

# Fabrication and Properties of MWNTs/PANI/PVDF Composite Thermoelectric Materials

Dongsheng Sun<sup>1</sup>, Hongbo Fu<sup>2</sup>, Tong Zhang<sup>2</sup>, Nan Wang<sup>2</sup>, Jieting Sun<sup>2</sup>, Lingyu Liu<sup>2</sup>, Tingting Li<sup>2</sup>, Mengke Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical & Electrical Engineering, Jinzhou Teachers Training College, Jinzhou Liaoning

<sup>2</sup>School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Email: [limk@dlut.edu.cn](mailto:limk@dlut.edu.cn), [sds369@163.com](mailto:sds369@163.com)

Received: Jan. 14<sup>th</sup>, 2015; accepted: Jan. 27<sup>th</sup>, 2015; published: Feb. 3<sup>rd</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

For the development of new organic polymer thermoelectric materials, multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), conducting polyaniline (PANI) and polyvinylidene fluoride (PVDF) polymer materials were ultrasonic mixed with different weight ratio and sprayed them to the surface of polyethylene terephthalate (PET) plastic sheets. A new-type MWNTs/PANI/PVDF polymeric thermoelectric composite coatings was prepared. And the test showed that the synthesized composite thermoelectric coating materials were of interest for several reasons. 1) For the introduction of one-dimensional conducting pathways of the MWNTs and the PANI conductive particles, the electrical conductivity of composite is dramatically increased. 2) By adding the MWNTs and PANI particles into the PVDF polymer, a lot of interfacial potential barriers such as tube-tube junctions and scattering point for phonon and lower energy electrons among the MWNTs, PANI particles, and the PVDF polymer were introduced into composite matrix. As a result, the Seebeck coefficient and ZT value of the composite thermoelectric materials were enhanced obviously than the corresponding data of simplest carbon nanotube based organic thermoelectric composites. The research results could provide the important basis for the applications of new-type composite thermoelectric materials.

## Keywords

MWNTs, Conducting PANI, Composite, Thermoelectric Materials

---

# MWNTs/PANI/PVDF复合热电材料的制备及特性研究

孙东升<sup>1</sup>, 付宏波<sup>2</sup>, 张 彤<sup>2</sup>, 王 楠<sup>2</sup>, 孙洁婷<sup>2</sup>, 刘玲毓<sup>2</sup>, 李婷婷<sup>2</sup>, 李梦轲<sup>2</sup>

<sup>1</sup>锦州师范高等专科学校机械电子工程系, 辽宁 锦州

<sup>2</sup>辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

Email: [limk@dlut.edu.cn](mailto:limk@dlut.edu.cn), [sds369@163.com](mailto:sds369@163.com)

收稿日期: 2015年1月14日; 录用日期: 2015年1月27日; 发布日期: 2015年2月3日

## 摘 要

为开发新型有机聚合物热电材料, 本文通过将不同重量百分比的多壁碳纳米管(MWNTs)、聚苯胺(PANI)导电聚合物与聚偏二氟乙烯(PVDF)有机聚合物三种材料进行超声分散并混合后, 将其喷涂于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料片上, 制备出了MWNTs/PANI/PVDF涂层型复合热电材料。实验表明, 这种新型热电材料充分利用了均匀分散于复合体中的大量MWNTs及PANI导电聚合物颗粒, 提高了复合体的导电特性。同时, 利用MWNTs因交叉、链接及三种材料相互复合嵌套产生的大量界面势垒对声子及低能电子的散射效应及弥散于MWNTs及PANI之间的PVDF聚合物颗粒具有的低导热特性, 使复合热电材料的塞贝克(Seebeck)系数及热电优值比单纯的碳管/聚合物热电材料有一定提高。研究结果对探索开发新型复合热电材料具有重要的参考价值。

## 关键词

碳纳米管, 聚苯胺, 复合, 热电材料

## 1. 引言

热电材料是一种能够实现电能与热能之间相互转换的功能材料, 它可提供一种既清洁又安全的发电方式, 在小功率的微机电系统或微纳电子器的新型电源研究领域具有广泛的应用前景。近年来, 世界各国研究者利用聚苯胺、聚噻吩、聚吡咯、导电聚合物的衍生物, 或利用在聚合物材料中添加导电粉体等方法, 相继开展了利用不同的导电聚合物制备新型有机热电复合材料的研究工作[1]-[4]。其中, 美国 C. A. Hewitt 等人的研究表明, 采用单壁碳纳米管和聚合物混合法制备出的薄膜型碳管/聚合物热电材料的热电优值  $ZT$  可达 0.2 [5] [6]。但该种复合热电材料制备中需要采用价格昂贵的 p 型和 n 型单壁碳纳米管, 制造成本偏高, 不利于推广应用。同时, 相比目前应用较多的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  和  $\text{SiGe}$  等合金及半导体热电材料, 各种有机复合热电材料的热电优值仍有待提高。

