

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

^{1,2,3}Пирязев А.А. *, ^{1,2,3}Анохин Д.В., ⁴Холзина В.О., ^{1,2}Гайкович М.В.,
¹Аккуратов А.В., ¹Кузнецов И.Е., ^{1,2,3}Иванов Д.А.

¹*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

³*Научно-технологический университет «Сириус»*

⁴*Московский политехнический университет*

*stunnn@gmail.com

*Приведены результаты исследования структуры новых проводящих полимеров, обладающих термоэлектрическими свойствами, и их корреляция с оптоэлектронными свойствами. Изучение фазового поведения проводили методами синхротронной рентгеновской дифракции в геометрии со скользящим пучком, используя специальную ячейку для проведения *in situ* измерений при различных температурах. Показана возможность управления текстурой тонких пленок путем подбора термической истории.*

Ключевые слова: термоэлектрические полимеры, циклическая вольтамперометрия, рассеяние рентгеновских лучей в геометрии со скользящим пучком, оптическая микроскопия, термогравиметрический анализ.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF NEW POLYMER MATERIALS FOR THERMOELECTRIC DEVICES

^{1,2,3}Piryazev A.A., ^{1,2,3}Anokhin D.V., ⁴Kholzineva V.O., ^{1,2}Gaikovich M.V.,
¹Akkuratov A.V., ¹Kuznetsov I.E., ^{1,2,3}Ivanov D.A.

¹*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS*

²*M.V. Lomonosov Moscow State University*

³*Sirius University of Science and Technology*

⁴*Moscow Polytechnic University*

*This article presents the results of a study of the structure of new conducting polymers with thermoelectric properties and their correlation with optoelectronic properties. The phase behavior was studied using synchrotron X-ray diffraction in a grazing beam geometry, using a special cell for *in situ* measurements at different temperatures. The possibility of controlling the texture of thin films of the obtained compounds by selecting the thermal history has been demonstrated.*

Keywords: thermoelectric polymers, cyclic voltammetry, X-ray scattering in grazing beam geometry, optical microscopy, thermogravimetric analysis.

Введение

Термоэлектрические генераторы – перспективные источники энергии: они не содержат движущихся частей, не потребляют жидкости или газы, могут использовать тепло, рассеивающееся в атмосфере [1]. В последние годы активно ведется поиск новых термоэлектрических материалов. Полимерные проводящие материалы имеют низкий эффект Зеебека относительно металлов и сплавов, но дешевле в производстве, легче по весу, наносятся на большинство поверхностей и позволяют настраивать функциональность, варьируя состав и условия приготовления пленок [2].

Термоэлектрические полимерные элементы перспективны для производства недорогих источников возобновляемой энергии большой площади. Компактные приборы высокой производительности при минимальных затратах материала можно создавать непрерывным нанесением полимеров тонкими пленками из раствора на гибкие подложки при обычных температурах. Гибридные устройства с повышенным эффектом Зеебека можно получить послойным нанесением полимерных и неорганических слоев, а также электродов и термопар.

Структура и термоэлектрические свойства таких систем зависят от условий приготовления образца. Неоптимальная морфология и структура межфазных границ большинства известных органических систем снижает подвижность носителей заряда по направлению температурного градиента. Кристаллическую структуру тонких пленок проводящих новых полимеров и корреляцию между текстурой и термической предысторией образцов изучали в реальном времени (*in situ*) рентгеновской дифракцией в геометрии со скользящим пучком (GIXD) на синхротроне, высокая интенсивность излучения которого позволяет сократить время экспозиции.

Материалы и методы

Описание синтеза экспериментальных образцов. Для получения сопряженных полимеров **P1** и **P2** синтезировали ключевые мономеры **M1** и **M2** на основе чередующихся звеньев бензотиадиазола и тиофена в форме дибромидов, а также производных бензодитиофена и тиазолтиазола **M3** и **M4** в форме дистаннанов (схема 1).

