认为空气中的氧气对还原态的 PEDOT 有一定的影响. 为了进一步验证我们的猜想及热电性能所发生的一系列变化的原因, 随后做了一些光谱及形貌的表征.

另外, 对 VC 处理前后的 PEDOT 薄膜进行了厚度测试. 结果显示经过 20% 的 VC 水溶液处理后的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜的厚度由未处理时的 $110 \pm 5 \text{ nm}$ 减小至 $80 \pm 5 \text{ nm}$, 即经过 VC 处理后 PEDOT-Tos-PPP 薄膜的厚度减小了近 30%, 我们猜测原因可能是绝缘物质 PPP 或 Tos 又或者是这两种物质都被去除导致的. 为了证实我们的想法, 随后做了 FESEM, UV-Vis-NIR, XPS, Raman 等测试表征.

进一步通过 UV-Vis-NIR 吸收光谱分析 VC 后处理样品放置于空气中一段时间其性能变化的原因. 图 4 为未处理、经过 VC 后处理的新鲜样品及后处理样品在空气中放置一段时间后的 UV-Vis-NIR 光谱图. 可见 VPP 法制备的未经处理的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜在近红外区 ($>1250 \text{ nm}$) 有很宽的吸收, 在 200 nm 处有一个吸收峰; 经过 VC 处理后的新鲜样品, 在近红外区 ($>1250 \text{ nm}$) 的吸收强度降低, 在 600 和 910 nm 处分别出现两个吸收峰, 200 nm 的吸收强度降低; 经 VC 处理后的样品放置于空气中一段时间后, 在 600 nm 处的吸收强度开始降低, 而 910 nm 处的吸收强度逐渐增强. 我们知道, 200 nm 处的吸收峰由掺杂离子 Tos 苯环引起^[19], 600 nm 处的特征吸收峰来源于 PEDOT 中性态 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 910 nm 处的吸收峰来源于 PEDOT⁺ 极化子吸收峰, 近红外区 ($>1250 \text{ nm}$) 较宽的吸收来源于 PEDOT²⁺ 双极化子的吸收, 且吸收强度与载流子浓度成正比, 即如果 910 nm 处的吸收强度越强, 则 PEDOT 中极化子的浓度越高^[20–22]. 因此, 可以认为 VPP 法制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜处于重掺杂状态, PEDOT 链结构中存在大量的载流子——极化子和双极化子, 而经过具有还原性的 VC 水溶液浸泡后, PEDOT-Tos-PPP 薄膜发生去掺杂, 对阴离子 Tos 部分被去除, 聚合物链结构中的载流子由双极化子转化为极化子, 甚至一部分转化为中性态的孤子, 使其氧化态减少, 中性态增加. 然而经 VC 后处理的样品放置于空气中一段时间, 其在 600 nm 处的吸收强

度逐渐降低, 而 910 nm 处的吸收强度逐渐增强, 表明聚合物链结构中的孤子又转化为了(双)极化子. 由于聚合物链上极化子或双极化子浓度的增大导致其电导率升高. 为了进一步弄清楚其载流子类型发生改变的原因, 我们进一步做了 XPS 分析.

对 VPP 法制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜、经过 VC 后处理的新鲜样品及后处理样品在空气中

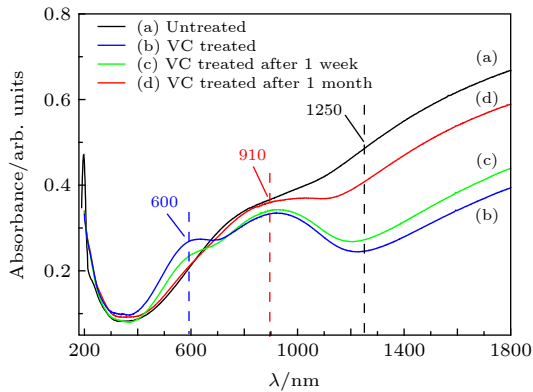


图 4 未处理、经过 VC 后处理的新鲜样品及后处理样品在空气中放置一段时间后的 UV-Vis-NIR 光谱图

Fig. 4. UV-Vis-NIR spectra of untreated, VC post-treated fresh samples and post-treated samples in air for a period of time.

