

# 导电聚合物的温差电性能

刘显杰

(中国船舶重工集团公司第 712 所, 武汉 430064)

**摘要** 人们应用塞贝克效应、帕尔帖效应和汤姆逊效应先后制造了各种温差电器件, 如温差电发电机、温差电致冷器、温差电传感器、温差电探测器等, 而温差电材料是实现这些效应的关键, 目前应用得最好的是块状半导体材料 BiTe。主要综述了目前在温差电领域研究的一些导电聚合物的研究进展, 其中主要包括聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯等。

**关键词** 温差电材料 导电聚合物 聚乙炔 聚苯胺 聚噻吩 聚吡咯

## Thermoelectric Properties of Conducting Polymers

LIU Xianjie

(The 712 Research Institute, CSIC, Wuhan 430064)

**Abstract** Seebeck effect, Peltier effect and Thomson effect are the foundation of the thermoelectrics. According to these effects, many kinds of thermoelectric devices such as thermoelectric generators, Peltier coolers, thermoelectric sensors, and thermoelectric detectors are developed. The material is the key to the thermoelectric devices, the most successful thermoelectrics to date have been made from ceramic materials, but there are few articles about organic materials used as thermoelectric material. In this paper, a number of organic conducting polymers are reviewed for their thermoelectric properties, these include: polyacetylene, polyaniline, polythiophene, polypyrrole, et al.

**Key words** thermoelectric, conducting polymer, polyacetylene, polyaniline, polypyrrole

## 0 引言

目前最成功的温差电材料是陶瓷类材料, 比如 BiTe。但是, 近 20 年来这种材料的优值却只得到了很小的提高。对于陶瓷材料而言, 电导率的增加常常伴随着电子对热导率的贡献的增加, 从而看不到优值的明显增加。导电聚合物与金属或陶瓷相比较来说, 具有较低的热导率(约为  $10^{-3}$  W/(cm·K)), 从而可以提高优值。除此之外, 它们的密度低, 电导率可达  $10^4 \sim 10^5$  S/cm, 其中一些具有相当高的 Seebeck 系数。对这些聚合物而言, 最基本的要求如下: 环境稳定、未掺杂形式(半导体)中高的电导率, 掺杂形式(金属)中高的电导率、易于制备和处理、低热导。聚合物除用电子传导外, 电流的产生还可依靠其它的物质, 如孤立子、极化子、双极化子。除了带有正电荷外, 极化子也带有未配对的电子。当这些载流子产生后, 便产生位于导带和价带之间的能级, 当带隙区域几乎被电子充满时, 电荷载流子为正, 而当带隙为空时, 电荷为带负电的物质。当带隙全满或全空时, Seebeck 系数最大, 而介于两者之间时, 电导率最大。一个大的优值同时要求一个高的电导率和一个大的 Seebeck 系数, 所以很难找到一个具有高温差电特性的材料。

吸收能量的调控可以通过改变聚合物的氧化态, 改变掺杂能级, 或者产生各向异性比如拉伸聚合物薄膜来实现。除了电导率之外, 载流子的数目和热传导也很重要。金属中负责电导率的电子同样也参与热传导。聚合物中的热传导主要靠晶格振动, 对电导率没有贡献。

## 1 导电聚合物

### 1.1 聚乙炔

聚乙炔是第一个被用作电导的聚合物材料。Park 等<sup>[1]</sup>在 1989 年测定了掺杂过渡金属卤化物的聚乙炔。掺杂剂为 FeCl<sub>3</sub>(6%, S=18.4), MoCl<sub>5</sub>(7.0%, S=17.3), ZrCl<sub>4</sub>(1.2%, S=28.7), WCl<sub>6</sub>(1.1%, S=46.2), TaCl<sub>5</sub>(1.0%, S=84.9)。S 的

单位为 mV/K, 所有的温差电功率为正。尽管掺杂 TaCl<sub>5</sub> 的聚乙炔具有相当高的温差电功率, 但它的电导率却很低, 仅为 0.06 S/cm, 因此优值很小。对于这种物质来说, 变量跳跃 (Variable range hopping, 下同) 机理可以很好地描述其对温度的依存关系。对于拉伸样品, 掺杂 FeCl<sub>3</sub> 的薄膜 (5mm × 1mm × 0.01mm) 在 220K 时电导率可达 30000 S/cm。

