

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 538.93+537.32

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2021 г. Ю. В. Иванов¹, О. Н. Урюпин^{1,*}, А. А. Шабалдин¹

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: O.Uryupin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 26.11.2020 г.

Принята к публикации 23.12.2020 г.

Измерены температурные зависимости коэффициента Зеебека и электрического контактанса нанокompозита, состоящего из поливинилиденфторида, многослойных углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон. Показано, что термоэлектрические свойства композита сильно отличаются от свойств исходного углеродного наполнителя. В частности, коэффициент Зеебека нанокompозита при комнатной температуре почти в 2 раза превышает термоэдс углеродного наполнителя.

DOI: 10.1134/S1992722321030092

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно исследуются термоэлектрические (ТЭ) материалы для источников питания различных электронных устройств. Высокая ТЭ-эффективность далеко не всегда является определяющим требованием, предъявляемым к этим материалам. При создании реальных преобразователей энергии большое значение имеют дешевизна, экологичность и механическая прочность материала. Особое внимание уделяется созданию гибких ТЭ-материалов для носимой электроники [1]. Именно такими свойствами обладают композитные материалы на основе полимеров и углеродных нанотрубок (УНТ) [2–4]. УНТ имеют большую электропроводность, а значения коэффициента Зеебека у них в некоторых случаях сравнимы с термоэдс типичных ТЭ-материалов [5]. Однако высокая теплопроводность УНТ существенно ограничивает их применение в ТЭ-устройствах. Полимеры имеют очень низкую теплопроводность, но электропроводность и термоэдс у них малы. Композиты на основе этих двух материалов демонстрируют достоинства обоих компонентов. Поэтому исследования указанных композитов в настоящее время активно развиваются и представляют практический интерес [2–4, 6–16].

Электронный транспорт в композитах на основе нанотрубок в значительной степени определяется квантовыми процессами, в частности туннелированием носителей заряда через потенциальные барьеры, образованные прослойками полимера. Поэтому транспортные свойства таких нанокompозитов не могут быть описаны в при-

ближении эффективной среды [17]. В некоторых случаях термоэдс композита оказывается больше термоэдс полимера и наполнителя [9]. Эта особенность нанокompозита может значительно увеличить его ТЭ-эффективность по сравнению с эффективностями исходных материалов.

В данной работе для изготовления композита использовался поливинилиденфторид (фторопласт Ф-2М), а наполнитель состоял из смеси многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и углеродных нановолокон (УНВ). Поливинилиденфторид (ПВДФ) является изолятором, поэтому ТЭ-эффективность материалов на его основе может оказаться меньше, чем у структур на основе проводящих полимеров [4]. Однако в исследованном нанокompозите ПВДФ/МУНТ–УНВ должны наиболее отчетливо проявляться эффекты, приводящие к увеличению термоэдс материала. Измерения электрического контактанса и коэффициента Зеебека изготовленных образцов подтвердили это предположение.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления пленок нанокompозита использовали полимер ПВДФ, растворитель N,N-диметилформамид и углеродный наполнитель. Углеродный наполнитель представлял собой равномерный по дисперсности порошок с содержанием углерода не менее 98% (рис. 1а). Он состоял из многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон. На рис. 1б хорошо различимы крупные протяженные УНВ и отдельные МУНТ, входящие в состав наполнителя. МУНТ имеют диаметр