热电材料的热电转换效率可用热电优值  $ZT$  来表征,  $ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$ , 这里,  $S$  为塞贝克(Seebeck)系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为导热系数。由热电优值  $ZT$  的表达式可以看出, 要提高材料的热电转换效率, 应选用同时具有较大电导率和尽可能低的热导率的热电材料。但从实用化的角度出发, 也要兼顾材料的成本、耐用性、毒性和应用条件。

为降低新型聚合物复合热电的制备成本, 进一步提高其热电优值, 使其能在常温区得到更广泛的应

用, 本文通过将不同重量百分比的 MWNTs、PANI 导电聚合物与 PVDF 聚合物混合的方法, 制备出了 MWNTs/PANI/PVDF 纳米线与导电聚合物涂层型复合热电材料。这种热电材料充分利用了均匀分散于复合体中的大量 MWNTs 间因交叉、链接形成的电子传输路径及与基体间形成的界面势垒, 在增加复合材料电导率的同时, 提高对声子的散射作用。同时, 还综合了 PANI 导电聚合物较好的导电特性、PVDF 高分子聚合物的低导热特性及三种材料相互复合嵌套产生的大量界面势垒对低能电子及声子的弥散效应, 降低复合材料的热导率, 进一步改善和提升复合材料的热电优值。该种复合热电材料可直接喷涂在柔性塑料衬底上, 加工工艺简单, 原料价格低廉。在应用中, 可将多个这样的复合热电单元相互层叠, 形成串、并联结构, 提高其输出的热电势及电流强度, 有望应用在各种微纳电子器件的电源供给中, 研究结果对探索开发新型热电材料具有重要的参考价值。

## 2. 实验

### 2.1. 实验过程

首先, 分别称取一定质量百分比的工业级 MWNTs (直径 20~120 nm, 长度 5~15  $\mu\text{m}$ , 纯度 97%, 深圳纳米港有限公司)、导电 PANI 粉末(上海青析化工科技有限公司)和 PVDF (分析纯)高分子聚合物粉末, 分别将其与 50 ml 的 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合, 并进行 2 h 密封条件下的强力超声搅拌处理, 使 MWNTs、PANI 和 PVDF 分别全部均匀分散或溶解于各自的溶剂中。在进行 MWNTs 超声分散时, 溶剂中需添加相对 MWNTs 为 2% 质量比的聚乙烯吡咯烷酮表面活性剂, 以便使 MWNTs 能够均匀分散于溶剂中。后将分别处理过的 MWNTs、PANI 和 PVDF 的三种分散或溶解液进行混合搅拌, 并再次超声搅拌 2 h, 使其均匀混合后, 将混合液放进电热鼓风箱中, 在 70 $^{\circ}\text{C}$  条件下鼓风加热, 干燥 5 h, 待 N-甲基吡咯烷酮溶剂大部分蒸发后, 混合溶液将逐渐变成黑色胶状粘稠性液体。将黑色胶状液体利用高压气泵喷嘴喷涂在用 600 号砂纸仔细打磨过的 PET 柔性衬底(尺寸: 5.5  $\times$  2  $\times$  0.02 cm)表面, 涂层厚度约为 25~40  $\mu\text{m}$ , 经过 6 h 的 70 $^{\circ}\text{C}$  加温烘干, 即形成所需的不同添加比例的 MWNTs/PANI/PVDF 纳米线与导电聚合物复合热电材料样品。

为了分别研究 MWNTs 与 PANI 的添加量对复合热电材料热电特性的影响, 本论文分别制备了三组不同 MWNTs 重量百分比的样品, 同时, 在固定 MWNTs 添加比条件下, 分别制备了 5 个不同 PANI 的添加量的样品, 因实验发现, 当 PVDF 添加量小于 25% 时, 复合热电材料样品的热电特性反而变差。所以, 实验中所有样品中的 PVDF 含量均为 0.4 g。实验制备样品的工艺配方及编号如表 1 所示。