Yoon 等在 1991 年制备了大量的此类材料, 在聚乙炔薄膜中, 平行于拉伸方向的电导率为 6400 S/cm, 平行电导率与垂直电导率的比例为 25, 并与温度无关。对于重掺杂聚合物, 温差电功率与温度呈线形关系。但是, 随着掺杂数量增加, 0K 时的截距从正变为负, 行为类似于掺杂 NbCl<sub>5</sub> 的样品。但是对于 FeCl<sub>3</sub> 和 ZrCl<sub>4</sub> 掺杂的样品, 没有观察到这种变化。在他的研究中, 通过在不同水平上掺杂 MoCl<sub>5</sub> 来考察当掺杂水平增加时发生的从半导体到金属行为的过渡机理, 得到的数据满足以下关系:

$$S(T) = AT + BT/(T + T^0) \quad (1)$$

当掺杂水平达到 CH=CH 单元 (y=1%) 数目的 1% 时, 材料行为由半导体变为金属, 同时当 y 大于 5% 时态密度变为饱和。

Zuzok 等<sup>[2]</sup>在 1991 年测定了掺杂 I 的聚乙炔的温差电功率。含有 0.8% I 的新制备样品的温差电系数为 120 mV/K, 并几乎与温度无关。对于含有 22% I 的未拉伸样品, 电导率为 3000 S/cm, 而拉伸样品的电导率达到 5000~6000 S/cm。但是 Zuzok 没有报道其优值。绝大多数样品的温差电功率在零度附近降至 0, S 随温度的增加呈次线形, 当掺杂水平最大时接近于线形。当用 9% I 进行掺杂时, S 随温度的变化变为  $T^{1/2}$  的函数, 对于大多数含有 22%~28% I 的重掺杂样品来说, 传导在本质上是金属性的, 并伴有大量的小电子-声子反应。

Chien 等<sup>[3]</sup>在 1985 年发现掺杂有  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L I 的 cis-聚乙炔具有很高的 Seebeck 系数, 为 11600  $\mu$ V/K, 电导率为 1 S/cm, 由这些数值得出的优值相当于 0.132。如果假定热导

率为 $10^{-3}$ , 优值要比BiTe高得多, 但是聚乙炔在空气中的不稳定性限制了它在实际制冷装置中的应用。

Pukacki等在1991年给出了Seeback系数与温度和电导率之间的依赖关系:

$$S = \frac{\pi^2 k}{3 e} kT \left[ \frac{d(\ln \sigma(E))}{dE} \right]_{E_F}$$

$\sigma(E)$ 是电导率,  $E$ 是电子能量, 其他的符号代表它们的一般意义。电子能量是电荷载流子移动的产物,  $\mu$ 是它们的密度,  $n$ 为电子电荷。假如移动性与电子能量无关的话, 对于正电荷载流子, 要应用另一个不同的关系式:

$$S = \frac{\pi^2 k}{3 |e|} kT \eta(E_F)$$

$\eta(E)$ 是每个电荷载流子的态密度。对于每个含有0.26个I原子的CH单元的非分段式聚乙炔,  $S=(k/|e|)(7.8 \times 10^{-4})T$ , 单位C原子及单位eV下的 $\eta(E_F)=0.25$ 。当变量跳跃模型应用到分段样品中时, 这些数值符合观察到的态密度。对于低掺杂的样品, 温差电功率较大, 且与温度无关。在这种情况下, 定域态中存在着少量的载流子跳跃浓度。