放置一段时间后分别进行了 XPS 分析. 图 5 为 VPP 法制备 PEDOT 薄膜经过 VC 处理前后的 XPS 结果, 从 Survey 谱图中可以看到 4 个主要的峰分别为 S_{2p} (163 eV), S_{2s} (227 eV), C_{1s} (284.5 eV), O_{1s} (532 eV).

随后详细分析了高分辨 C_{1s} , O_{1s} 及 S_{2p} 的分谱. 对于 VPP 制备的 PEDOT 薄膜的 S_{2p} 分谱而言, 从图 5(b) 中可以看到 S_{2p} 谱主要包括两种形式的硫, 其中较低结合能部分 (162—165.5 eV) 为 PEDOT 链骨架中的 S, 较高结合能部分 (165.5—169 eV) 为掺杂离子 Tos^- 中的 S, 来自于氧化剂 $Fe(Tos)_3$, 它作为对阴离子掺杂在导电聚合物 PEDOT 中^[23,24]. 从 S_{2p} 分谱中观察到经过 VC 处理后, 掺杂离子 Tos^- 的吸收峰消失, 表明掺杂离子 Tos^- 被去除, 由于 XPS 的探测深度只有几纳米, 因此并不能说明薄膜中 Tos 被完全去除, 结合 UV-Vis-NIR 吸收光谱 (如图 4 所示) 的结果, 表明经过 VC 处理后并没有完全去除 Tos 离子; 另外, 从图 5(b) 中还可以看到 VC 处理后的样品其 S_{2p} 峰位向低结合能方向偏移, Spanninga 等^[25] 认为 PEDOT 中 S 原子的结合能随其氧化态的增多

