



同濟大學 1907-2017
Tongji University



同濟博士論叢
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

杜永 蔡克峰 著

导电聚合物-无机纳米结构复合热电材料的制备及其性能研究

Preparation and Thermoelectric Properties of Conducting
Polymer-inorganic Nanostructure Composite Materials



同濟大學出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

 同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

杜永 蔡克峰 著

导电聚合物-无机纳米结构复合热电 材料的制备及其性能研究

Preparation and Thermoelectric Properties of Conducting
Polymer-inorganic Nanostructure Composite Materials



 同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书主要围绕导电聚合物-无机纳米结构复合热电材料进行研究。首先,概述了导电高分子-无机纳米结构复合热电材料的研究进展及发展方向。然后特别研究了聚噻吩-Bi₂Te₃以及Bi₂Te₃-Bi₂Se₃复合块体材料、聚(3-己基噻吩)-无机纳米结构复合材料、聚苯胺-石墨烯薄片纳米复合材料、聚3,4-乙撑二氧噻吩-无机纳米结构复合材料的不同制备方法及其热电性能。其目的是探索合成适合作为导电聚合物-无机纳米结构复合热电材料的导电聚合物基体及无机纳米结构,优化制备工艺,期望最终能提高复合材料的热电性能。

本书可作为从事热电材料研究与应用的研发及工程技术人员参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

导电聚合物-无机纳米结构复合热电材料的制备及其性能研究 / 杜永,蔡克峰著. —上海: 同济大学出版社, 2017.8

(同济博士论丛 / 伍江总主编)

ISBN 978-7-5608-6864-6

I. ①导… II. ①杜… ②蔡… III. ①导电聚合物-纳米材料-复合材料-热电转换-功能材料-研究 IV.

①TB383 ②TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 073244 号

导电聚合物-无机纳米结构复合热电材料的制备及其性能研究

杜 永 蔡克峰 著

出品人 华春荣 责任编辑 胡晗欣 助理编辑 蔡梦茜

责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 14.25

字 数 285 000

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-6864-6

定 价 68.00 元

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关佶红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何晶晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城 莫天伟 夏四清 顾 明 顾祥林 钱梦騄
徐 政 徐 鉴 徐立鸿 徐亚伟 凌建明 高乃云
郭忠印 唐子来 闾耀保 黄一如 黄宏伟 黄茂松
戚正武 彭正龙 葛耀君 董德存 蒋昌俊 韩传峰
童小华 曾国荪 楼梦麟 路秉杰 蔡永洁 蔡克峰
薛 雷 霍佳震

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姗 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

前言

热电材料是一种通过固体中载流子(空穴或电子)的输运实现热能与电能之间直接转换的功能材料,应用前景广阔,被认为是未来非常有竞争力的能源替代介质。

传统的热电材料都是无机半导体材料,虽然它们展现出了相对较高的热电性能,但是,由于其原材料及加工设备昂贵,重金属污染以及加工工艺复杂等缺点影响了其大规模的应用。从20世纪90年代起,理论和实验方面都陆续证实了低维热电材料,如超晶格和纳米线,均具有高的热电性能。但是,至今为止,由于超晶格和纳米线难以大规模生产且成本较高,仍没有被大规模应用。因此,若想使热电器件实用化,必须开发高性能并且价格低廉的热电材料。

导电高分子聚合物,如聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTH)、聚3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)、聚乙炔(PA)、聚吡咯(PPY)、聚吡啶(PC)、聚对苯乙炔(PPV)等以及它们的衍生物具有热导率低、质轻、价廉、容易合成和加工成型等优点。

因此,若能通过适当的方法制备无机纳米结构-导电聚合物复合热电材料,将有可能发挥无机热电纳米结构和导电聚合物各自的优点,甚

至产生协同效应,从而提高复合材料的热电性能。基于此思路,本书主要围绕无机纳米结构-导电聚合物复合热电材料进行研究。

通过水热法制备 Bi_2Te_3 和 Bi_2Se_3 纳米粉体,研磨混合(按照名义组成 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$)后在 80 MPa 的压力和不同温度条件下真空热压成块体。热压后的样品具有层状结构,样品有少许氧化出现 Bi_2TeO_5 相。热压温度越高,晶粒越大,样品氧化得也越严重。与热压温度为 648 K 和 673 K 的样品相比,热压温度为 623 K 的样品热电性能最佳。