当动力学能量可以忽略, 带宽小于 $kT$ , 载流子为自旋的 $-1/2$ 时, 温差电功率由式(2)给出:

$$S = \frac{k}{|e|} \ln \frac{2-\rho}{\rho} \quad (2)$$

$\rho$ 为每个位点上载流子的数目。在这种情况下,  $S$ 随着掺杂水平的降低而增加, 数值通过由缺陷引起的结构无序得到加强。对于中度掺杂、分段结构的聚乙炔,  $S$ 随温度的变化满足下列的关系:

$$S(T)=AT+BT^{0.5} \quad (3)$$

不像金属材料传热主要靠电子那样, 聚合物传热主要靠声子(晶格振动)。对于各向同性介质, Piraux等在1991年给出了声子热导率的关系式:

$$K_g=1/3CVL$$

$K_g$ 是声子热导率,  $C$ 是定容比热,  $V$ 是介质中声音的时间 $\tau$ 有关:  $l=V\tau$ 。但是, 在导电聚合物中, 电荷载流子也会对热传导有所贡献, 其贡献可以用式(4)表示:

$$k = L_0 T \sigma \quad (4)$$

$L_0$ 为自由电子Lorenz数, 大小为 $2.45 \times 10^{-8} \text{v}^2/\text{k}^2$ ,  $\sigma$ 为电导率,  $T$ 是绝对温度。

聚乙炔传输电荷也靠正电荷载流子(孤立子), 但仅存在于少数的材料中, 比如聚乙炔和聚亚苯基。尽管对于聚乙炔做了大量的理论和实验工作, 但是由于它在空气中的不稳定性大大限制了它的用途。

## 1.2 多并苯

Ueno等在1989年研究了多并苯, 对于Na和Li掺杂的聚合物, 热解温度高于935 时, 可得到带有p-型和n-型行为的金属性传导片段。在650 下热处理的样品, Seeback系数为 $-125 \mu\text{V/K}$ , 电导率为 $10^{-9} \text{S/cm}$ ,  $S$ 的负号说明电子为电荷载流子。因为n-型材料的电导率和温度的关系不能用n-型填充带理论解释, 所以在低温下, 对于热处理的样品, n-型和

p-型载流子均参与电导。

## 1.3 聚苯胺

聚苯胺的电导主要靠极化子(游离基阳离子)和双极化子(双阳离子), 与大多数导电聚合物相比, 聚苯胺拥有高电导的区域, 但是它们被绝缘区域所分开。聚合物中, 链尾极子和双极子位点上类金属颗粒的存在能够说明它们的居里(Curie)旋转与温度之间的关系(Ginder, 1989), 这种旋转是定域的, 只有很少一部分是离域的。对于聚苯胺(带有相等数目的还原和氧化重复单元的聚苯胺)的质子化翠绿亚胺,  $S$ 为 $-10 \mu\text{V/K}$ , 电导率为 $0.5 \text{S/cm}$ 。当将聚苯胺从溶液中沉积到电极上, 由于沉积膜中H离子的存在, 聚苯胺就变为导电性的。Kuczkowski<sup>[4]</sup>在1988年报道了pH为9.6时电沉积聚苯胺的Seeback系数为 $+30 \mu\text{V/K}$ 。

Yoon等<sup>[5]</sup>在1993年研究了掺杂樟脑磺酸(PANI-CSA)的聚苯胺和同样掺杂PANI-CSA的聚苯胺与聚甲基-甲基丙烯酸酯(PMMA)的混合物。室温下,  $S$ 为 $10 \mu\text{V/K}$ , 电导率为 $280 \text{S/cm}$ 。温差电动势率随温度线形增长, 尤其在PANI被PMMA稀释到PANI-CSA的1%时。这个结果说明电荷传输发生在金属-绝缘体边界, 在导电区域之间沿着PANI-CSA相互关联的路径采用跳跃传输, 这主要是由于在费米能级附近存在未被占用的定域电子态。温较高度时, 在此能级上出现了一些电子, 同时在此能级之下出现了一些未被占领的电子位点(空穴)。从而得出PANI-CSA是一种能态定域的费米级材料, 但是它的结构接近于金属-绝缘体边界, 超出这个边界, 能态就变为离域的了。

Naoki Toshiba<sup>[6]</sup>研究了掺杂的导电性聚苯胺的温差电动势率。对于各种质子酸掺杂的聚苯胺膜, 温差电性能与膜的电导率 $\sigma$ 有关。由于聚苯胺膜的热导率 $\kappa$ 与电导率无关, 因此电导率越高, 优值越高。在所有的聚苯胺导电膜中, 以翠绿亚胺( $\sigma=188 \text{S/cm}$ )形式存在的( $\pm$ )-10-樟脑磺酸(CSA)-掺杂的聚苯胺在室温下的优值最高:  $ZT=1 \times 10^{-4}$ 。对于由电绝缘翠绿亚胺基体层和导电性 CSA-掺杂翠绿亚胺盐层组成的多层膜, 在300K 时显示出高于 CSA-掺杂的聚苯胺膜6倍的 $ZT$ 值, 在423K 时得到 $ZT$ 值最高, 为 $1.1 \times 10^{-2}$ , CSA-掺杂的聚苯胺膜的拉伸也同样可以使优值在沿拉伸方向上有所增加。