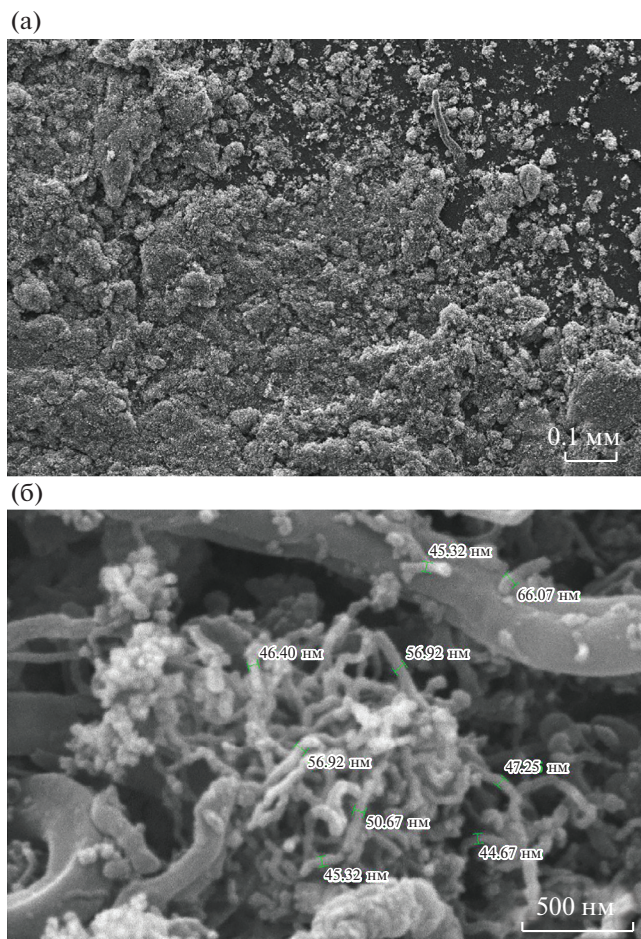


Рис. 1. СЭМ-изображения углеродного наполнителя при увеличении $\times 100$ (а) и $\times 45000$ (б). Указаны размеры некоторых углеродных нанотрубок.

около 50 нм и длину ~ 500 нм. Диаметры УНВ варьируются от 0.25 до 1 мкм, а их длина достигает нескольких микрометров. Используемый наполнитель имел насыпную плотность 0.24 г/см^3 и удельную поверхность $150 \text{ м}^2/\text{г}$.

Процесс изготовления пленок композита начинали с растворения ПВДФ в N,N-диметилформамиде с последующей ультразвуковой обработкой раствора. Затем раствор полимера смешивали с углеродным наполнителем и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин. Полученную смесь наносили на стеклянную подложку и помещали в термощкаф для испарения растворителя. Сушка компаунда длилась не менее 2 ч при температуре 80°C . Этого времени достаточно для удаления растворителя. После сушки пленку композита ПВДФ/МУНТ–УНВ снимали с подложки.

При увеличении концентрации УНТ электропроводность композита увеличивается, а термоэдс уменьшается [12, 18]. В [18] исследован ком-

позит, состоящий из МУНТ в пористом ПВДФ, и показано, что при комнатной температуре ТЭ-эффективность материала максимальна при концентрации нанотрубок 15 мас. %. В [12] продемонстрировано, что композит на основе однослойных углеродных нанотрубок и ПВДФ имеет максимальный фактор мощности при концентрации нанотрубок 5%. В настоящей работе был изготовлен и исследован нанокompозит с концентрацией УНТ 5%.

Измерения электрического контактанса и коэффициента Зеебека исходного углеродного наполнителя и пленок композита ПВДФ/МУНТ–УНВ были выполнены в интервале температур 80–400 К на оригинальной установке, предназначенной для измерения ТЭ-свойств ультратонких образцов полупроводниковых материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Транспортные свойства УНТ зависят от их кристаллической структуры, условий обработки и хранения. Даже допирование атмосферным кислородом может изменить знак коэффициента Зеебека [19, 20]. Поэтому для выяснения влияния полимера на электронные транспортные свойства углеродного наполнителя были измерены термоэдс и электрический контактанс как исходного наполнителя, так и изготовленного на его основе композита ПВДФ/МУНТ–УНВ.

Температурные зависимости электрического контактанса G и коэффициента Зеебека S углеродного наполнителя показаны на рис. 2. Подобные зависимости характерны для МУНТ [20–25]. Конечное остаточное сопротивление (при $T \rightarrow 0$) и близкая к линейной температурная зависимость термоэдс указывают на металлический характер проводимости. Небольшой рост контактанса при увеличении температуры объясняют термически активированными прыжками и флуктуационно-индуцированным туннелированием носителей заряда между внешними слоями МУНТ [21–23]. Обращает на себя внимание изменение знака коэффициента Зеебека при температуре ~ 100 К. Похожая температурная зависимость термоэдс упорядоченного массива МУНТ описана в [24]. Кроме смены знака коэффициента Зеебека для этой зависимости характерно наличие минимума при температуре около 40 К. Подобный экстремум наблюдается на температурной зависимости термоэдс графита [26, 27]. В указанных работах эти особенности коэффициента Зеебека углеродных материалов объясняются фоновым увлечением носителей заряда. Отметим, что при такой интерпретации остается открытым вопрос, почему термоэдс фонового увлечения в УНТ имеет знак, противоположный знаку диффузионной термоэдс при $T > 100$ К. Возможно, этот эффект возникает из-за отрица-