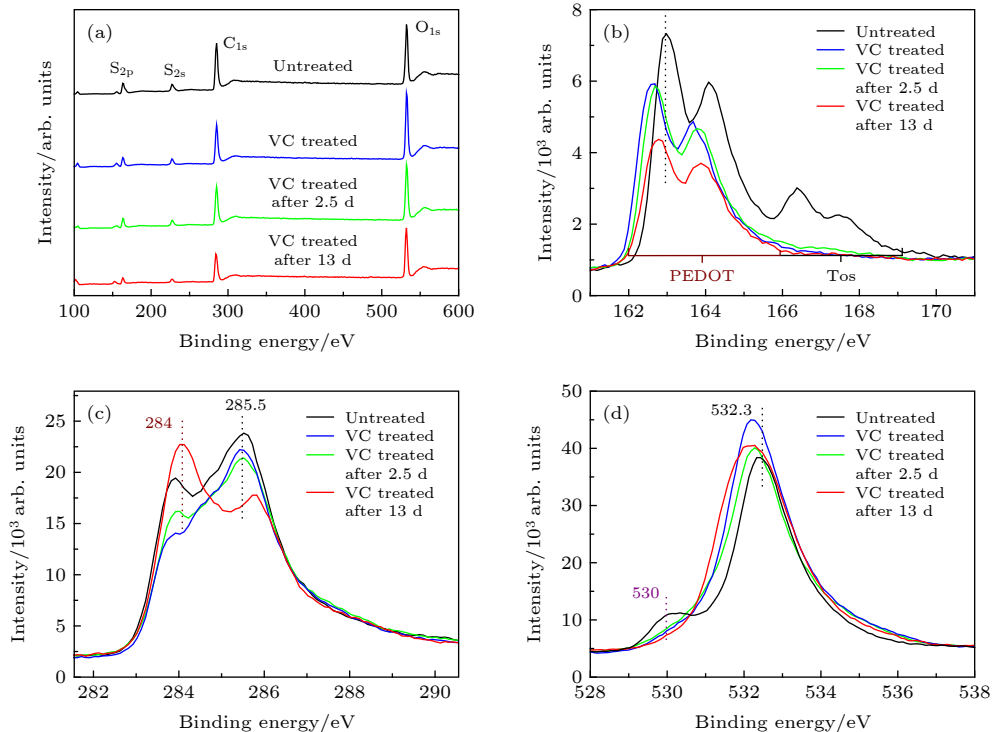


图 5 VPP 法制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜、经过 VC 后处理的新鲜样品及后处理样品在空气中放置一段时间后的 XPS 分析 (a) Survey 谱; (b) S_{2p} 分谱; (c) C_{1s} 分谱; (d) O_{1s} 分谱

Fig. 5. XPS of PEDOT-Tos-PPP film prepared by the VPP method, fresh samples after VC post-treatment, and post-treated samples in the air for a period of time: (a) Survey spectrum; (b) S_{2p} spectrum; (c) C_{1s} spectrum; (d) O_{1s} spectrum.

而增大,表明经过还原剂 VC 处理后 PEDOT 的氧化态降低. 另外,处理后的样品放置于空气中一段时间,随着放置时间的延长,其 S_{2p} 峰位又逐渐向高结合能方向偏移,表明存放在空气中的样品可能受空气中氧气的影响使其氧化态又逐渐增加. 其原因可能是: VPP 法制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜在具有还原性的 VC 水溶液中浸泡时发生去掺杂过程去除对阴离子 Tos^- , PEDOT 链结构中的一部分氧化态转变为中性态. 结合 UV-Vis-NIR 结果,后处理的样品放置于空气中一段时间, PEDOT 链结构中的载流子逐渐由孤子转化为极化子或双极化子. 因此我们认为可能是经过 VC 处理后的 PEDOT,放置于空气中时空气中的氧气使中性态的 PEDOT 发生氧化,即从聚合物链结构中移去电子,形成正电孤子,且三嵌段共聚物 PPP 去除(见图 7 FESEM 照片),有利于 PEDOT 链内或链间正电孤子发生离域,这些离域的正电孤子与中性孤子相互作用又形成极化子. 导致 PEDOT 掺杂程度增加即氧化态增多, S_{2p} 峰位向高结合能方向偏移,这也解释了为何放置于空气中一段时间后样品电导率增加.

对于高分辨 C_{1s} 分谱而言, VPP 制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜未经处理时,较弱的峰 (284 eV) 归属于 PEDOT 中 C-S/C-C 间的键合,较强的峰 (285.5 eV) 归属于 PEDOT 中 C-O-C/C=C-O 间的键合^[25,26]. 经过 VC 处理后,归属于 PEDOT 中 C-O-C/C=C-O 键相对于 C-S/C-C 键含量增多,原因可能是 VC 是一种含有 C, H, O 元素的高分子,其结构中的二烯醇基具极强的还原性,不断向 PEDOT 链中注入电子,使聚合物链发生去掺杂由氧化态转变为中性态,同时 VC 被氧化为脱氢 VC⁻,在酸性环境中 VC 可能与氧化态 PEDOT 中的 Tos^- 发生离子交换存在于 PEDOT 链结构中,从而导致 C=C-O/C-O-C (285.5 eV) 的峰强增大. 从图 5(c) 中 C_{1s} 分谱还可以看到, VC 后处理的样品放置于空气中一段时间,随着放置时间的延长, C=C-O/C-O-C 键 (285.5 eV) 相对含量逐渐减少,相反 C-S/C-C 间的键合 (284 eV) 相对含量逐渐增加. 原因可能是: 一方面脱氢 VC 在空气中不稳定导致 C=C-O/C-O-C 键相对含量减少; 另外中性态的 PEDOT 在空气中也存在不稳定性,易被空气中的氧气氧化形成氧化态,导致 C-S/C-C 间的键合相对含量逐渐增加.