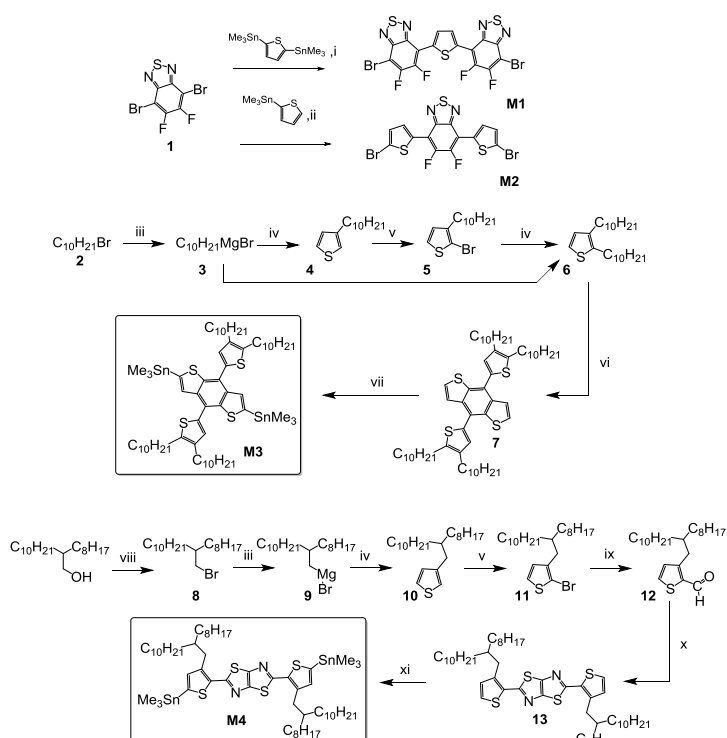


Схема 1. Синтез мономеров **M1-M4**. Условия i- 1) Pd(OAc)₂, PPh₃, толуол, 110 °С; ii – Pd(OAc)₂, PPh₃, толуол, 110 °С, 2) *N*-бромсукцинимид, 1,2-дихлоробензол; iii – Mg, ТГФ; iv- 3-бромтиофен, Ni(dppp)Cl₂, ТГФ ; v – *N*-бромсукцинимид, AcOH; vi- 1) BuLi, ТГФ, Me₃SnCl, -78 °С, 2) бензодитиофен-4,8-дион, SnCl₂, 10 % HCl; vii- *n*-BuLi, тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), ТГФ, Me₃SnCl, -78 °С; viii – PPh₃, Br₂; ix – BuLi, ТГФ, ДМФА, -78 °С; x – дитиоксамид, ДМФА, xi- *n*-BuLi, ТГФ, Me₃SnCl, -78 °С

Реакцией кросс-сочетания Стилле, взаимодействием избытка 5,6-дифтор-4,7-дибромбензотиадиазола с 2,5-бис(триметилстаннил)тиофеном, получали **M1**. Для синтеза **M2** вводили **1** в реакцию сочетания с триметил(2-тиенил)станнаном, затем бромировали образовавшийся 5,6-дифтор-4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотиадиазол *N*-бромсукцинимидом. Побочные продукты удаляли вакуумной сублимацией. Литированием **7** *n*-буллитием в присутствии тетраметилэтилендиамина с последующим добавлением триметилхлорстаннана синтезировали **M3**. Сначала из 1-бромдекана и магния в безводном тетрагидрофу-

ране получали децилмагнийбромид. Далее по реакции Кумадзу получали 3-децилтиофен **4**, который бромировали *N*-бромсукцинимидом в ледяной уксусной кислоте с образованием **5**. Из **5** и реактива Гриньяра получали 2,3-дидецилтиофен, литировали **6** *n*-бутиллитием, раствор полученного производного тиениллития добавляли к раствору в тетрагидрофуране бензодитиофен-4,8-диона. Предшественник **7** получали обработкой образовавшегося диола хлоридом олова (II) в 10 %-ном растворе соляной кислоты. Обработкой тиазолотиазола 2-октилдодеканол трифенилфосфином и молекулярным бромом получали алкилбромид **8**, в безводном тетрагидрофуране переводили его в реактив Гриньяра с участием активированного магния. Аналогично получали **11**, переводили через метиллирование *n*-бутиллитием в 3-(2-октилдодецил)-2-тиенилкарбальдегид **12**. Предшественник с тиазолотиазольным ядром получали конденсацией **12** и дитиооксиамида, который для образования **M4** литировали литиевым интермедиатом триметилхлорстаннаном (схема 2).