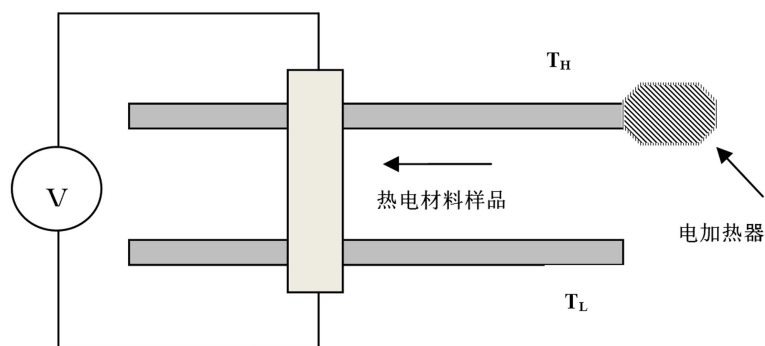
### 2.2. 测试与分析

用扫描电子显微镜(SEM, SU-8000)分析了制备的不同热电复合材料样品的表面织构和形貌特征。利用霍尔测量仪测量了不同样品的面电阻、体电阻及复合热电材料的电导率。

如图 1, 将制备的热电材料样品放置于两个尺寸为 20  $\times$  1  $\times$  0.5 cm 的紫铜条之间, 紫铜条间隔为 4 cm, 固定在木板上。上部的紫铜条的一端可电加热到较高温度  $T_H$ , 当达到热平衡后, 上部的紫铜条从左到右的温度就会从高到低变化, 温度变化范围为 300~400 K。而下部的紫铜条维持室温  $T_L$ 。热电材料样品可在上下紫铜条上滑移, 且在热电材料样品上下两端都用铜导线与外部测试电路连接。当复合热电材料样品放置在上下紫铜条之间任意位置时, 即可在热电材料涂层上下两端产生一个温度梯度  $T_H - T_L = \Delta T$ 。因热电材料涂层是喷涂在 PET 绝缘片之上的, 测试中只是 PET 绝缘片与紫铜条接触, 因此上下紫铜条与热电样品之间也是绝缘的。利用精度 0.1 $^{\circ}\text{C}$  的非接触式红外测温仪进行测温, 用 3706 型吉时利 7 位半数字万用表测量了不同碳管比例的热电样品在不同温度梯度下的开路温差电动势及外部连接不同负载电阻条件下的热电功率, 并依据公式, 计算出了热电材料的赛贝克系数  $S$  和热电优值  $ZT$ 。

**Table 1.** The number and preparation parameter of synthesized composite thermoelectric material samples  
**表 1.** 制备的复合热电材料的样品编号及工艺参数

PANI 的重量(g) MWNTs 的重量(g)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
0.05	a1	a2	a3	a4	a5
0.1	b1	b2	b3	b4	b5
0.2	c1	c2	c3	c4	c5



**Figure 1.** The thermoelectric properties test pattern of the MWNTs/PANI/PVDF composite thermoelectric material samples  
**图 1.** MWNTs/PANI/PVDF 复合热电材料特性测试图

### 3. 结果与讨论

图 2(a)给出了分散后滴在 Si 片上的 MWNTs 样品的 FESEM 图片, 可看到, MWNTs 呈长丝线状扭曲并彼此相互缠绕在一起, 平均管径约 20~100 nm, 长度 5~15  $\mu\text{m}$ , 单根碳管直径均匀, 生长异质结及缺陷比较少, 碳管中杂质也极少, 只能发现极个别的碳颗粒。这种碳管的长度及相互缠绕特性将在复合材料基体中可为制备的 MWNTs/PANI/PVDF 纳米线与导电聚合物复合热电材料提供较好的一维电子输运通道。

图 2(b)显示了制备的 MWNTs/PANI/PVDF 复合热电材料样品的实物照片。黑色区域即为喷涂 MWNTs/PANI/PVDF 复合涂层后的表面。可看出, 喷涂后, 复合热电材料膜层涂覆均匀, 表面平整, 干燥后可适度弯曲。