对于图 5(d) 中的高分辨 O_{1s} 分谱而言, VPP 制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜未经处理时,图中显示有两个峰,分别为 530 和 532.3 eV,其中较弱的峰 (530 eV) 归属于 PEDOT 中掺杂离子 Tos 中的 SO_3 的吸收峰; 较强的峰归属于 PEDOT 中 C-O-C 间的键合^[25,27]. 经过 VC 处理后的样品, 530 eV 处的峰位消失,表明掺杂离子 Tos 被去除,这与 S_{2p} 的分析结果相一致; 另外, 532.3 eV 处的峰位向低能量偏移至 532.1 eV,且峰强增强,峰位的偏移表明三嵌段共聚物 PPP 被去除,峰强增强,与 C_{1s} 的结果相对应 (C-O-C/C=C-O 间的键合峰强增强),可能是去氢 VC 存留在 PEDOT 链结构中导致. 而 VC 处理后的样品放置于空气中一段时间, 532.1 eV 处的峰强先减弱,随后随放置空气中时间的延长峰宽加大. 原因可能是去氢 VC 在空气中的稳定性较差,从链结构中逐渐游离出去导致其峰强减弱. 中性态 PEDOT 被空气中的氧气氧化,氧气参与导致其峰宽加大. 这与之前 C_{1s} 的分析结果相符合.

采用 XPS 方法分析了放置不同时间后膜的组分,发现随着时间的增加,薄膜 C_{1s} 及 O_{1s} 吸收峰有较大程度的变化. 表明 VC 后处理的样品在空气中不够稳定,从而导致热电性能的不稳定. 经 VC 后处理的 PEDOT 薄膜放置在空气中组分发生变化的原因我们认为主要有以下两点: 1) 脱氢 VC 在空气不稳定导致 C=C-O/C-O-C 键相对含量减少; 2) 中性态的 PEDOT 在空气中也不稳定性,易被空气中的氧气氧化形成氧化态导致 C-S/C-C 间的键合相对含量逐渐增加.

图 6 为未处理和经过不同浓度的 VC 水溶液处理后 PEDOT-Tos-PPP 薄膜的 Raman 光谱. 依据文献报道^[28],最强的特征峰 1434 cm^{-1} 为 PEDOT 结构中 $C_{\alpha}=C_{\beta}(-O)$ 的对称伸缩振动峰,其右侧 1511 cm^{-1} 为 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 面内反对称伸缩振动特征峰; 左侧 1365 和 1267 cm^{-1} 分别为 $C_{\beta}-C_{\beta}$ 的对称伸缩振动和环内 $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ 的伸缩振动特征峰; 990 cm^{-1} 对应氧乙烯环的变形振动. 经过 VC 水溶液处理后最强特征峰 1434 cm^{-1} 的峰位向低波数偏移 (红移) 至 1431 cm^{-1} (如图 6 中插图所示), 1122 和 1552 cm^{-1} 特征峰消失. 这些变化表明经过 VC 水溶液处理后 PEDOT 发生了去掺杂过程,氧化程度降低 (PEDOT 由 (双) 极化态变为中性态). 另外,三嵌段共聚物 PPP 在 1510 cm^{-1} 左右

存在拉曼特征峰^[29], 经过 VC 水溶液处理后, PEDOT 中 $C_{\alpha}=C_{\beta}$ 面内反对称伸缩振动特征峰 1511 cm^{-1} 的峰位向高波数偏移且峰宽变窄, 表明 PPP 被去除. 这一结论与 XPS 分析结果是一致的.