## 1.4 聚对苯撑和聚对苯撑乙炔

Ueno等在1986年考察了在Ar气氛中2800 热处理的对苯撑(PPP)薄膜。室温时, 未经电化学掺杂、电化学生长的PPP膜在空气中很稳定。600~1000 的热处理可引起电导率巨大增加, 同时有助于碳化, 这主要是因为600 以上时H/C比例迅速下降。在800 , 在小的碳化片段中可得到具有金属特性的电导率。2800 时, 电导率的数值从400 S/cm增至510 S/cm。电导率的增长伴随着空穴密度的增长以及正电荷载流子电导的增长。

温差电动势率的变化也进行了测定。在600 时, 温差电动势率约为 $+12 \mu\text{V/K}$ 。在1000 时降至 $3 \mu\text{V/K}$ , 而在2800 时又增至 $10 \mu\text{V/K}$ 。在2500 热处理时, 空穴(载流子)的数目有一个降低, 而晶体的数目有所增加, 同时载流子的迁移

也有所增加。这种数据满足三维变量跳跃模型,行为类似于非石墨化碳原子的行为。

Bredas<sup>[7]</sup>在1994年研究了PPP电特性的调控。通过在聚合物链中引入二甲氧基苯基基团,带隙值 $E_g$ 可以从2.5eV降至2.1eV。引入PANI也可以达到同样的效果。在Al电极上沉积也可作为一种在聚合物结构中引入电子的方法来降低带隙,在此法中,Al原子能与PPP聚合物骨架上的亚苯基中的C原子形成共价键,得到一个要比电子导体好的富电子结构。Na和Ca虽然不能与聚合物形成共价键,但是可以将他们看作掺杂剂来改变带隙。Bredas在1984年的研究显示,通过STO-3G计算,在对苯基中,Na与苯环结合,使电荷几乎全部转移至苯环,从而使带隙从0.1568降至0.0975eV。

为了与PPP相比较,Ueno和Yoshino<sup>[8,9]</sup>研究了经2900热处理的高度石墨化的聚对苯撑乙炔膜。由于载流子密度的增加以及随着H/C比例的降低而出现的碳化,它在600 时的电导率迅速增加。在1000~2000 之间,晶体开始生长,载流子密度降低。对于拉伸膜,在3000 的热处理温度下,电导率达到 $1.6 \times 10^4$ S/cm,这个值可以与高度热解石墨和苯-衍生石墨纤维的电导率的数值相比拟。在2900 的热处理温度下,未拉伸膜的电导率为8100S/cm。在2000 以上,存在一个三维石墨结构。当聚合物转变为高石墨化碳后,物质表现为金属传导。温差电动势率随着石墨成分变化而变化,在600 ,温差电动势率约为 $7\mu\text{V/K}$ ,在1000 时降至 $3\mu\text{V/K}$ ,但是当空穴数目降低时它又一次增加,在2000 时结晶率增大,同时 $S$ 增加到最大值 $7\mu\text{V/K}$ ,然后在2900 处理温度下, $S$ 降至 $-5\mu\text{V/K}$ 。温差电动势率的正负转换说明传导从靠空穴变化为靠电子。有趣的是,对于1000 热处理的拉伸薄膜,垂直于拉伸方向的温差电动势率要大于平行于拉伸方向上的温差电动势率,而且这种膜中含有导电性的、沿拉伸方向上高度有序的碳化金属性片段,电子传导率被碳化片段之间的载流子跳跃所限制。因此垂直方向和平行方向上的电导率差异是由这两个方向上载流子迁移率的差异而引起的。