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ВЭЖХ и ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{13}C .

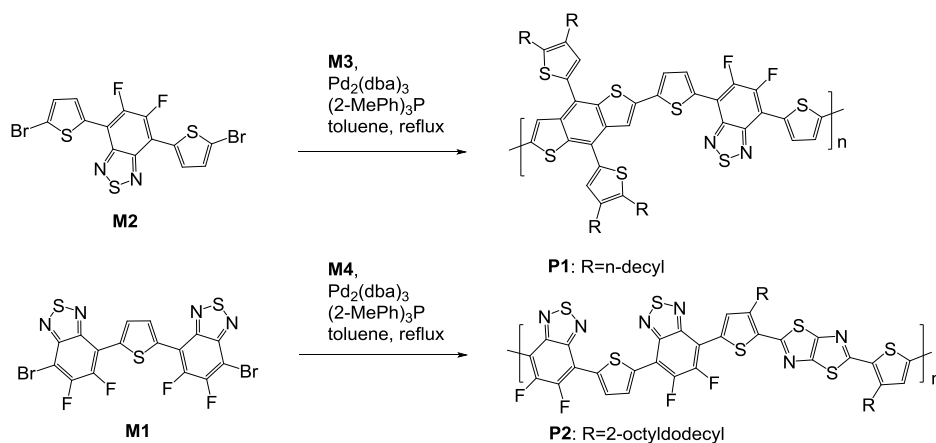


Схема 2. Схема синтеза сопряженных полимеров

Целевые полимеры **P1** и **P2** получали поликонденсацией Стилле. Молекулярно-весовые характеристики полимеров контролировали в ходе реакции с помощью ГПХ. При достижении средневесовых молекулярных масс (M_w) полимеров около 40 кДа, реакцию терминировали избытком триметил-2-тиенилстаннана, а затем бромбензолом.

Низкомолекулярные продукты отделяли в аппарате Сокслета экстракцией с различными растворителями: гептан, ацетон, хлороформ, хлорбензол. Средне-весовая масса **P1** около 80 кДа, **P2** около 50 кДа, ввиду меньшей растворимости. Полимеры растворяются при комнатной температуре только в хлорбензоле и 1,2-дихлорбензоле.

Рентгеновское рассеяние. Рентгеновские измерения проводили на линии ID10 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле (Франция), в геометрии со скользящим пучком (GIXD) с энергией фотонов 12,4 кэВ. Монохроматический рентгеновский луч коллимировали на образце 50×100 микрон. Двумерные дифрактограммы получали при помощи детектора Pilatus 300k (Dectris Ltd., Швейцария), на расстоянии около 15 см от образца, время экспозиции 1с. Межплоскостные расстояния и азимутальные положения пиков рассчитывали с использованием платформы IgoPro.

Приготовление тонких пленок. Тонкие пленки готовили из растворов концентрацией 20 мг/мл в хлороформе. Растворы перемешивали 2 ч магнитной мешалкой при 40 °С, затем 50 мкл образца на каплю наносили на очищенные кремниевые пластины 1,5×1,5 см методом spin-coating со скоростью 1000 об/мин.

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрию проводили на приборе TA Instruments TGA Q50 (США). Навеску массой 2,5 мг нагревали в платиновом тигле со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 90 °С в атмосфере азота.