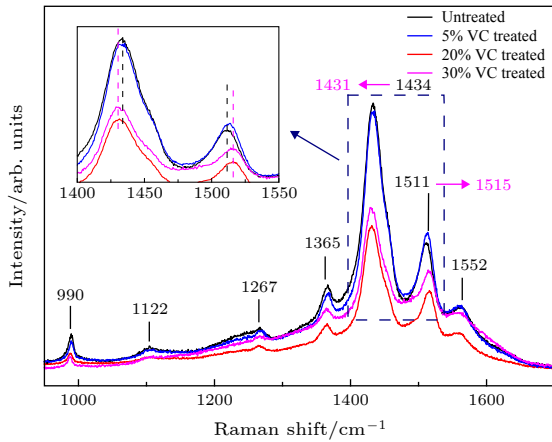


图 6 未处理、经过不同浓度的 VC 水溶液处理后 PEDOT-Tos-PPP 薄膜的 Raman 光谱图
Fig. 6. Raman of untreated PEDOT-Tos-PPP films and films after treatment with different concentrations of VC aqueous solution.

形貌对聚合物中载流子的传输有重要的影响, 而薄膜的表面结构一定程度上能够反映出材料的内部结构. 从图 7(a) 中可以看到未处理的薄膜由大量的小球形颗粒组成, 且这些小颗粒团聚在一起, 在其表面形成很多的大凸起 (岛状结构); 从

图 7(b) 和图 7(c) 中可以看到, 经过 VC 处理后其表面大量的凸起消失, 薄膜表面变得更为平坦, 且小颗粒边界清晰. 表明经过 VC 处理后样品表面形貌发生巨大的改变, 大凸起消失, 原因可能是 PEDOT 与三嵌段共聚物 PPP 之间的作用力是很弱的范德华力, 在酸性的 VC 水溶液中, 两者很容易分离, 由于 PEDOT 是疏水性的, 而 PPP 是两亲性的, 能够溶于 VC 水溶液中, 在随后薄膜的清洗过程能够除去三嵌段共聚物 PPP. 我们认为经过 VC 处理后, 在聚合 PEDOT 时作为软模板的三嵌段共聚物 PPP 被去除, 导致聚合物 PEDOT 链结构重新排列, 由卷曲结构变为伸展结构, 因此其表面变的平坦. VC 处理的新鲜样品如图 7(b), 放置于空气中一段时间如图 7(c), 可以看到处理后的样品放置于空气中一段时间后薄膜表面出现大量的孔洞. 产生这种现象的可能原因主要是: VC 处理的新鲜样品发生去掺杂, Tos 被去除, 但同时大量的去氢 VC 存留在 PEDOT 链结构中, 所以 SEM 中看不到孔洞, 脱氢 VC 在空气中不稳定, 样品放置在空气中一段时间后, 空气中的氧气使脱氢 VC 发生氧化, 导致其逐渐从聚合物链结构中游离出去, 造成孔洞的出现. 而脱氢 VC 作为大分子在 PEDOT 链中, 对 PEDOT 的氧化掺杂影响程度较小, 造成样品放置于空气中 1—2 d 天过程中, 其性能趋于稳定.

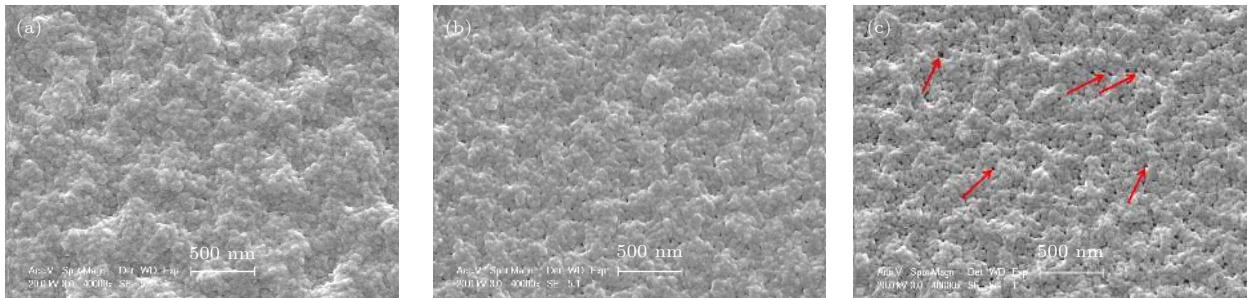


图 7 (a) VPP 法制备的 PEDOT-Tos-PPP 薄膜、(b) 经过 VC 后处理的新鲜样品及 (c) 后处理的样品在空气中放置一段时间后的 FESEM 照片
Fig. 7. FESEM of (a) PEDOT-Tos-PPP film prepared by VPP method, (b) fresh sample after VC post-treatment, and (c) post-treated sample in the air for a period of time.