### 1.5 聚吡咯

聚吡咯是一个比聚乙炔要稳定的化学物质,如果它在掺杂后能够得到高的Seeback系数,它将是一个温差电装置比较理想的候选材料。

Maddison等在1988年测定了由电化学制备、掺杂的聚吡咯的 $S$ 值。一般地,导电聚合物的温差电动势率与 $T^{0.5} \sim T^{1.0}$ 之间的温度有一个依赖关系。这暗示了存在一个类金属成分,以及对电动势率有贡献的变量跳跃。研究者们报道了温度范围为4~350K的聚吡咯的温差电动势率。在高温区域,可观察到电导率与变量跳跃下的温度之间的依赖关系。Seeback系数几乎与温度呈线形关系。 $S$ 在200K时约为 $+5\mu\text{V/K}$ ,室温时增至 $40\mu\text{V/K}$ 。与其它导电聚合物一样, $S$ 随电导率的增加而降低。

Bender等<sup>[10]</sup>在1987年测定了掺杂苯磺酸酯和高氯酸盐离子的聚吡咯的温差电动势率。对于掺杂苯磺酸酯的PPy,在室温下最高的温差电动势率为 $5\mu\text{V/K}$ ,而掺杂高氯酸盐离子的聚吡咯,未老化时样品的温差电动势率的数值为 $10\mu\text{V/K}$ 。80天后,苯磺酸酯掺杂样品的温差电动势率不再变化,但高氯酸盐离子掺杂的样品,其温差电动势率的数

值只有先前的1/2。

Roy等<sup>[11]</sup>在1991年研究了掺杂 $\text{BF}_4^-$ 、电化学制备的PPy,81.7 $\mu\text{m}$ 的膜的p型温差电动势率为 $34\mu\text{V/K}$ ,状态密度为 $3.09 \times 10^{30}$ 态 $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。

目前所涉及的PPy样品大多是电化学制备的,而化学过程最近才被用于合成可溶性PPy,这种聚合物溶液能在光滑的表面上浇注成膜。N.T.Kemp<sup>[12]</sup>报道和比较了大量不同PPy样品在低温下的温差电动势率和电导率。它们包括:化学制备的可溶性PPy膜,沉积在电极上的低导电性卷曲PPy膜,以及在不同温度和不同电流密度下制备的中、高电导率样品;带有不同掺杂剂的PPy气敏元件和沉积在非电导性PMMA的PPy膜的电导率数据。

化学合成的可溶性PPy的温差电动势率与金属扩散温差电动势率有着惊人的相似,都是随温度的增加而增加。同时与电化学合成的高电导PPy膜的温差电动势率比较接近,尽管它们在电导率上有所差别。这些样品的类金属行为与它们的电导率-温度之间的非金属依赖关系形成强烈的反差。对于这一明显的矛盾,一个可能的解释就是非均相传导,如同聚乙炔和聚苯胺那样。掺杂多种掺杂剂的卷曲PPy膜的温差电动势率金属性较差,并可用经验表达式 $S=e+bt$ 来描述。 $e$ 和 $b$ 都是给定样品的常数,正的和负的外推截距都可得到。

一般地,较低电导率的样品对温度的依赖较大。在室温附近,为了同聚乙炔和聚苯胺比较,所有的样品中我们均未发现电导率-温度关系与金属的电导率-温度关系存在交叉。不过,除了在温度非常低时出现的个别异常现象,高电导率的PPy-PF6样品表现出金属特性。这些异常主要表现在:在15K以下,具有最高电导率的样品在电导率上有一个上升,而对于其它较低电导率的样品却有一个下降。

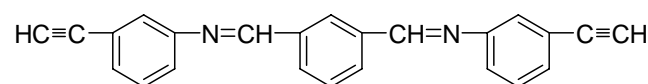
### 1.6 聚噻吩

Elsenbaumer等<sup>[13]</sup>在1986年对带有碘、亚硝酰基盐和六氟化铈的2,5-聚噻吩的烷基衍生物做了研究。当在5ml的二氯甲烷中将过量的I加入到聚(3-*n*-丁基噻吩)时,其电导率为 $2.9\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,六氟化铈盐的使用增加了它的稳定性。