Оптическая спектроскопия. Спектры поглощения пленок измеряли с помощью спектрофотометра СПЕКС ССП-705-1. Пленки готовили центрифугированием 20 мкл растворов **P1** и **P2** концентрацией 8 мг/мл на кварцевых подложках.

Циклическая вольтамперометрия. Циклические вольтамперограммы измеряли для пленок, нанесенных поливом из 1,2-дихлорбензола, на стеклоуглеродном электроде (рабочая площадь 5 мм, CH Instruments Inc.) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре. Электролит – 0,1 М раствор

Vu_4NBF_4 в ацетонитриле, внутренний стандарт – ферроцен, противэлектрод – платиновая проволока, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод Ag/AgCl (CH Instruments Inc.), потенциостат – ELINS P-20-X, скорость развертки 50 мВ/с.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Фазовое поведение образцов изучали при помощи ДСК Netzsch 214 Polyma. В алюминиевом тигле 2 мг образца нагревали от 20 °С до 300 °С, охлаждали до 20 °С, нагревали до 250 °С со скоростью 10 °С/мин в азоте.

Поляризационная оптическая микроскопия. Текстуру и структуру пленок образцов изучали при помощи микроскопа Carl Zeiss Axioscope A1 со скрещенными поляризаторами, объективами $\times 50$ и $\times 100$ в режиме «на отражение» и галогенной лампой.

Результаты и обсуждение

Сигналы в областях спектров поглощения пленок 350–500 и 500–750 нм характерны для π - π^* переходов и внутримолекулярного переноса заряда в макромолекулах соответственно [3]. Меньшая ширина запрещенной зоны для **P2** связана с более сильными электронодонорными свойствами звеньев тиофена, чем бензодитиофеновых, и дополнительными электроноакцепторными звеньями тиазолотиазола. Вибронное плечо длинноволновой полосы поглощения выражено ввиду интенсивных межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями [4]. Ширина запрещенной зоны определена по краю длинноволновых полос (λ_{edge}) в спектрах как $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{edge}$ [5]. Оптическая ширина запрещенной зоны полимеров отличается на незначительные 0,05 эВ.

Циклической вольтамперометрией оценили потенциал окисления сопряженных полимеров. Рассчитали энергию высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО): $E_{ВЗМО} = -e(E_{onset}^{ox} + 4,8)$, где e – элементарный заряд, 4,8 эВ – редокс-потенциал пары Fc^+/Fc в шкале Ферми и E_{onset}^{ox} – потенциал начала окисления пленок полимеров (рис. 1b, табл. 1) [6].

Таблица 1

Молекулярно-весовые, оптоэлектронные и термические свойства полученных полимеров

	M_w , г/моль	M_w/M_n	T_d , °С	λ_{max} , нм	E_g , эВ	E_{onset}^{ox} , В отн. Fc^+/Fc	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
P1	80000	1,4	н/д	586	1,70	0,57	-5,37	-3,67
P2	50000	1,6	392	595	1,75	0,81	-5,61	-3,86

Энергии низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) полимеров рассчитаны как $E_{НСМО} = E_g + E_{ВЗМО}$ (эВ). Значения энергии ВЗМО сопряженных полимеров **P1** и **P2** составляют -5,37 эВ и -5,61 эВ.

