

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

Юсупов Хабиб Умаралиевич

Термоэлектрические эффекты в полимерматричных композитах

01.04.10 – Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научные руководители	Ховайло Владимир Васильевич Доктор физико-математических наук, профессор кафедры функциональных систем и высокотемпературных материалов института ИНМиН в НИТУ «МИСиС» Вомиеро Альберто Профессор факультета инженерных наук и математики Технологического университета Лулео (Швеция)
Официальные оппоненты	Иванов Олег Николаевич Доктор физико-математических наук, профессор кафедры материаловедения и нанотехнологий НИУ "БелГУ" Кульбачинский Владимир Анатольевич Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики низких температур и сверхпроводимости МГУ Глуховской Евгений Геннадьевич Кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией плёночных наноструктурированных материалов образовательно-научного института наноструктур и биосистем СГУ

Защита диссертации состоится «20» _____ декабря 2018 г. В 17:45 часов на заседании диссертационного совета МГУ.01.18 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

Email: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru>

Автореферат разослан « » 2018 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.01.18

Т.Б. Шапаева

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Нехватка энергии является одной из самых масштабных проблем нашей эпохи. В связи с этим, исследования ведутся не только по нахождению альтернативных источников энергии, но и по улучшению процессов использования уже доступных ресурсов. Перспективным направлением в этой области являются термоэлектрические (ТЭ) системы, позволяющие осуществлять прямое преобразование тепловой энергии в электрическую, что приводит к более эффективному и повторному использованию энергии в целом. Термоэлектрическая добротность материала выражается безразмерной величиной $ZT = \sigma * S^2 / \lambda T$, где σ – электропроводность, S – коэффициент термо-ЭДС (коэффициент Зеебека), λ – теплопроводность, T – абсолютная температура [2]. Среди ТЭ систем наибольших успехов удалось добиться при исследовании неорганических полупроводниковых материалов. Однако, несмотря на высокие значения электропроводности и термо-ЭДС, подобные материалы также обладают рядом недостатков, таких, как дороговизна и токсичность исходных химических элементов, трудности с получением гомогенных систем с изотропными свойствами и др. [1]. Кроме этого, большинство подобных систем обладают наилучшими термоэлектрическими характеристиками при высоких температурах, что значительно ограничивает их применимость при температурах близких к комнатной, а значит и применение в таких областях как носимая электроника, «умная» одежда и т.д. [3, 4].

Исходя из перечисленных недостатков, ведущие научные группы мира на протяжении последних десяти лет активно занимаются поиском альтернативных термоэлектрических материалов. Особое внимание уделяется исследованиям электропроводящих полимер-матричных систем [5-7]. В отличие от материалов на основе металлов, полимеры не токсичны, относятся к легко синтезируемым материалам, дешёвы, просты в эксплуатации, обладают низкой температуропроводностью и, благодаря органической природе, применимы в диапазоне температур от 150 °С и ниже. Полимерматричные системы являются экологически «дружелюбными», что делает их перспективными для использования в устройствах, которые оказывают минимальное влияние на окружающую среду.

Вышеуказанное определяет актуальность исследования полимерных систем в качестве ТЭ материалов.

Помимо описанных выше достоинств, полимеры показывают низкие значения термо-ЭДС, что является недостатком, а потому, в своей основе, исследования направлены на увеличение как термо-ЭДС, так и электрической проводимости при получении новых материалов. Учитывая низкие значения теплопроводности, этот фактор либо исследуется в последнюю очередь, либо остаётся без внимания. Основными направлениями при получении новых термоэлектрических материалов на основе полимеров являются внедрение наполнителей и химическая обработка, ведущая к изменению состава исследуемой системы.

В первом случае, при увеличении ТЭ эффективности, используются частицы разной структуры микро- и нано-размеров на основе как металлов, так и органических соединений. В обоих случаях применение подобных частиц сопряжено с проблемами образования агломератов и равномерного распределения наполнителя в матрице полимера [8]. В случае химической обработки исследователи сталкиваются с проблемой изменения морфологии, что также влияет на анизотропию свойств.

Целью диссертации являлось установление механизмов влияния одно- и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) на ТЭ свойства полимерной матрицы поли (3,4-этилендиокситиофена) полистиролсульфоната (ПЭДОТ:ПСС).

Для достижения поставленной в работе цели решались следующие задачи:

- Обеспечение смачиваемости поверхности углеродных нанотрубок полимером ПЭДОТ:ПСС на водной основе.
- Получение образцов на основе многостенных углеродных нанотрубок с контролируемой ориентацией трубок в матрице полимера.
- Получение одностенных УНТ с максимальными значениями коэффициента Зеебека для последующих исследований.
- Установление механизма изменения термоэлектрических свойств композиционных материалов при химической пост-обработке.
- Исследование влияния числа и последовательности слоёв наполнителя в виде вертикально-ориентированного «леса» УНТ на термоэлектрические свойства полученных образцов.
- Моделирование влияния допирования одностенных УНТ изопропиловым раствором AuCl_3 и наночастицами золота.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые исследовано влияние вертикально-ориентированного «леса» УНТ на термоэлектрические свойства полимерматричных систем.
2. Исследовано влияние числа слоев вертикально-ориентированного «леса» УНТ на термоэлектрические свойства полимерматричных композитов.
3. Установлено влияние наполнителей из одностенных УНТ, полученных химическим осаждением из газовой фазы, на термоэлектрические свойства полимерматричных композитов.
4. Исследовано влияние химической пост-обработки на термоэлектрические свойства полимерматричных композитов с использованием одностенных УНТ в качестве наполнителя.
5. Впервые исследовано влияние гибридных наполнителей на основе одностенных УНТ и AuCl_4 на термоэлектрические свойства полимерматричных композитов.
6. Теоретически рассчитано влияние допирования AuCl_3 и нанокластерами золота на плотность состояний и зонную структуру систем одностенных УНТ.
7. Предсказано уменьшение ширины запрещённой зоны систем одностенных УНТ при высаживании наночастиц золота на их поверхности.
8. Теоретически предсказано увеличение ширины запрещённой зоны и увеличение плотности квантовых состояний близ уровня Ферми для систем одностенных УНТ при допировании AuCl_4 . Наблюдаемые температурные зависимости транспортных свойств композиционных материалов экспериментально подтверждают теоретические предсказания.

Практическая значимость работы:

Достигнутые улучшения термоэлектрических свойств полимерматричных систем на основе ОСУНТ и ВОЛУНТ могут найти применение в разработке носимых термоэлектрических устройств и элементов одежды. Наряду с этим исследованные системы могут быть использованы в гибридных устройствах на основе солнечной фотовольтаики и термоэлектрических генераторов. Используемый метод получения позволяет избежать образования агломератов в исследуемых образцах, что может найти широкое применение в технологии получения полимерматричных композитов различного назначения.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Использование вертикально-ориентированного «леса» УНТ в качестве наполнителя в ТЭ материалах на основе полимерной матрицы позволяет получать образцы с высокими значениями коэффициента Зеебека и электрической проводимости.
- 2) Изготовление полимерматричных композитов на основе одного слоя вертикально-ориентированного «леса» УНТ является оптимальным с точки зрения ТЭ свойств, т.к. использование большего количества слоёв приводит к снижению электрической проводимости и значений коэффициента Зеебека. Наблюдаемые снижения обусловлены растворением нижних полимерных слоёв верхними.
- 3) Химическая пост-обработка образцов полимерматричных композитов этиленгликолем и диметил сульфоксидом приводит к значительному увеличению значений электрической проводимости за счёт частичного удаления анионов из матрицы полимера.
- 4) Подход, основанный на спиннинговании полимера на вертикально-ориентированный «лес» УНТ, дает возможность получать образцы с высокой степенью гомогенности и отсутствием агломератов.
- 5) Результаты теоретических расчётов, предсказывают увеличение плотности квантовых состояний близ уровня Ферми при допировании ОСУНТ AuCl_4 , что подтверждается экспериментально наблюдаемым увеличением электрической проводимости композиционных материалов.