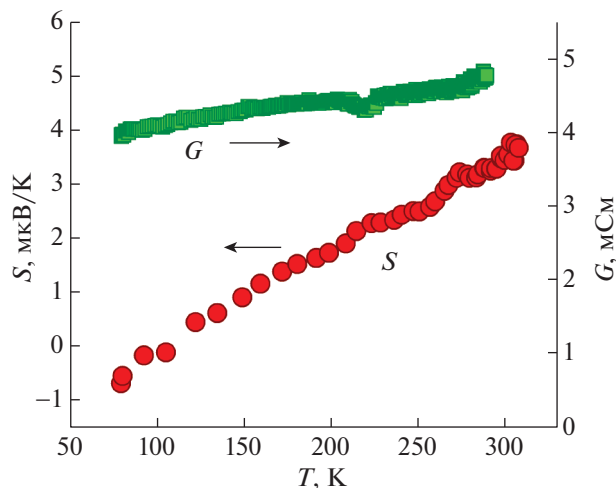


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека и электрического контактанса исходного углеродного наполнителя.

тельного вклада в коэффициент Зеебека внутренних неокисленных слоев МУНТ [25].

В композите ПВДФ/МУНТ–УНВ нанотрубки разделены потенциальными барьерами, образованными молекулами полимера. Поэтому туннелирование носителей заряда через эти барьеры должно определять электронные транспортные свойства материала. Зависимость контактанса композита от температуры представлена на рис. 3. В интервале 80–230 К эта зависимость хорошо описывается моделью флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда [28]. Из-за малых размеров УНТ электрические емкости туннельных переходов очень малы. Поэтому даже небольшие тепловые флуктуации заряда вызывают значительные изменения формы барьера и перепада напряжения на нем. Все это приводит к увеличению коэффициента прохождения электронов через барьер и росту электропроводности композита. В рамках модели флуктуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда температурная зависимость контактанса нанокompозита описывается выражением [28]:

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T_0 + T}\right), \quad (1)$$

где T_0 – температура, ниже которой преобладает обычное туннелирование электронов через барьер, не зависящее от температуры, T_1 – температура, выше которой термически активированные прыжки носителей являются доминирующим механизмом проводимости. Из приведенного выражения следует, что обратный логарифм отношения G/G_0 должен быть линейной функцией температуры. Эта зависимость изображена на

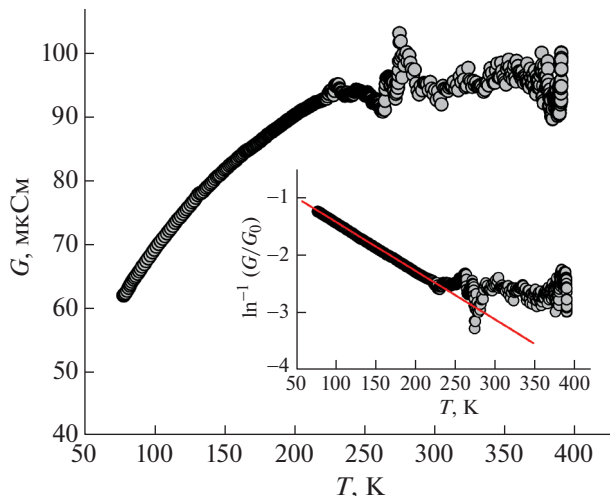


Рис. 3. Температурная зависимость электрического контактанса нанокompозита ПВДФ/МУНТ–УНВ. На вставке – экспериментальная зависимость $\ln^{-1}(G/G_0)$ от температуры ($G_0 = 140$ мкСм) и аппроксимирующая функция (1) (сплошная линия).

вставке к рис. 3. Видно, что в интервале 80–230 К экспериментальные данные очень хорошо аппроксимируются линейной зависимостью с параметрами $T_0 \approx 63$, $T_1 \approx 117$ К.