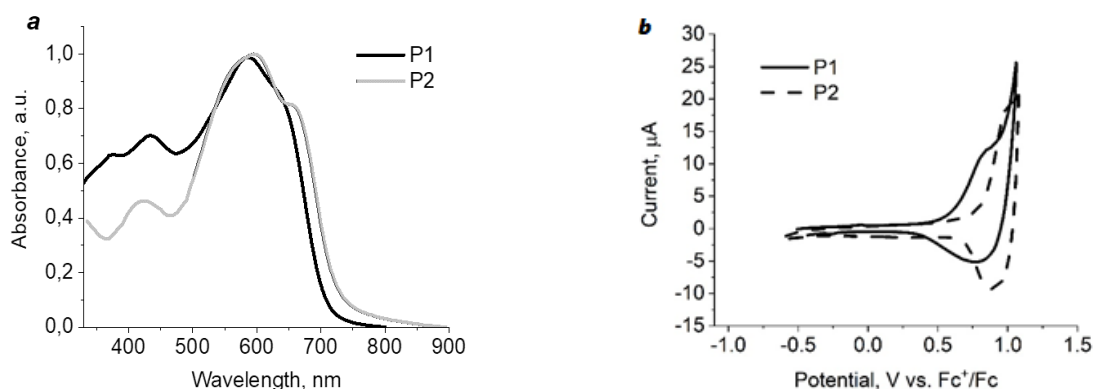


Рис. 1. Спектры поглощения пленок (a) и циклические вольтамперограммы (b) полимеров **P1** и **P2**

Более высокую энергию уровня ВЗМО **P1** можно связать с чередованием подряд трех донорных звеньев тиофен-бензодитиофен-тиофен. Регулярность чередования донорных (тиофен) и акцепторных (бензотиадиазол и тиазолотиазол) блоков **P2** повышает его сродство к электрону и потенциал ионизации. Следовательно, полученные полимеры – перспективные органические полупроводниковые материалы для устройств органической электроники и термоэлектрических устройств.

Термостабильность изучали методом ТГА (рис. 2), фазовые переходы определяли методом ДСК. Масса образцов резко снижается с 300 °С.

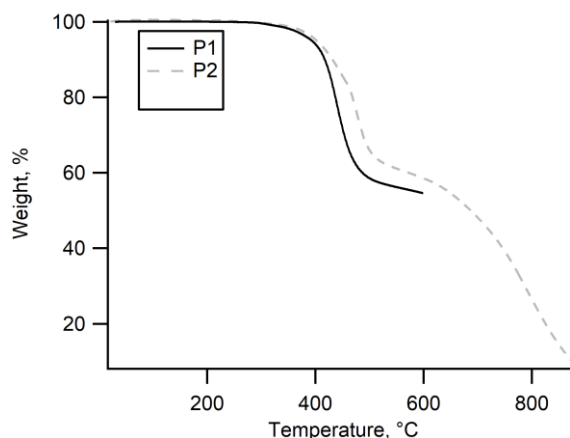


Рис. 2. Кривые ТГА образцов **P1** и **P2**

Оптическая текстура (рис. 3) **P2** не выражена, фазовые переходы не обнаружены. Текстура **P1** характерна для жидких кристаллов, переход из ЖК состояния в изотропное при температуре около 160 °С.

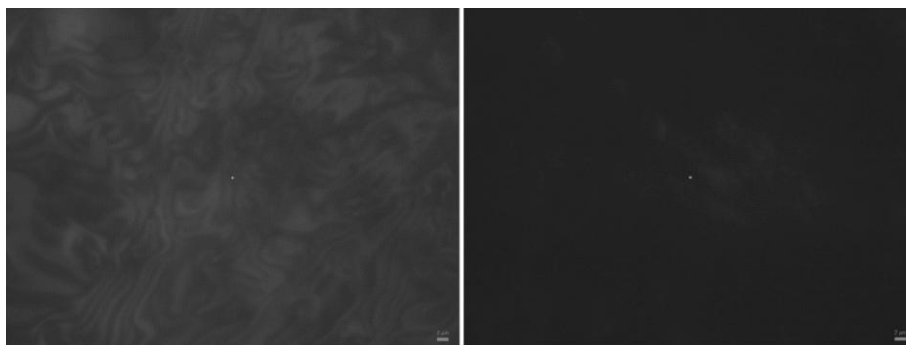


Рис. 3. Микрофотографии образцов **P1** (слева) и **P2** (справа)

Для сочетания метода GIXD и изменения температуры, влажности и влияния паров растворителя создали измерительную ячейку (рис. 4), совместимую с линией ID10 Европейского центра синхротронного излучения в Гренобле (Франция). Управление контроллером Linkam.