Степень достоверности и апробации результатов.

По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в журналах Journal of Electronic Materials, Journal of Alloys and Compounds и Advanced Functional Materials с импакт-факторами 1.566, 3.779 и 13.325, соответственно. Журналы индексируются в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях, симпозиумах и форумах: XVI International Forum on Thermoelectricity (19–22.05.2015г., Париж, Франция), Joint 34th Annual International Conference on Thermoelectric / 13th European Conference on Thermoelectrics (29.06–02.07.2015г., Дрезден, Германия), 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (18–23.06.2017г., Сан-Себастьян, Испания), 25th International Symposium on Metastable,

Amorphous and Nanostructured Materials (02-06.07.2018г., Рим, Италия) и XVI Межгосударственной конференции «Термоэлектрики и их применения» (08–12.10.2018г., Санкт-Петербург, Россия). Полный перечень публикаций и тезисов представлен в конце работы.

Личный вклад автора состоит в проведении всех экспериментов по получению образцов и проведении измерений, обработке полученных результатов и их интерпретации, проведении теоретических расчётов, а также в написании публикаций.

Объём и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка литературы из 137 наименований. Работа изложена в объёме 121 страниц и содержит 47 графиков и 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении отображена актуальность работы и сформулированы цели и основные задачи исследований. На основании этого представлены основные положения, выносимые на защиту диссертационной работы.

В первой главе диссертации представлен обзор научной литературы по термоэлектрическим системам. Показано разнообразие исследуемых материалов и трудности, стоящие на пути их синтеза и экспериментальных исследований, рассмотрены различные аспекты их получения и влияние этих аспектов на изучаемые свойства. Последовательно рассмотрены все способы изменения систем, направленные на улучшение термоэлектрических характеристик. Рассмотрено влияние наполнителей разной размерности, от микро- до нано-уровневых. Особое внимание уделялось проблемам образования агломератов, морфологическим изменениям, степени гомогенности и анизотропии свойств как следствию снижения функциональных свойств получаемых композиционных материалов

Во второй главе представлена информация по получению материалов на основе полимерной матрицы ПЭДОТ:ПСС с различными наполнителями. Подробно описаны методы внедрения наполнителей в матрицу полимера и способы получения различных структур на этой основе.

Структурные и морфологические исследования проводились методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомносиловой микроскопии (АСМ) и рамановской спектроскопии. Термоэлектрические свойства, а именно электрическую проводимость

и термо-ЭДС определяли при помощи установки, работающей на основе четырёхзондового метода.

Представлены теоретические расчёты по определению плотности состояний и уровня Ферми системы, состоящей из трёх углеродных нанотрубок. Расчёты проводились при помощи программного обеспечения Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP), основанной на использовании теории функционала плотности (ТФИ), а именно на использовании ряда уравнений Кона-Шэма [9]. Принцип работы предполагает релаксацию построенной структуры до предельных заданных значений общей энергии между итерациями. После чего идёт расчёт плотности квантовых состояний и изменения уровня Ферми. Метод применялся для систем из трех углеродных нанотрубок, две из которых обладают полупроводниковыми свойствами, а третья – металлическими, до и после воздействия на них кластера золота и молекул хлорида золота.

Модель (см.рис 1) состоит из трёх повторяющихся одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), одна с металлическими (в сером прозрачном круге) и две с полупроводниковыми свойствами (в красном прозрачном круге). Хиральность ОСУНТ была подобрана как (4,4) и (5,3) соответственно. С целью соответствия длин трубок, было построено 12 слоёв ОСУНТ. Размеры вычисляемой ячейки были заданы как $(24.847 \times 24.847 \times 29.655)$ Å, что дало минимум 10 Å вакуумного разделения в неперiodическом направлении.

Были изучены два возможных случая допирования, схематически представленные на Рисунок 1. В первом случае (верхний ряд рисунка) рассматривалось влияние кластеров золота на ОСУНТ для трёх различных конфигураций: система В1 – недопированные трубки, система В2 – положение кластера золота между трубками с полупроводниковым и металлическим поведением и система В3 – кластер золота располагается между двумя полупроводниковыми трубками.

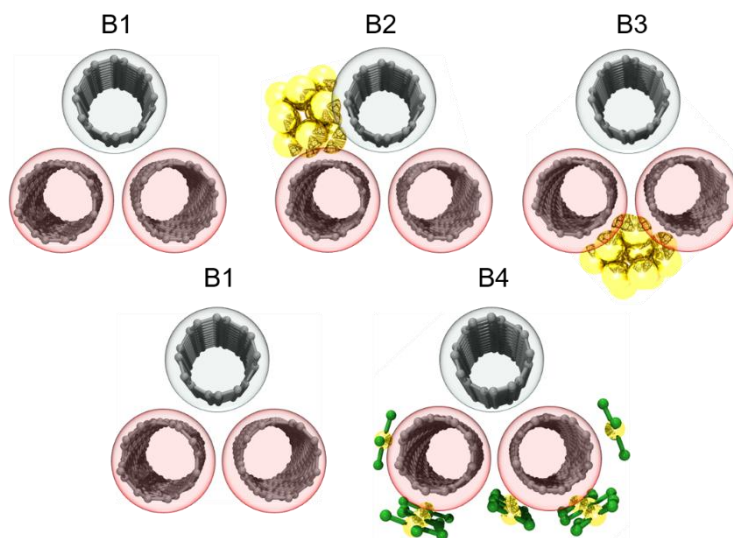


Рисунок 1. Схематическое изображение рассчитанных механизмов допирования системы ОСУНТ. Верхний ряд – первый механизм, где В1 – недопированные ОСУНТ, В2 – допирование, при котором золото расположено между полупроводниковой и металлической трубкой, и В3 – золото между двумя полупроводниковыми трубками. Нижний ряд – второй механизм, где В4 – молекулы AuCl_4 вокруг системы ОСУНТ.

Во втором случае (нижний ряд рисунка) рассматривалось влияние отрицательно заряженных молекул AuCl_4 на ОСУНТ для двух конфигураций: система В1 – чистые ОСУНТ и система В4 – молекулы AuCl_4 вокруг исследуемых ОСУНТ.

Как уже отмечалось, теоретические расчёты проводились при помощи программного обеспечения Vienna Abinitio Simulation Package (VASP) в рамках теории функционала плотности, используя метод присоединенных плоских волн (ППВ-метод). Чтобы учесть дисперсионное взаимодействие между ОСУНТ, были использованы: Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) обменно-корреляционный функционал и Ван-дер-Ваальсова поправка (Метод Гримме - D2). Метод был выбран в соответствии с предварительными результатами расчётов, данные для которых представлены в Таблица 1.

Указанные методы коррекции были выбраны на основании литературных данных. Все вычисления проводились для спин-поляризованных состояний, а ограничение для базиса плоских волн было задано до 500 эВ. Для всех расчётов сходимость самосогласованной петли для электронов была установлена как 10^{-6} эВ. Все структуры были подвергнуты релаксации без учёта поправки, при которой симметрии связаны, используя квази-ньютоновские алгоритмы до тех пор, пока все

силы, действующие на атомы, не стали меньше чем 10^{-2} эВ/Å. Была использована система Метфессель-Пакстона для частичной занятости квантовых состояний, где используемая ширина размытия для интеграции зоны Бриллюэна задана до 0.1 эВ при геометрической оптимизации и снижена до 0.01 эВ при расчёте плотности квантовых состояний (DOS).

Таблица 1. Расчётные энергии и интервал разнесения между ОСУНТ в связке. M-S обозначает расстояние между металлической (4,4) и полупроводниковой (5,3) трубками, S-S – расстояние между двумя полупроводниковыми (5,3) трубками.