Isotalo等<sup>[14]</sup>在1990年测定了聚噻吩的Seeback系数。当聚辛基噻吩和聚乙烯基醋酸乙烯酯共聚,用 $\text{FeCl}_2$ 作掺杂剂时,其Seeback系数为 $475\mu\text{V/K}$ ,电导率为 $10^5\text{S/cm}$ 。25keV $^-$ 离子加入后,温差电动势率为 $420\mu\text{V/K}$ ,电导率为 $1.4 \times 10^5\text{S/cm}$ 。

### 1.7 席夫碱

席夫碱的制备通过醛和胺的缩合,Ted Walton在1987和1989年<sup>[15]</sup>为了研究了高温下的聚合反应制备了下列单体:



研究发现,在Ar气中,700 热处理后,其电导率大约为100S/cm。Diberardino做了较深的研究,但是没有测定其Seeback系数。

### 1.8 TTF-TCNQ

Tetrathiafulvalinium-tetracyanoquinodimethanide(TTF-TCNQ)是第一个显示具有电导率的有机化合物,

1976 年 Cohen 等<sup>[16]</sup>首次披露了它的电学特性。1969 年 Rembaum 等<sup>[17]</sup>研究了带有几个聚合体的 TCNQ 联合体, 并报道了联合了 1, 2-(4-吡啶基)乙烷的 TCNQ 的 Seeback 系数为 1mV/K。但是电阻率高  $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ , 因此优值很小。

## 2 展望

导电高分子在多个学科和领域都有着广阔的应用前景。但是, 至今还未实现导电高分子的实用化。作为材料, 离实际应用仍有相当大的距离, 存在许多问题。今后导电高分子的研究方向将集中在以下几个方面:

(1) 解决导电高聚物的加工性和稳定性。现有的导电高分子聚合物多数不能同时满足高导电性、稳定性和易加工性。合成可溶性导电高聚物是实现可加工性和研究结构与性能的有效途径。

(2) 自掺杂或不掺杂导电高分子。掺杂剂不稳定或聚合物脱杂往往影响聚合物的导电性。因此, 合成自掺杂或不掺杂导电高分子可以解决聚合物稳定性问题。

(3) 提高导电率, 它将一直是该领域最有吸引力的基础研究课题之一。

(4) 在分子水平研究和应用导电高聚物。开发新的电子材料和相应的元件已引起各国科技工作者的重视。

如果技术上能很好地解决导电高分子的加工性并满足绿色化学的要求, 使其实现导电高分子实用化, 必将对传统电子材料带来一场新的技术革命。

### 参考文献

- 1 Park Y W, Yoon C O, Lee C H, et al. Synthetic Metals, 1989, 28: D27
- 2 Zuzok R, Kaiser A B, Pukachi W, et al. J Chem Phys, 1991, 95(2): 1270
- 3 Chien J C W, Warakomshi J M, et al. Macromolecules, 1985, 18: 2380
- 4 Kuczkowski A. Progr Colloid Polym Sci, 1988, 78: 126
- 5 Yoon C O, Reghu M, Moses D, et al. Phys Rev B, 1993, 48: 14080
- 6 Naoki Toshiba, Macromol. Symp, 2002, 186: 81
- 7 Bredas, Oral presentation at Polymeric Materials, Sciences and Engineering, American Chemical Society Meeting, San Diego, March, 1994
- 8 Uero H, Yoshino K. J Phys Soc Japan, 1986, 55(12): 4328
- 9 Uero H, Yoshino K. Phys Rev B, 1986, 34(10): 7158
- 10 Bender K, Gogu E, Hennig I, et al. Synthetic Metals, 1987, 18: 85
- 11 Roy R, Sen S R, Digar M, et al. J Phys Condens Matter, 1991, 3: 7849
- 12 Kemp N T, Kaiser A B, Liu C J, et al. J Polym Sci A: Polym Phys, 1999, 37: 953
- 13 Elsenbaumer kR L, Jen K Y, Oboodi R. Synthetic Metals, 1986, 15: 169
- 14 Isotalo H. Comment Phys Math, 1990, 108: 1
- 15 Walton T R. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 971
- 16 Cohen M J, Coleman L B, Garito A F, et al. Phys Rev B, 1976, 13(11): 5111
- 17 Rembaum A, Hermann A M, Stewart F E, et al. J Phys Chem, 1969, 73(3): 513