通过化学氧化法制备了 PTH 粉末,并将其和 Bi_2Te_3 纳米粉体研磨混合(50 : 50 wt)后在 80 MPa 的压力和不同温度条件下真空热压成块体。XRD 和 TGA 分析显示,当热压温度达到 473 K 时,PTH 开始分解,并产生“: S”和“· SH”自由基,它们和 Bi_2Te_3 反应生成 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 相。随着热压温度的升高,PTH 分解加剧,最终导致复合材料中 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ 相的含量增加。热压温度为 623 K 的样品在测试温度为 473 K 时获得最大功率因子为 $2.54 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。

首次采用一种简单的方法(原位聚合然后离心)成功制备了多壁碳纳米管/聚(3-己基噻吩)(MWCNT/P3HT)复合薄膜,并测试了其热电性能。P3HT/MWCNT 复合薄膜(5 wt% MWCNT)的电导率为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, Seebeck 系数为 $131.0 \mu\text{V/K}$ 。通过此方法制备导电聚合物/MWCNT 复合薄膜,不但能显著提高聚合物的电导率,同时能保持复合薄膜具有较高的 Seebeck 系数。

通过原位聚合方法成功制备了 MWCNT/P3HT 粉末,然后冷压成块体材料。所合成的 P3HT 以及 MWCNT/P3HT 复合粉末的光学带隙宽度均在 $(2.40 \pm 0.01) \text{ eV}$ 范围内。当 MWCNT 含量为 30 wt% 时,在 298~423 K 的测试温度范围内,复合材料的电导率随着温度的升高缓慢地从 0.13 S/cm 降到 0.11 S/cm , Seebeck 系数随着温度的升高缓

慢地从 $9.7 \mu\text{V}/\text{K}$ 增加到 $11.3 \mu\text{V}/\text{K}$ 。测试温度为 373 K 时,复合材料获得了最大的功率因子为 $1.56 \times 10^{-3} \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。

通过原位聚合成功制备了多层石墨烯薄片(GNs)/P3HT 复合粉末,然后冷压成块体材料。随着复合材料中 GNs 含量从 $10 \text{ wt}\%$ 增至 $40 \text{ wt}\%$,复合材料的电导率从 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 增加到 $1.362 \text{ S}/\text{cm}$,其 Seebeck 系数先增大后减小。当 GNs 的含量从 $10 \text{ wt}\%$ 增加到 $30 \text{ wt}\%$ 时,复合材料的功率因子从 $2.97 \times 10^{-4} \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 增加到 $0.16 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。复合材料电导率和 Seebeck 系数同时增大的原因是,随着复合材料中 GNs 含量增大,载流子迁移率迅速增大,而载流子浓度增加得相对缓慢。

通过机械化学法成功制备的 MWCNT/P3HT 复合粉末,然后冷压成块体材料。随着复合材料中 MWCNT 的含量从 $30 \text{ wt}\%$ 增加到 $80 \text{ wt}\%$,复合材料的电导率从 $1.34 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 增加到 $5.07 \text{ S}/\text{cm}$ 。随着复合材料中 MWCNT 的含量从 $30 \text{ wt}\%$ 增加到 $50 \text{ wt}\%$ 时,复合材料的 Seebeck 系数从 $9.48 \mu\text{V}/\text{K}$ 增加到 $31.24 \mu\text{V}/\text{K}$ 。继续增大复合材料中 MWCNT 的含量,复合材料的 Seebeck 系数逐渐降低。随着复合材料中 MWCNT 的含量从 $30 \text{ wt}\%$ 增加到 $80 \text{ wt}\%$,复合材料的功率因子显著增大[从 $1.20 \times 10^{-5} \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 增加到 $0.15 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]。

通过一种非常简单的方法——溶液混合法成功制备了 PANI/GNs 复合块体材料和复合薄膜。随着复合材料中 GNs 含量的增加,复合块体和复合薄膜的电导率和 Seebeck 系数均增加。当 PANI/GNs 复合块体材料中 GNs 的含量为 $50 \text{ wt}\%$ 时,获得了最大的功率因子 [$5.6 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]。这是第一次报道 PANI/GNs 复合材料的热电性能。这是一种制备成本相对较低,可以规模化生产并且可以推广到别的导电高分子聚合物-无机纳米结构复合材料的制备方法。同时,通过原位聚合

方法制备了 PANI/GNs 复合块体材料,复合块体材料的电导率和 Seebeck 系数均随着 GNs 含量的增大而增大,当 PANI/GNs 复合块体材料中 GNs 的含量为 40 wt% 时,获得了最大的功率因子 [$3.9 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]。