Методы коррекции дисперсии	Энергия (эВ)	Расстояние, M-S (Å)	Расстояние, S-S (Å)
PBE (no correction)	-5239.24	3.986	3.996
Grime ТФИ-D2	-5280.85	3.197	3.216
Grime ТФИ-D3	-5268.72	3.364	3.357
Tkatchenko-Scheffler	-5278.68	3.850	3.859
Tkatchenko-Scheffler, Hirshfeld	-5280.21	3.241	3.274
dDsC	-5292.56	3.328	3.354
vdW-optB86b	-4577.56	3.221	3.257
vdW-optB88	-4503.81	3.961	3.971
vdW-optPBE	-4425.25	3.321	3.323
vdW-DF	-4222.73	3.500	3.515
vdW-DF	-4276.13	3.432	3.451

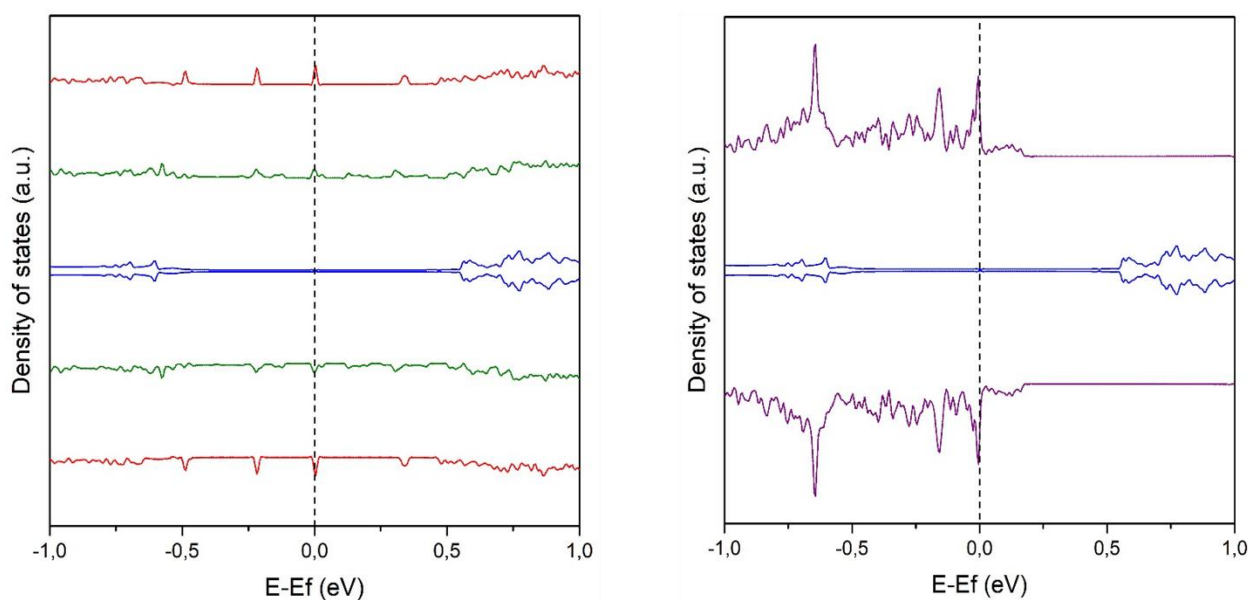


Рисунок 2. Зависимость энергии системы и уровня Ферми от плотности состояний для ОСУНТ системы B1 (синие линии), B2 (зелёные линии), B3 (красные линии) и B4 (фиолетовые линии)

Результаты теоретических расчетов представлены на Рисунок 2. Как видно из рисунка, для первого механизма наблюдается образование новых квантовых состояний близ уровня Ферми для обоих вариантов (B2 и B3). Смещение уровня Ферми так же имеет место быть. Важным фактом является не тривиальное смещение уровня Ферми, а то, что в обоих случаях это смещение направлено в проводящую зону. Таким образом, хотя влияние частиц золота и является случайным, но тенденция к изменению для системы является предсказуемой. В этом случае оба варианта дают n-тип допирования.

При расчёте влияния молекул хлорида золота на систему, наблюдается изменение плотности квантовых состояний. Образуется дополнительное количество квантовых состояний близ уровня Ферми, со смещением последнего в валентную зону, что является допированием p-типа.

Оба рассмотренных механизма, по полученным диаграммам зависимости плотности квантовых состояний от энергии, должны давать увеличение электрической проводимости, что связано с образованием новых квантовых состояний близ уровня Ферми. Первый механизм также может приводить к увеличению коэффициента Зеебека, что связано со смещением уровня Ферми в зону проводимости и зеркальным образованием квантовых состояний относительно уровня Ферми. Второй механизм, за счёт смещения уровня Ферми в валентную зону, может привести к снижению

коэффициента Зеебека. На это так же указывает отсутствие квантовых состояний при рассмотрении области от уровня Ферми до зоны проводимости.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты проделанной работы, которые разделены по принципу используемых наполнителей. В разделе один рассматривается использование ВОЛУНТ наполнителя, его сравнение с образцами, в которых УНТ внедрены путём диспергирования. В разделе два описываются результаты исследования полученных структур на основе ВОЛУНТ с последующей химической пост-обработкой. В заключительном разделе три представлен анализ полученных при использовании ОСУНТ наполнителя и гибридного наполнителя на его основе (III).

В Разделе 1 анализируются полученные данные при использовании ВОЛУНТ наполнителя и результаты сравниваются с образцами, где в качестве наполнителя использовались диспергированные неориентированные многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ). Рисунок 3 визуально показывает схемы получения образцов с различными структурами, в которых наполнителем выступает ВОЛУНТ. Образцы на основе МСУНТ были пост-обработаны химическими средствами с целью модификации состава полимерной матрицы и увеличения термоэлектрических свойств.

Как видно из снимков СЭМ (Рисунок 4), образцы на основе диспергированных УНТ демонстрируют наличие агломератов и как следствие локализацию наполнителя в объёме. Рамановские спектры так же подтверждают наличие агломератов, что выражается в разнице отношений между интенсивностями пиков, характерных для полимерной матрицы и углеродных нанотрубок. Наличие агломератов в соответствии с литературой влияет так же и на морфологию поверхности, что должно привести к негативному воздействию сразу двух факторов: агломератов и морфологии на термоэлектрические свойства.