При температурах, превышающих 230 К, на рис. 3 наблюдается значительный разброс экспериментальных точек, который, по-видимому, связан с перколяционной природой проводимости в полученных образцах. Концентрация МУНТ и волокон в исследованном композите (5%) близка к порогу протекания [29]. Поэтому разрушение даже одного туннельного контакта, вызванное термическими деформациями, может привести к существенному изменению контактанса всего образца. Увеличение концентрации УНТ может повысить стабильность транспортных свойств нанокompозита.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека композита ПВДФ/МУНТ–УНВ представлена на рис. 4. Ее отличительной особенностью является почти двукратное увеличение термоэдс вблизи комнатной температуры по сравнению со значением этого параметра у исходного углеродного наполнителя (рис. 2). Подобное значительное увеличение термоэдс наблюдалось и в других композитах [9, 30]. Этот эффект невозможно объяснить в рамках классической теории, использующей приближение эффективной среды [17], согласно которой коэффициент Зеебека композита не может превышать значения соответствующих коэффициентов компонента. Из-за низкой теплопроводности полимера по сравнению с теплопроводностью УНТ и УНВ на туннельных переходах возникают значительные перепады температуры. Поэтому туннельные пере-

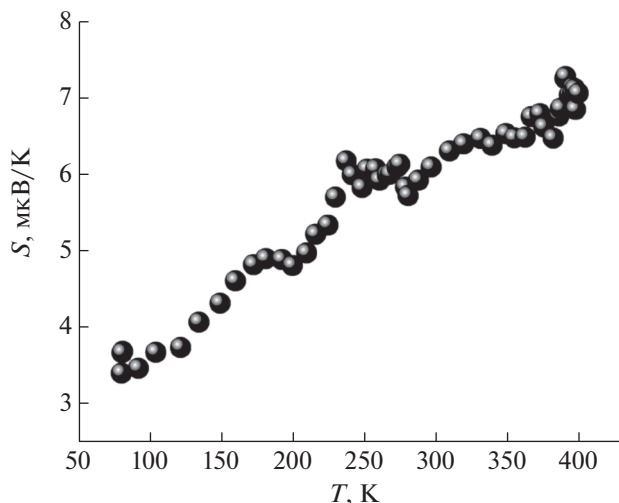


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента Зеебека нанокompозита ПВДФ/МУНТ–УНВ.

ходы между УНТ не только определяют электропроводность композита, но и существенно влияют на его термоэдс. Более того, потенциальные барьеры между УНТ обеспечивают энергетическую фильтрацию носителей заряда, увеличивающую коэффициент Зеебека композита [14, 31, 32].

Отметим, что на величину коэффициента Зеебека влияет концентрация носителей заряда в МУНТ, которая, в принципе, может измениться в процессе изготовления нанокompозита. Однако в данном случае значительное изменение концентрации носителей маловероятно, так как функционализация исходных УНТ не проводилась, а полимер ПВДФ не содержит функциональных групп, образующих ковалентные связи с нанотрубками [33].

Из-за малых значений коэффициента Зеебека исследованный материал, по-видимому, не может служить основой для создания ТЭ-преобразователей. Однако имеющиеся в литературе данные о термоэдс и ТЭ-эффективности композита ПВДФ/МУНТ неоднозначны. В [18] сообщается о создании пористого композита указанного состава с аномально высокими значениями коэффициента Зеебека ~ 300 мкВ/К, но, насколько известно, эти результаты пока никому не удалось повторить. Значения термоэдс при комнатной температуре, приведенные в [34–36], сопоставимы с данными настоящей работы. ТЭ-эффективность и термоэдс композита можно увеличить за счет использования проводящих полимеров и однослойных УНТ [2, 4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термоэлектрические свойства нанокompозита на основе поливинилиденфторида и углеродного наполнителя, состоящего из многослойных углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон, существенно отличаются от свойств исходных компонентов. Благодаря использованию непроводящего полимера показано, что возникающие между УНТ туннельные переходы в значительной степени изменяют температурные зависимости электрического контактного и коэффициента Зеебека композита по сравнению с температурными зависимостями соответствующих параметров исходного наполнителя. Теория флукуационно-индуцированного туннелирования носителей заряда хорошо описывает температурную зависимость контактного исследованного материала. Термоэдс нанокompозита вблизи комнатной температуры почти в 2 раза превышает термоэдс наполнителя. Столь значительное увеличение термоэдс скорее всего связано с селективным рассеянием носителей заряда на потенциальных барьерах, возникающих между нанотрубками и нановолокнами.