通过旋涂的方法制备了炭黑(CB)-PEDOT:PSS 复合薄膜,当 CB 含量从零增加到 11.16 wt% 时,复合薄膜的电导率先增大后减小,Seebeck 系数缓慢增加。当 CB 含量为 2.52 wt% 时,复合薄膜室温下具有最大的功率因子为 $0.96 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。由于本实验中所使用的原材料 PEDOT:PSS 以及 CB 均具有低的电导率,所以最终导致复合材料功率因子相对较低。

同时,通过旋涂的方法制备了 MWCNT-PEDOT:PSS(PH1000) 复合薄膜。当 MWCNT 含量从零增加到 30 wt% 时,复合薄膜的电导率逐渐下降(从 765.9 S/cm 降到 346.6 S/cm),Seebeck 系数略有增加(从 $10.2 \mu\text{V/K}$ 增加到 $11.1 \mu\text{V/K}$),功率因子呈现明显下降趋势[从 $7.99 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 降到 $4.28 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$]。

将水热合成的 Bi_2Te_3 纳米粉末进行剥离,然后使用浇注法和旋涂法分别制备了 Bi_2Te_3 -PEDOT:PSS 复合薄膜。当 Bi_2Te_3 含量为 4.1 wt% 时,通过浇注法制备的复合薄膜获得的最大功率因子为 $10.65 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。

最后,将 P 型商业产品 Bi_2Te_3 进行剥离,然后使用浇铸法和旋涂法分别制备了 Bi_2Te_3 -PEDOT:PSS 复合薄膜。当 Bi_2Te_3 含量为 4.1 wt% 时,通过浇铸法制备的复合薄膜获得的最大功率因子为 $32.26 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 热电转换技术基本原理	2
1.2.1 Seebeck 效应	2
1.2.2 Peltier 效应	3
1.2.3 Thomson 效应	4
1.2.4 热电效应之间的相互关系	5
1.3 热电器件转化效率和热电优值	5
1.3.1 Seebeck 系数	5
1.3.2 电导率	6
1.3.3 热导率	6
1.3.4 热电器件转化效率和热电优值	7



1.4	导电高分子-无机纳米结构复合热电材料研究进展	10
1.4.1	聚苯胺-无机纳米结构复合热电材料	11
1.4.2	聚噻吩-无机纳米结构复合热电材料	17
1.4.3	聚3,4-乙撑二氧噻吩-无机纳米结构复合热电材料	21
1.4.4	其他导电高分子-无机纳米结构复合热电材料	25
1.5	导电高分子-无机纳米结构复合热电材料的发展方向	45
第2章	聚噻吩- Bi_2Te_3 以及 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 复合块体材料及其热电性能	47
2.1	概述	47
2.2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 复合热电材料的制备及其热电性能	48
2.2.1	原材料	48
2.2.2	样品的制备	49
2.2.3	样品表征和性能测试方法	50
2.2.4	结构及形貌表征	54
2.2.5	热电性能	59
2.3	聚噻吩- Bi_2Te_3 复合热电材料的制备及其热电性能	64
2.3.1	原材料	64
2.3.2	样品的制备	65
2.3.3	样品表征和性能测试方法	65
2.3.4	结构及形貌表征	66
2.3.5	热电性能	72
2.4	本章小结	74

第 3 章 聚(3-己基噻吩)-无机纳米结构复合材料及其热电性能	76
3.1 概述	76
3.2 原位聚合法制备 P3HT-MWCNT 纳米复合薄膜及其热电性能	78
3.2.1 原材料	78
3.2.2 原位聚合法制备 P3HT-MWCNT 纳米复合薄膜	79
3.2.3 样品表征和性能测试方法	79
3.2.4 结构及形貌表征	80
3.2.5 热电性能	85
3.3 原位聚合法制备 P3HT-MWCNT 纳米复合块体材料及热电性能	87
3.3.1 原材料	87
3.3.2 原位聚合法制备 P3HT-MWCNT 纳米复合块体材料	87
3.3.3 样品表征和性能测试方法	88
3.3.4 结构及形貌表征	88
3.3.5 热电性能	95
3.4 原位聚合法制备 P3HT-GNs 纳米复合材料及其热电性能	98
3.4.1 原材料	98
3.4.2 原位聚合法制备 P3HT-GNs 纳米复合块体材料	98
3.4.3 样品表征和性能测试方法	99