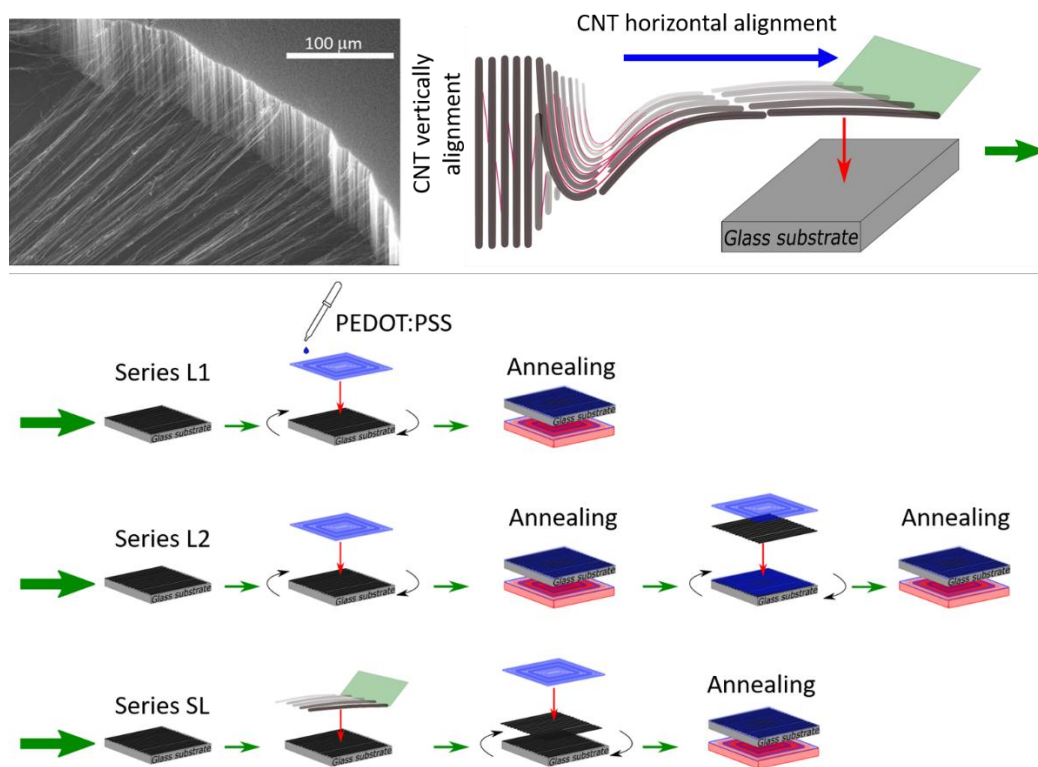


Рисунок 3. Схема получения композиционных материалов на основе полимерной матрицы с наполнителем ВОЛУНТ

В противовес этому, образцы с использованием ВОЛУНТ в качестве наполнителя показывают равномерное распределение и высокую ориентированность в объеме полученных образцов. Ориентированность не является абсолютной по причине образования закрученностей и пересечений УНТ, что обусловлено процессом получения. Рамановские спектры, снятые с разных областей, так же показывают высокую гомогенность образца, так как отношение интенсивностей пиков для матрицы и наполнителя сохраняется по всей площади образца.

Для наглядной демонстрации перспективности использования наполнителя ВОЛУНТ по отношению к диспергированным УНТ, были подготовлены серии образцов с концентрациями наполнителя от 10 до 50 % и последующей химической пост-обработкой диметилсульфоксидом (ДМСО) и этилен гликолем (ЭГ). Результаты исследования представлены на Рисунок 5. Как и предполагалось, образцы с диспергированным наполнителем показывают не линейные свойства и аномалии в поведении при росте температуры.

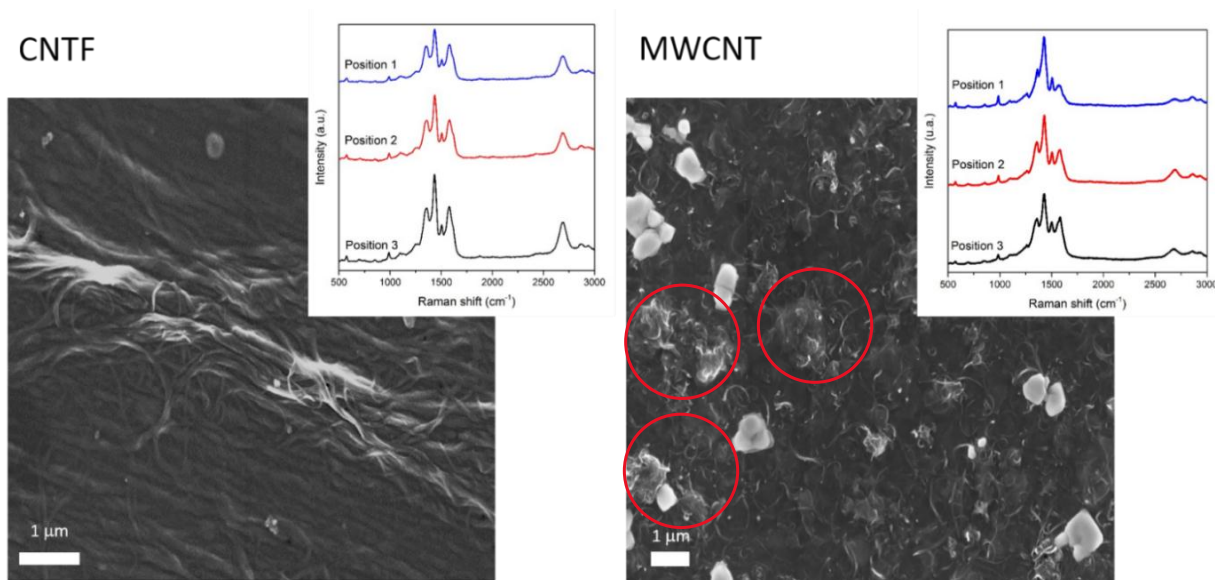


Рисунок 4. СЭМ поверхности и Рамановские спектры образцов на основе а) ВОЛУНТ и б) МСУНТ

Из представленных графиков (см.рис 5) видно, что самым высоким коэффициентом мощности обладает образец с концентрацией 50% и химической пост-обработкой ДМСО. Впоследствии он будет использован для сравнения с образцами на основе ВОЛУНТ.

При получении образцов с использованием ориентированного леса было получено три структуры композиционного материала:

1. Один слой нанотрубок, покрытый одним слоем полимера (L1)
2. Два слоя нанотрубок и два слоя полимера, идущие поочерёдно (L2)
3. Два слоя нанотрубок и один слой полимера, пропитывающий наполнитель (SL)

Полученные структуры не были химически пост-обработаны. На Рисунок 6 представлены результаты испытания образцов на ТЭ свойства; сравнение значений термо-ЭДС с диспергированными образцами показывает значительное превосходство использования ВОЛУНТ в качестве наполнителя.

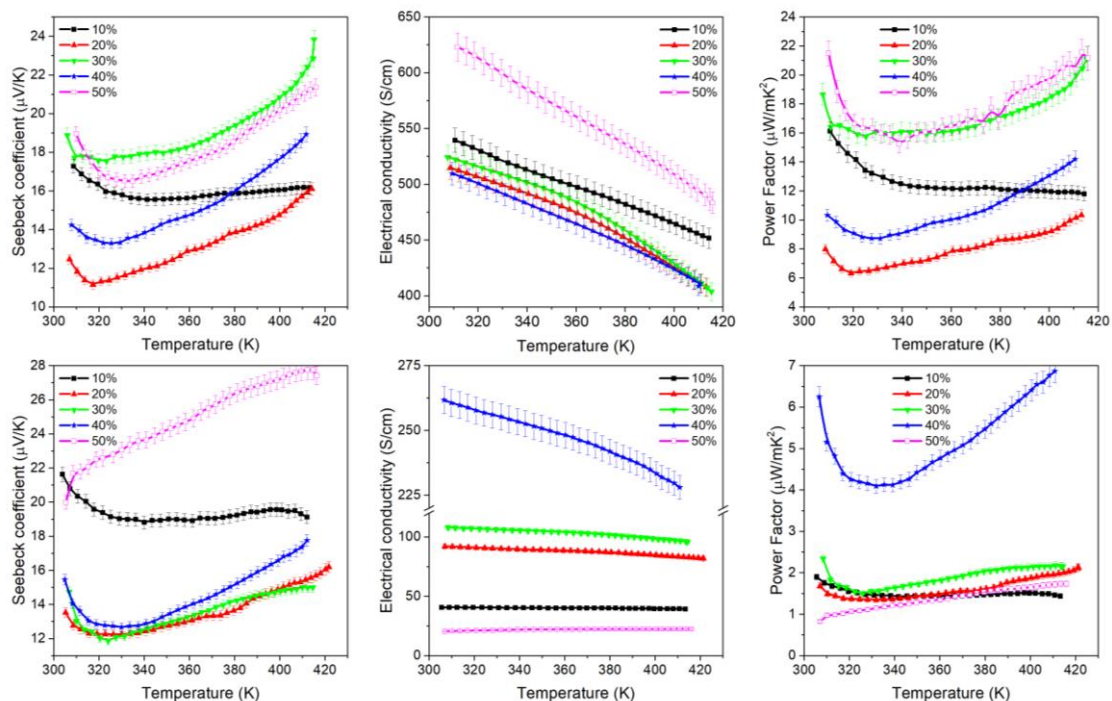


Рисунок 5. ТЭ свойства образцов на основе МСУНТ с весовыми концентрациями от 10 до 50% и химической пост-обработкой ДМСО (верхний ряд) и ЭГ (нижний ряд).