4 结 论

本文主要研究了 VC 水溶液浓度, 对 PEDOT-Tos-PPP 薄膜热电性能的影响, 同时研究了后处理薄膜在空气中的稳定性, 通过 UV-Vis-NIR 吸收, Raman, XPS 和 FESEM 等表征手段分析了空

气中的氧气对 PEDOT 薄膜中的组分及氧化掺杂程度的影响. 结果表明: 随着 VC 水溶液浓度的增加 (0—40%) PEDOT 薄膜的电导率呈现逐渐降低的趋势, 由 $1530\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 降低至 $196\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而 Seebeck 系数呈现相反的趋势, 由 $14.6\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ 上升至 $38\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$, 功率因子在 VC 水溶液浓度为 20% 处呈现最大值 $55.6\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 而后处理样

品的热导率略微有些升高,由 0.495 W/mK 上升至 0.528 W/mK,室温下最大的 ZT 值为 0.032. 经过 VC 处理后 PEDOT 薄膜的电导率和 Seebeck 系数在空气中表现出不稳定的特性,主要是由空气中的氧气导致薄膜表面中性态 PEDOT 进一步发生氧化引起的.

参考文献

- [1] Bubnova O, Khan Z U, Malti A, Braun S, Fahlman M, Berggren M, Crispin X 2011 *Nat. Mater.* **10** 429
- [2] Kim G, Shao L, Zhang K, Pipe K P 2013 *Nat. Mater.* **12** 719
- [3] Tao Y, Qi N, Wang B, Chen Z Q, Tang X F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197201 (in Chinese) [陶颖, 祁宁, 王波, 陈志权, 唐新峰 2018 物理学报 **67** 197201]
- [4] Xu Y, Xu X Y, Zhang W, Ouyang T, Tang C 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 247202 (in Chinese) [许易, 许小言, 张薇, 欧阳滔, 唐超 2019 物理学报 **68** 247202]
- [5] Li X Y, Chen Y, Hao F, Bao Y F, Chen L D 2017 *Materials China* **36** 270 (in Chinese) [李小亚, 陈炎, 郝峰, 包晔峰, 陈立东 2017 中国材料进展 **36** 270]
- [6] Wang Y, Yang L, Shi X L, Shi X, Chen L, Dargusch M S, Zou J, Chen Z G 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807916
- [7] Culebras M, Gómez C M, Cantarero A 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 10109
- [8] Lee S H, Park H, Kim S, Son W, Cheong I W, Kim J H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 7288
- [9] Park H, Lee S H, Kim F S, Choi H H, Cheong I W, Kim J H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6532
- [10] Bubnova O, Berggren M, Crispin X 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 16456
- [11] Park T, Park C, Kim B, Shin H, Kim E 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 788
- [12] Gao J, Liu F, Liu Y, Ma N, Wang Z, Zhang X 2010 *Chem. Mater.* **22** 2213
- [13] Bubnova O, Khan Z U, Wang H, Braun S, Evans D R, Fabretto M, Hojati-Talemi P, Dagnelund D, Arlin J B, Geerts Y H, Desbief S, Breiby D W, Andreasen J W, Lazzaroni R, Chen W M M, Zozoulenko I, Fahlman M, Murphy P J, Berggren M, Crispin X 2014 *Nat. Mater.* **13** 190
- [14] Mott N F, Davis E A 1979
- [15] Jiang F X, Xu J K, Lu B Y, Xie Y, Huang R J, Li L F 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2202
- [16] Scholdt M, Do H, Lang J, Gall A, Colsmann A, Lemmer U, Koenig J D, Winkler M, Boettner H 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1589
- [17] Kim D, Kim Y, Choi K, Grunlan J C, Yu C 2010 *ACS Nano* **4** 513
- [18] Yu C, Choi K, Yin L, Grunlan J C 2011 *ACS Nano* **5** 7885
- [19] Xia Y, Sun K, Ouyang J 2012 *Adv. Mater.* **24** 2436
- [20] Im S G, Gleason K K 2007 *Macromolecules* **40** 6552
- [21] Bubnova O, Crispin X 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9345
- [22] Łapkowski M, Proń A 2000 *Synth. Met.* **110** 79
- [23] Crispin X, Marciniak S, Osikowicz W, Zotti G, Gon A W D v d, Louwet F, Fahlman M, Groenendaal L, Schryver F D, Salaneck W R 2003 *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **41** 2561
- [24] Lindell L, Burquel A, Jakobsson F L, Lemaire V, Berggren M, Lazzaroni R, Cornil J, Salaneck W R, Crispin X 2006 *Chem. Mater.* **18** 4246
- [25] Spanninga S A, Martin D C, Chen Z 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5585
- [26] Wang T, Qi Y, Xu J, Hu X, Chen P 2005 *Appl. Surf. Sci.* **250** 188
- [27] Xing K, Fahlman M, Chen X, Inganäs O, Salaneck W 1997 *Synth. Met.* **89** 161
- [28] Garreau S, Louarn G, Buisson J P, Froyer G, Lefrant S 1999 *Macromolecules* **32** 6807
- [29] Silva R A, Goulart Silva G, Pimenta M A 2001 *J. Raman Spectrosc.* **32** 369