Интенсивный меридиональный пик на 20,1 Å образца **P1** соответствует слоевой ламеллярной жидкокристаллической упаковке параллельно поверхности пленки (рис. 5). Появление нескольких порядков этого пика при отжиге связано с улучшением ламеллярной морфологии. Отсутствие интенсивного пика π - π стэкинга указывает на слабую упаковку молекул в слое. На дифрактограммах пленки **P2** один порядок меридионального ламеллярного пика, даже после отжига при 180 °С (рис. 6). Экваториальный пик на 3,6 Å указывает на регулярную упаковку сопряженных фрагментов и боковых цепей вдоль слоя, что должно обеспечивать эффективный транспорт носителей заряда вдоль пленки.

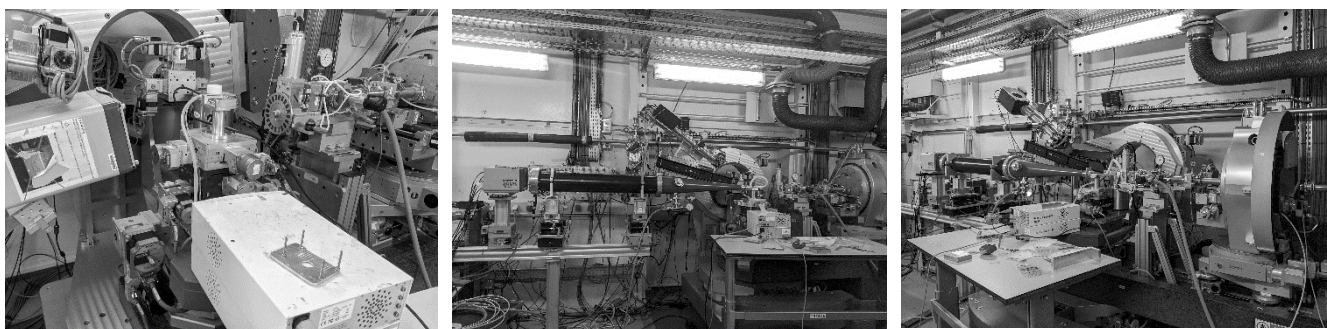


Рис. 4. Фотографии разработанной ячейки и общий вид экспериментальной установки для проведения изучения структуры in-situ

Отжиг улучшает текстуру пленки **P1**. Чувствительность **P1** к нагреву может быть связана с жидкокристаллической природой с большей подвижностью молекул, чем у регулярного трехмерного кристалла.

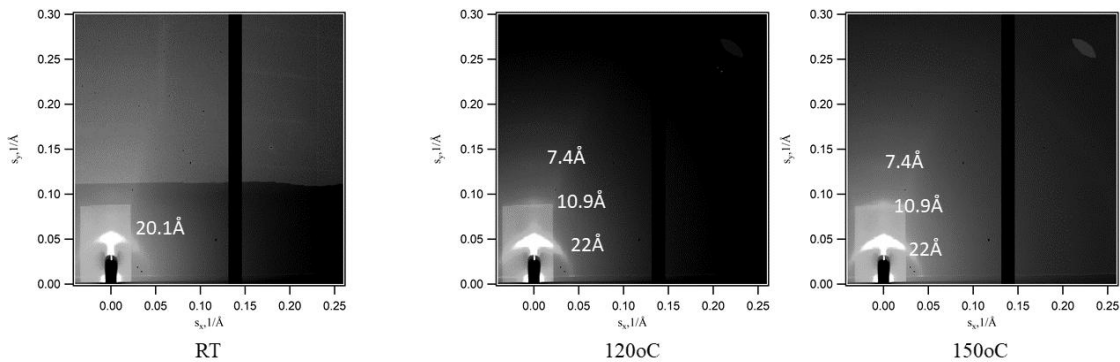


Рис. 5. Двумерные дифрактограммы **P1**, полученные при 24 °С (слева), 120 °С (в центре) и 150 °С (справа)