Подобные высокие значения Термо-ЭДС для ВОЛУНТ образцов обусловлены структурой материала, где вытянутые вдоль одного направления нанотрубки позволяют добиться большего рассеивания тепла, что вместе с ориентированием полимерной матрицы при взаимодействии с наполнителем позволяет добиться значительного повышения свойства. Электрическая проводимость образцов на основе ВОЛУНТ значительно уступает проводимости образцов с диспергированными УНТ, что обусловлено ДМСО обработкой, то есть удалением изолирующей части ПЭДОТ:ПСС.

Несмотря на превосходящие значения электрической проводимости для образцов с МСУНТ, квадратичный вклад термо-ЭДС образцов с ВОЛУНТ позволяет добиться значений коэффициента мощности, в почти три раза, превосходящих значения диспергированной системы.

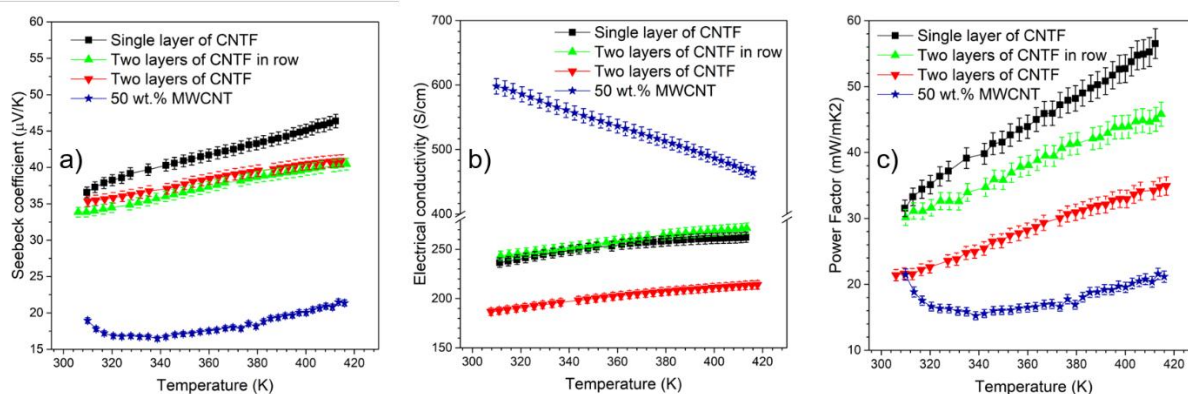


Рисунок 6. Сравнение ТЭ свойств образцов на основе ВОЛУНТ и МСУНТ с наибольшим коэффициентом мощности (дать расшифровку англоязычных надписей).

Поскольку полученные структуры (смотри раздел 1) оказались значительно превосходящими по своим свойствам системы с диспергированным наполнителем, были подготовлены новые серии образцов для последующей химической пост-обработки, результаты которых представлены в разделе 2. Серии образцов представлены в Таблица 2. Отличие заключается в наличии химической пост-обработки.

Таблица 2. Серии образцов с различным содержанием слоёв наполнителя и полимера при использовании и без использования химической пост-обработки.

Серии образцов	Образцы	Количество полимерных слоёв	Количество CNTF слоёв	Химическая пост-обработка	
				ДМСО	ЭГ
L1	L1-NT	1	1	Нет	Нет
	L1-DT			Да	Нет
	L1-ET			Нет	Да
L2	L2-NT	2	2	Нет	Нет
	L2-DT			Да	Нет
	L2-EG			Нет	Да
SL	SL-NT	1	2	Нет	Нет
	SL-DT			Да	Нет
	SL-ET			Нет	Да

Результаты для образцов серии L1 представлены на Рисунок 7. Кривая термо-ЭДС образцов при обработке ДМСО имеет значения много ниже необработанного образца. Подобная тенденция уже описана выше и была предсказана. Однако обработка ЭГ привела к увеличению значений термо-ЭДС, что обуславливается равномерным распределением изолирующей части PSS и ориентированной структурой. Необходимо отметить, что процесс делокализации является

неконтролируемым и может давать как положительную тенденцию, так и отрицательную для значений термо-ЭДС.

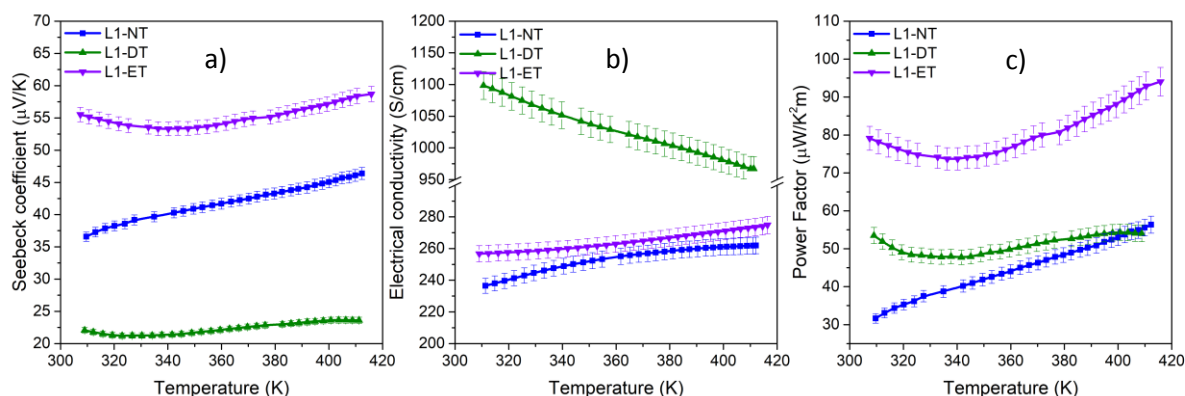


Рисунок 7. а) термо-ЭДС, б) электрическая проводимость и с) коэффициент мощности для серии образцов L1

Более того, для этого образца также наблюдается увеличение электрической проводимости, что не характерно при увлечении коэффициента Зеебека. Ориентированность полимерной матрицы за счёт предварительно ориентированного наполнителя после обработки ЭГ приводит к делокализации с большей степенью порядка. В данном случае ЭГ выступает в качестве химического реагента, позволяющего добиться повышения обоих свойств без изменения химического состава полимерной матрицы. Как отмечалось ранее, обработка химическими реагентами приводит к изменению морфологии, что отображается на свойствах. Изменения в поведении заметны для образцов, прошедших пост-обработку, что наиболее ярко выражено в отсутствии линейности для кривых термо-ЭДС и коэффициента мощности.

Результаты пост-обработки для L2 серии образцов представлены на Рисунок 8. Из-за сложности структуры, химическая модификация затрудняется, что обуславливает снижение свойств. Дополнительным параметром, повлиявшим на снижение характеристик является частичное растворение нижнего слоя полимерной матрицы верхним слоем. Пост-обработка ЭГ показывает значительный рост электрической проводимости, что обусловлено снижением термо-ЭДС, однако в отличие от образца, обработанного ДМСО, не наблюдается снижение концентрации изолирующей части, и, как следствие, повышение проводимости не столь значительное.