Effects of ascorbic acid post-treatment on thermoelectric properties of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films by a vapor phase polymerization*

Wang Jiao^{1)2)†} Liu Shao-Hui¹⁾ Zhou Meng¹⁾ Hao Hao-Shan¹⁾

1) (*School of Science, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 451191, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China*)

(Received 22 March 2020; revised manuscript received 25 April 2020)

Abstract

Thermoelectric (TE) material is a kind of energy conversion material, which can be used for power generation and refrigeration. Until now, traditional inorganic TE materials have shown high dimensionless thermoelectric figure of merit (ZT) values. But their expensive raw material and high processing cost, heavy metal pollution and poor processability limit their broad applications. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) conducting polymers possess some excellent features, such as high electrical conductivity, low thermal conductivity, flexibility, low cost, abundance, and light weight. More and more attention has recently been paid to the TE properties of PEDOT polymers and PEDOT polymer based nanocomposites. Ascorbic acid (VC) is used as a reducing agent to tune the PEDOT-Tos-PPP film. The PEDOT-Tos-PPP films via VPP technique are treated with VC solutions with different concentrations. The TE properties of the films before and after being treated with VC at different concentrations are measured. The effect of concentration of VC aqueous solution on the thermoelectric properties and stabilities of the film are studied. The results indicate that the power factor of the film after being treated with 20% VC is $55.6 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, which is 1.7 times as high as that of the pristine PEDOT-Tos-PPP film ($34.4 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$). The maximum ZT value at room temperature is 0.032. After the VC treatment, the conductivity and Seebeck coefficient of the PEDOT film show unstable characteristics in the air, which is mainly due to the further oxidation of the neutral state on the PEDOT film surface in the air.

Keywords: poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), film, post-treatment, thermoelectric property

PACS: 72.20.-i, 72.80.Le, 74.25.Bt

DOI: 10.7498/aps.69.20200431

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11847122, 51902088), the Programs for Tackling Key Problems in Science and Technology of Henan Province, China (Grant Nos. 192102210027, 202102210002), and the College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program of Henan Province, China (Grant No. S201911517008).

† Corresponding author. E-mail: wangjiao_1203@163.com