Авторы выражают благодарность Е.В. Саклаковой за изготовление пленок нанокompозита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nozariasbmarz A., Collins H., Dsouza K. et al. // Appl. Energy. 2020. V. 258. P. 114069. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114069>*
2. *Gao C., Chen G. // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 124. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.01.014>*
3. *Chen G., Xu W., Zhu D. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 4350. <https://doi.org/10.1039/C6TC05488A>*
4. *Blackburn J.L., Ferguson A.J., Cho C., Grunlan J.C. // Adv. Mater. 2018. V. 30. P. 1870072. <https://doi.org/10.1002/adma.201870072>*
5. *Nakai Y., Honda K., Yanagi K. et al. // Appl. Phys. Express. 2014. V. 7. P. 025103. <https://doi.org/10.7567/APEX.7.025103>*
6. *Kymakis E., Amaratunga G.A.J. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 084302. <https://doi.org/10.1063/1.2189931>*
7. *Yu C., Kim Y.S., Kim D., Grunlan J.C. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4428. <https://doi.org/10.1021/nl802345s>*
8. *Yao Q., Chen L., Zhang W. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2445. <https://doi.org/10.1021/nn1002562>*
9. *Meng C., Liu C., Fan S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 535. <https://doi.org/10.1002/adma.200902221>*
10. *Kim D., Kim Y., Choi K. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 513. <https://doi.org/10.1021/nn9013577>*

11. Yu C., Choi K., Yin L., Grunlan J.C. // ACS Nano. 2011. V. 5. P. 7885.
<https://doi.org/10.1021/nn202868a>
12. Hewitt C.A., Kaiser A.B., Roth S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 183110.
<https://doi.org/10.1063/1.3580761>
13. Yusupov K., Zakhidov A., You S. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 741. P. 392.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.010>
14. Li D., Luo C., Chen Y. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. P. 2427.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00334>
15. Chung S.-H., Kim D.H., Kim H. et al. // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. P. 100867.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100867>
16. Bharti M., Singh A., Singh B.P. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 449. P. 227493.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227493>
17. Bergman D.J., Levy O. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 6821.
<https://doi.org/10.1063/1.349830>
18. Du F.-P., Qiao X., Wu Y.-G. et al. // Polymers. 2018. V. 10. P. 797.
<https://doi.org/10.3390/polym10070797>
19. Collins P.G., Bradley K., Ishigami M., Zettl A. // Science. 2000. V. 287. P. 1801.
<https://doi.org/10.1126/science.287.5459.1801>
20. Sadanadan B., Savage T., Bhattacharya S. et al. // J. Nanosci. Nanotech. 2003. V. 3. P. 99.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2003.186>
21. Bourlon B., Miko C., Forró L. et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 176806.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.176806>
22. Skákalová V., Kaiser A.B., Woo Y.-S., Roth S. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 085403.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085403>
23. Li Z., Kandel H.R., Dervishi E. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 053115.
<https://doi.org/10.1063/1.2767215>
24. Yang K., He J., Su Z. et al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 756.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.022>
25. Hewitt C.A., Kaiser A.B., Craps M. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. P. 083701.
<https://doi.org/10.1063/1.4819104>
26. Takezawa T., Tsuzuku T., Ono A., Hishiyama Y. // Philos. Mag. 1969. V. 19. P. 623.
<https://doi.org/10.1080/14786436908216318>
27. Sugihara K., Ohshima H., Kawamura K., Tsuzuku T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1977. V. 43. P. 1664.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.43.1664>
28. Sheng P. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 2180.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.2180>
29. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потанкин Б.В., Кенни Х.М. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. С. 225.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201503a.0225>
30. Krause B., Bezugly V., Khavrus V. et al. // Energies. 2020. V. 13. P. 394.
<https://doi.org/10.3390/en13020394>
31. Faleev S.V., Léonard F. // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 214304.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.214304>
32. He M., Ge J., Lin Z. et al. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 8351.
<https://doi.org/10.1039/C2EE21803H>
33. Chang C.-M., Liu Y.-L. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1289.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.002>
34. Hewitt C.A., Kaiser A.B., Roth S. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 1307.
<https://doi.org/10.1021/nl203806q>
35. Sun Y.-C., Terakita D., Tseng A.C., Naguib H.E. // Smart Mater. Struct. 2015. V. 24. P. 085034.
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/8/085034>
36. Aghelinejad M., Leung S.N. // Composites B. 2018. V. 145. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.030>