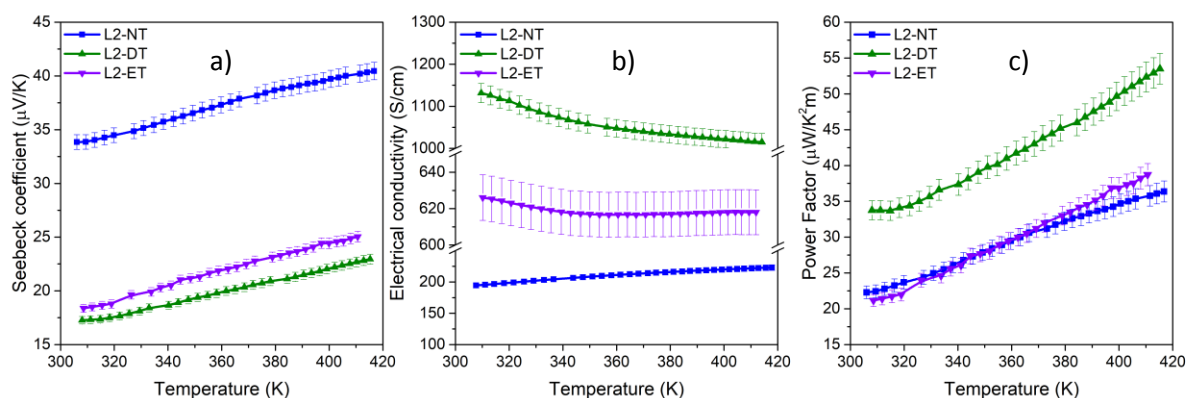


Рисунок 8. а) термо-ЭДС, б) электрическая проводимость и с) коэффициент мощности для серии образцов L2

Коэффициент мощности обработанных образцов, несмотря на меньшие значения по сравнению с серией L1, показывает большие значения, чем образцы на основе УНТ, диспергированных в объёме. По причине неконтролируемого процесса частичного растворения полимерной матрицы, влияющего на свойства исследуемой серии L2 и низких значений коэффициента мощности, данная структура была признана неэффективной для последующих исследований.

Результаты влияния пост-обработки на термоэлектрические свойства SL серии образцов представлены на Рисунок 9. В случае с образцом после обработки ДМСО, мы наблюдаем уже характерные для подобной системы изменения, однако и степень понижения термо-ЭДС и степень увеличения электрической проводимости незначительны по сравнению с предыдущими сериями. Это обусловлено структурой образца, препятствующей прониканию химического реагента в объём композита и, как следствие, изъятию изолирующей части. При обработке ЭГ образец так же показывает изменения в целевых свойствах. В отличие от случая с L2 серией, отсутствует снижение термо-ЭДС. Поскольку значения коэффициента Зеебека выше для этой серии, мы наблюдаем меньшее повышение электрической проводимости и, как следствие, меньшие значения для коэффициента мощности. Отсутствие эффекта частичного размытия нижнего слоя полимера, как для серии L2, приводит к значительно большим значениям коэффициента мощности. В данной серии обработанные образцы показывают схожие значения коэффициента мощности в силу разных вкладов термо-ЭДС и электрической проводимости.

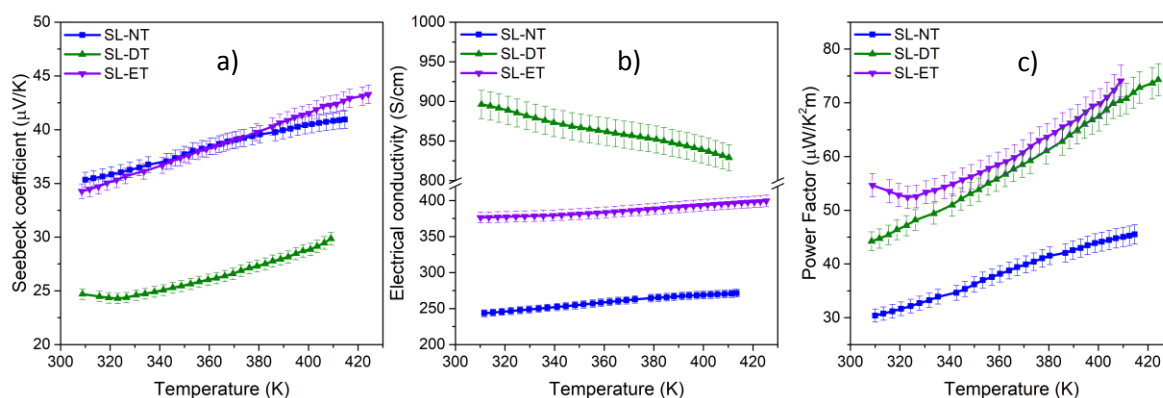


Рисунок 9. а) термо-ЭДС, б) электрическая проводимость и с) коэффициент мощности для серии образцов SL

По результатам проведённого исследования образцов с использованием ВОЛУНТ в качестве наполнителя и его сравнения с диспергированными УНТ в матрице полимера можно говорить о первом и успешном применении данного материала и о перспективности его последующего использования в исследованиях.

В разделе 3 представлены экспериментальные результаты исследования композитов на основе полимера и наполнителя ОСУНТ, а также гибрида на его основе, теоретическая сторона которых описана во второй главе. Представленные образцы были получены с применением одностенных углеродных нанотрубок, полученных методов химического осаждения из паровой фазы. Благодаря подходу, используемому при получении образцов (Рисунок 10 а), удалось добиться отсутствия агломератов, наличие которых является отличительной особенностью для гидрофобных УНТ систем, что безусловно положительно сказалось на исследуемых свойствах. Из представленных Рамановских спектров (Рисунок 10 б, с, d) можно сделать вывод о высокой степени гомогенности полученных систем. Чистые ОСУНТ системы до обработки показывают низкое значение отношения интенсивностей D и G пиков, отвечающих за дефекты и графеноподобную структуру, соответственно. Как известно, данное отношение является качественным способом определения структуры соединений на основе углерода; в данном случае это отношение равно 0,005, что говорит о высоком качестве используемых трубок и низком содержании дефектов. Сравнение чистых ОСУНТ и обработанных изопропиловым раствором AuCl_3 показывают сдвиг сигнала последних по оси комбинационного смещения, что говорит о преобладании первого рассмотренного механизма допирования (AuCl_4).