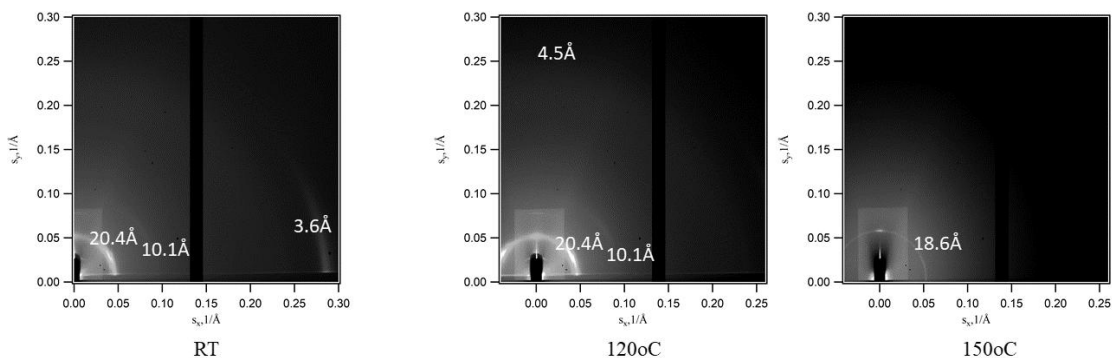


Рис. 6. Двумерные дифрактограммы **P2**, полученные при 24 °С (слева), 120 °С (в центре) и 150 °С (справа)

Заключение

Исследованы термостабильность и фазовое поведение новых термоэлектрических полимеров на основе чередующихся звеньев бензодитиофена, 2,7-карбазола и бензотиадиазола (**P1**) и тиазолтиазола, битиофена и бензотиадиазола (**P2**) в объеме и тонких пленках. Показано, что исследуемые полимеры формируют упорядоченные жидкокристаллические текстуры. Подобраны оптимальные температуры отжига. Рентгеноструктурные данные показывают, что ориентация сопряженных фрагментов основной цепи нормальна по отношению к подложке (edge-on). Это обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда вдоль пленки, и позволит в дальнейшем изготавливать термоэлектрические устройства с градиентом температуры на разных концах подложки. Жидкокристаллическая природа тонких пленок позволяет увеличить размеры упорядоченных доменов в плоскости пленки при высокотемпературном отжиге и улучшить эффект Зеебека в термоэлектрических устройствах за счет снижения числа межфазных границ в активном слое.

Авторы благодарят руководителя линии ID10 Олега Коновалова за помощь в проведении синхротронных измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке ФИЦ ПХФ и МХ РАН, проект номер FFSG-2024-0017 (синтез образцов), а также при поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект №075-15-2021-1353 (измерение свойств).

Библиография

1. Zhang Q., Sun Y., Xu W., Zhu D. Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently // *Advanced Materials*. 2014. V. 26, N 40. P. 6829–6851.
2. Bubnova O., Khan Z.U., Malti A., Braun S., Fahlman M., Berggren M., Crispin X. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Nature Materials*. 2011. V. 10, N 6. P. 429–433.

3. Kim J., Baek Park J., Lee W., Kim J.H., Hwang D., Kang I. High-performance fluorine-containing BDT-based copolymer for organic solar cells with a high open circuit voltage // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2017. V. 55, N 15. P. 2506–2512.
4. Wang K., Guo B., Su W., Guo X., Zhang M., Li Y. Synthesis and photovoltaic properties of a 2D-conjugated copolymer based on benzodithiophene with alkylthio-selenophene side chain // *RSC Advances*. 2016. V. 6, N 17. P. 14229–14235.
5. Liu H., Li Y., Dai K., Zheng G., Liu C., Shen C., Yan X., Guo J., Guo Z. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2016. V. 4, N 1. P. 157–166.
6. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications // *Advanced Materials*. 2011. V. 23, N 20. P. 2367–2371.