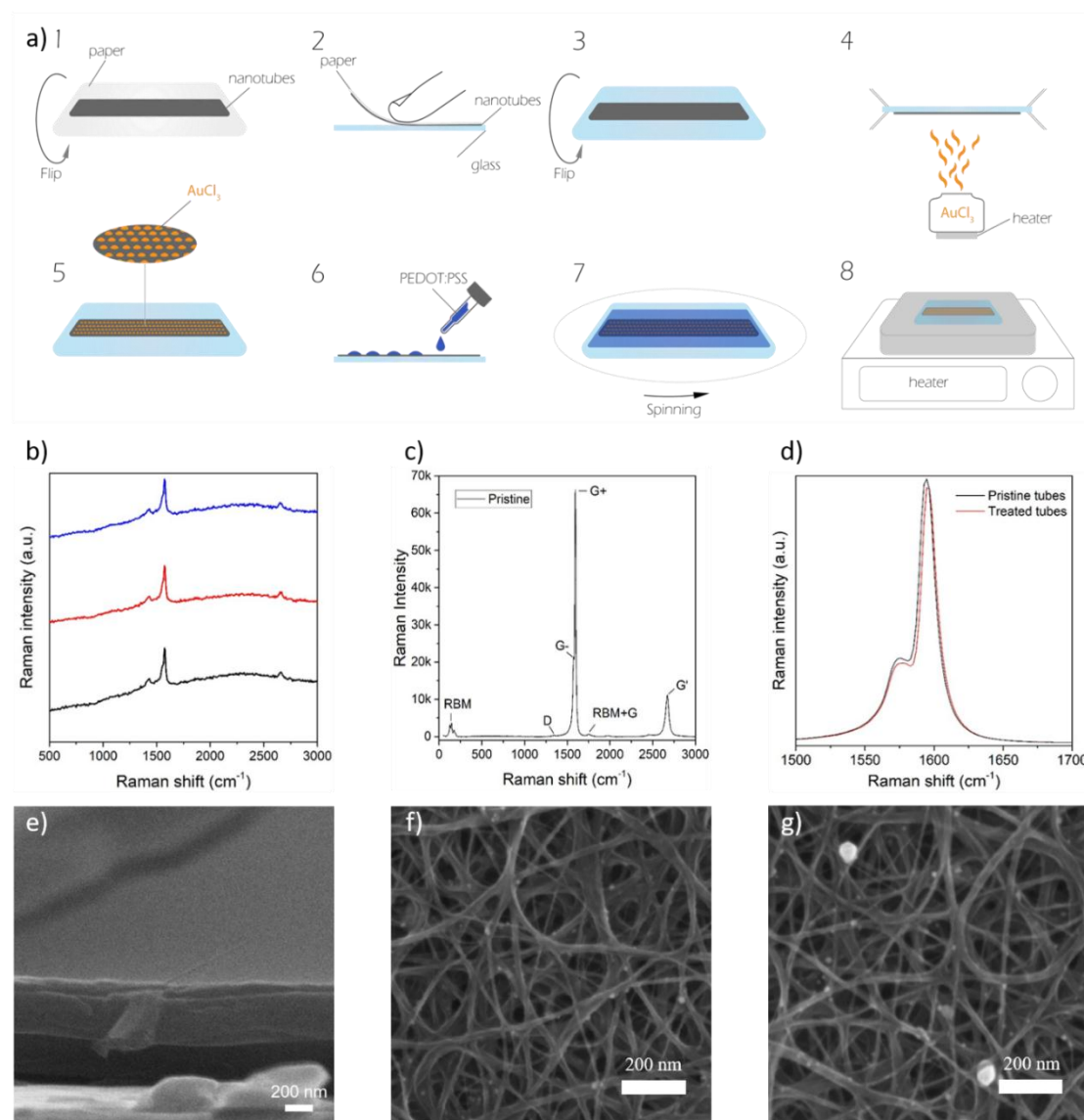


Рисунок 10. а) схема получения образцов на основе ОСУНТ и их гибридов, б) Раман спектры, снятые с произвольных областей, в) Раман спектры не допированных ОСУНТ, д) Сравнение G пиков чистых и обработанных раствором хлорида золота ОСУНТ, е) СЭМ полученных плёнок в разрезе, ф) СЭМ чистых трубок г) СЭМ трубок обработанных раствором AuCl_3 .

СЭМ представленных образцов показывает, что толщина плёнки 400 нм в каждой области образца. Гомогенность образцов до и после аэрозольной обработки изопропиловым раствором хлорида золота подтверждается не только Рамановской спектроскопией, что является косвенным методом, но и непосредственно СЭМ анализом. Как видно из рисунков, приведённых ниже, образцы до обработки показывают абсолютное отсутствие агломератов. После обработки хлоридом золота, так же не происходит изменений за исключением образования частиц золота на

поверхности трубок. Полученные образцы были покрыты полимерной матрицей, полностью пропитавшей трубки. Перед последующей химической пост-обработкой были проведены измерения термо-ЭДС и электрической проводимости с целью определения влияния хлорида золота на систему.

Ниже представлены температурные зависимости указанных свойств для предварительно обработанных и не обработанных трубок. На Рисунок 11 представлены температурные зависимости указанных свойств для предварительно обработанных и не обработанных трубок.

Термо-ЭДС образца без обработки хлоридом золота показывает высокие значения, обусловленные отсутствием агломератов, равномерным распределением наполнителя в объёме полимера и природой используемых ОСУНТ. После обработки раствором хлорида золота, образец показывает значительное снижение термо-ЭДС. Подобное поведение обусловлено влиянием наполнителя на уровень Ферми, который смещается в валентную зону, существенно усложняя переход электронов между энергетическими уровнями. Происходит р-допирование ОСУНТ, которые по своей природе уже обладают дырочной проводимостью. Несмотря на снижение термо-ЭДС системы, подобная обработка хлоридом золота положительно влияет на электрическую проводимость, представленную на рисунке рядом. При р-допировании происходит увеличение дырочной проводимости системы, за счёт чего и наблюдается увеличение электрической проводимости. Подобные выводы обусловлены анализом литературы и представленными выше расчётами (Рисунок 2). Итоговые значения коэффициента мощности для необработанного образца, однако, выше, чем у образца после обработки, несмотря на превосходящие значения электрической проводимости последнего. Это обусловлено квадратичным вкладом термо-ЭДС в мощность. Несмотря на снижение представленных значений коэффициента мощности для обработанной системы, полученные результаты являются превосходящими по отношению к большому числу опубликованных результатов других научных групп.

С учетом полученных данных была подготовлена новая серия образцов с добавлением химической пост-обработки. На Рисунок 12 представлены результаты влияния ДМСО и ЭГ как для обработанных хлоридом золота образцов, так и для необработанных. Температурные зависимости для образцов, не обработанных раствором AuCl_3 , при химической пост-обработке ДМСО показывают снижение значений термо-ЭДС, что обусловлено влиянием на химический состав полимерной матрицы.

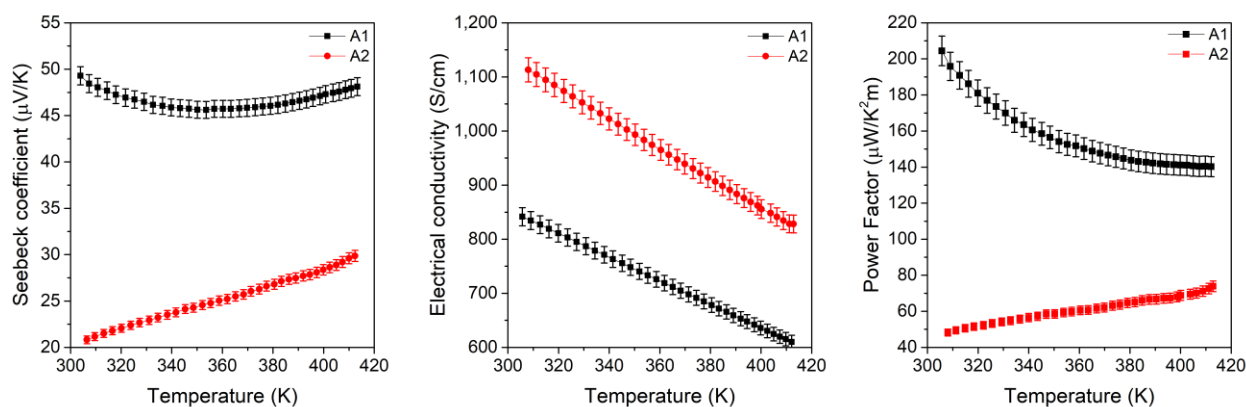


Рисунок 11. Термоэлектрические свойства образцов до (чёрные символы) и после (красные символы) обработки хлоридом золота.

Анализ литературы показал, что ДМСО частично удаляет PSS часть, которая является изолирующей. При работе с ПЭДОТ:ПСС, полученные образцы обладают локализованными центрами PSS в объёме образцов. Подобное вмешательство, с одной стороны, способствует изменению морфологии, что выражается в снижении термо-ЭДС, а с другой стороны, способствует увеличению электрической проводимости из-за изолирующей природы PSS части. Необходимо отметить, что снижение термо-ЭДС для предварительно обработанного хлоридом золота образца меньше за счёт изъятия изолирующей части, что способствует большему взаимодействию между ПЭДОТ:ПСС и молекулами хлорида золота, выступающими в качестве центров электрон-фононного рассеяния. Проводимость предварительно обработанного хлоридом золота образца увеличивается в меньшей степени, за счёт меньшего количества указанных центров рассеяния, по сравнению с образцами без молекул хлорида золота на поверхности УНТ.

Обработка ЭГ так же показывает снижение термо-ЭДС как обработанной, так и необработанной хлоридом золота систем. Однако в случае с ЭГ химическая пост-обработка несёт кардинально иной характер. Полимерная матрица при получении образца формирует локализованные участки PSS части, которые усложняют транспортные процессы. ЭГ позволяет делокализовать изолирующую часть в объёме образца, что положительно сказывается на электрической проводимости, несмотря на небольшое снижение термо-ЭДС по сравнению с образцом, неподвергшимся каким-либо модификациям. Делокализация позволяет достигать больших значений проводимости для образцов, содержащими частицы золота в объёме, что вкупе с

незначительным снижением термо-ЭДС, позволяет получить высокие значения коэффициента мощности.

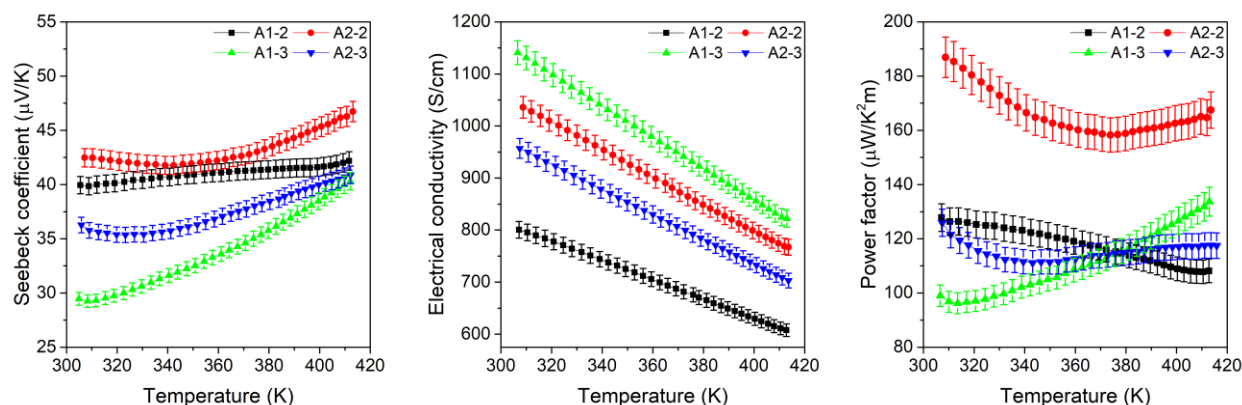


Рисунок 12. Сравнение ТЭ свойств при пост-обработке ДМСО и ЭГ до (A1-2, A1-3) и после (A2-2, A2-3) обработки хлоридом золота.

Использование описанного подхода для внедрения одностенных УНТ в матрицу полимера является эффективным, простым и позволяет достигать рекордных значений коэффициента мощности для термоэлектрических систем на полимерматричной основе за счёт отсутствия агломератов УНТ и гомогенности системы.

Несмотря на высокие значения коэффициента мощности для образца, не подвергнутого обработкам, в температурном диапазоне близ комнатной, он показывает меньшую стабильность при повышении температуры. Образец, подвергнутый обработке хлоридом золота и химической пост-обработкой ЭГ, показывает более стабильное поведение в температурном диапазоне от 340 до 410 С и является лучшим среди представленных систем.

Основные результаты и выводы.

1. Впервые использован вертикально-ориентированный «лес» многостенных углеродных нанотрубок в качестве наполнителя ТЭ полимерматричных систем. Используемые композиты с ВОЛУНТ позволяют достигнуть больших значений коэффициента мощности по сравнению с композитами на основе МСУНТ. Полученные результаты говорят о перспективности использования ВОЛУНТ для дальнейших исследований.

2. Обнаружено, что дополнительная химическая пост-обработка образцов на основе ВОЛУНТ позволяет достичь двукратного увеличения коэффициента мощности

термоэлектрического преобразования. Полученные образцы демонстрируют большой коэффициент мощности в широком диапазоне температур.

3. Показано, что используемые методы получения композитов на основе полимерматричной системы ПЭДОТ:ПСС с ОСУНТ позволяют изготавливать образцы с высокой степенью гомогенизации и анизотропией свойств, достигаемыми за счёт отсутствия агломератов в объёме образцов.

4. Теоретически рассчитаны изменения плотности квантовых состояний для систем УНТ при допировании AuCl_4 и кластером Au. Предсказано увеличение электрической проводимости для обоих механизмов по причине образования новых квантовых состояний близ уровня Ферми. Температурные зависимости электрической проводимости и коэффициента Зеебека композиционных материалов экспериментально подтверждают предложенный механизм допирования AuCl_4 .

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Yusupov K., Stumpf S., You S., et al. Flexible thermoelectric polymer composites based on carbon nanotubes forest // *Advanced Functional Materials* **28** (2018) 1801246 (IF – 13.325).

2. Yusupov K., Zakhidov A., You S., et al. Influence of oriented CNT forest on thermoelectric properties of polymer-based materials// *Journal of Alloys and Compounds* **741** (2018) 392 (IF – 3.779).

3. Yusupov K., Khovaylo V., Muratov D., et al. Thermoelectric properties of polyacrylonitrile-based nanocomposites. *Journal of Electronic Materials* **45** (2016) 3440 (IF – 1.566).

4. Yusupov K., Khovaylo V. “An influence of combined application of carbon nanotubes and chemical post-treatment on thermoelectric properties of composites based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate”. Program of XVI Interstate conference “Thermoelectrics and their applications – 2018” (ISCTA 2018) (8 – 12 October, 2018, St. Petersburg, Russian Federation), p. 7

5. Yusupov K., Vomiero A., Hedman D., et al. Highly efficient and facile PEDOT:PSS-based thermoelectric materials doped with single walled carbon nanotubes. Program of 25th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2018) (2 – 6 July, 2018, Rome, Italy), p. 299

6. Yusupov K., Vomiero A., Khovaylo., et al. Influence of oriented CNT forest on thermoelectric properties of polymer-based materials. Proceeding of 24th International

Symposium On Metastable, Amorphous And Nanostructured Materials (ISMANAM 2017) (18 – 23 June, 2017, San-Sebastian-Donostia, Spain), p. 231

7. Khovaylo V., Kozhitov L., Muratov D., Yusupov K. “Preparation and power factor of polyacrylonitrile-based nanocomposites” Program of XVI International Forum on Thermoelectricity (IFT 2015) (19 – 22 May, 2015, Paris, France) p. 8.

Список используемой литературы.

1. C. Wan, R. Tian, A.B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, K. Koumoto, Nano energy. **2016**, 30, 840.
2. N. Toshima, Synth. Met. **2017**, 225, 3
3. D. A. Mengistie, C. H. Chen, K. M. Boopathi, F. W. Pranoto, L. J. Li, C. W. Chu, ACS Appl. Mater. Interfaces **2015**, 7, 94.
4. C. Wan, X. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. Yang, K. Koumoto, Nat. Mater. **2015**, 14, 622.
5. D. K. Taggart, Y. Yang, S. C. Kung, T. M. McIntire, R. M. Penner, Nano Lett. **2011**, 11, 125.
6. Z. Zhu, C. Liu, H. Shi, Q. Jiang, J. Xu, F. Jiang, J. Xiong, E. Liu, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **2015**, 53, 885.
7. L. Qiu, J. Liu, R. Alessandri, X. Qiu, M. Koopmans, R. W. A. Havenith, S. J. Marrink, R. C. Chiechi, L. J. Anton Koster, J. C. Hummelen, J. Mater. Chem. A **2017**, 5, 21234.
8. T. Borca-Tasciuc, S. Vafaei, D. Borca-Tasciuc, J. Appl. Phys. **2005**.
9. P. Hohenber, W. Kohn, Phys. Rev. **1964**, 135, B864