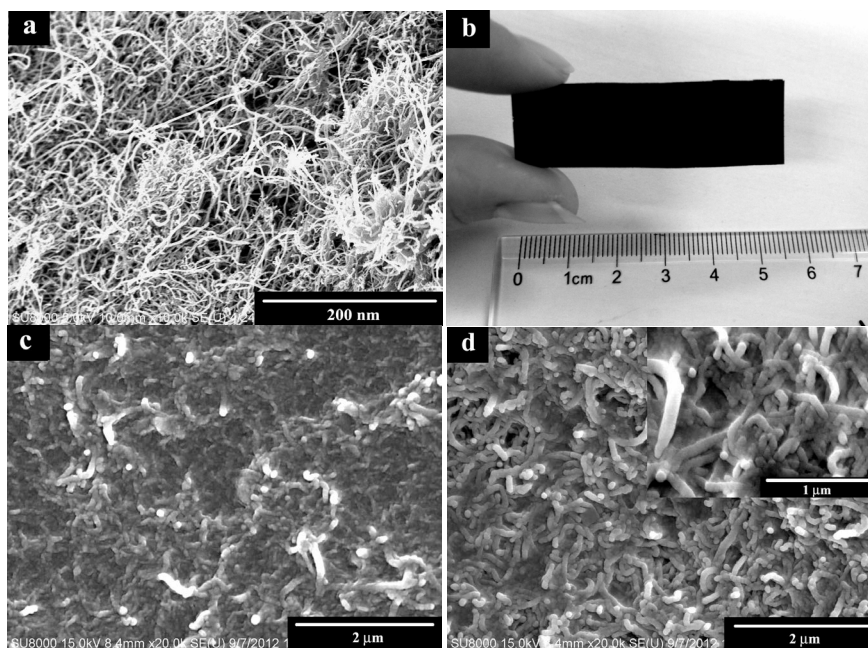
图 2(c)和图 2(d)给出了制备的不同热电材料样品的 SEM 照片。样品的 PANI 含量均为 0.2 g, 其中, 图 2(c)样品中的 MWNTs 含量为 0.05 g, 而图 2(d)样品中的 MWNTs 含量为 0.2 g, 是图 2(c)样品的 4 倍。从图片中可看出, 经强力超声分散过程处理后, 相互桥联与搭接的 MWNTs 与 PANI 微纳米颗粒一同均匀分散在 PVDF 聚合物中。当 MWNTs 添加量较少时, MWNTs 分布相对稀疏, 处于相互缠绕状态的 MWNTs 数量相对较少; 但随着碳管添加量的增加, 单位体积内, 体系中 MWNTs 的分布相对增多, 处于相互缠绕状态的 MWNTs 数量明显增加, 且分布也很均匀。

经对比图 2(a)、图 2(c)与图 2(d)中的 SEM 照片, 发现复合热电材料体系中的各种成份分布均匀, 膜层致密, 表面平整, 复合体中相互缠绕的 MWNTs 的直径比图 2(a)中的纯净 MWNTs 有明显增大。图 2(d)中左上角内插图给出了复合热电材料局部放大 SEM 照片。从中可清晰的看到, 单根 MWNTs 与 PANI 及 PVDF 复合后, 其表面确实都包裹了一层由 PANI 与 PVDF 组成的包覆层, 经与图 2(a)中的 MWNTs 直径进行对比, 发现该包覆层的厚度约为 50~100 nm。从图 2(c)与图 2(d)还能看到, 复合基体中, 不少 MWNTs 之间直接桥联搭接, 直径约 20~60 nm 的导电 PANI 聚合物颗粒直接嵌入复合基体中, 为载流子在复合热电材料涂层中从一端向另一端传输提供了便利的传输通道。另一方面, 因 MWNTs 和 PANI 导电聚合物



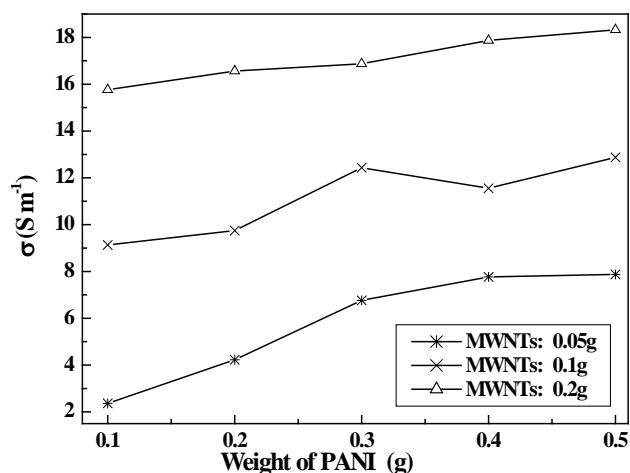
颗粒之间都有 PVDF 进行隔离，分散于复合热电材料基质中的 MWNTs 之间及与复合基体间还能形成大量的界面势垒，限制声子及低能电子的传导。其结果，将提高复合体的电导率，限制体系热导率的快速提高，这些因素都会对复合热电材料的 Seebeck 系数和热电优值的提高产生有利的影响[7] [8]。

图 3 给出了室温下，对应表 1 中制备的 MWNTs 含量分别为 0.05 g, 0.1 g 和 0.2 g 条件下，添加不同



**Figure 2.** SEM images of the MWNTs/PANI/PVDF thermoelectric composite material samples; (a) The SEM image of MWNTs; (b) The SEM image of No. a2 sample; (c) The SEM image of No. a2 sample; (d) The SEM image of No. c2 sample, and the inset is partial enlarged SEM image

**图 2.** MWNTs/PANI/PVDF 复合热电材料样品的 SEM 图片；(a) MWNTs 的图片；(b) 样品 a2 的照片；(c) 样品 a2 的 SEM 照片；(d) 样品 c2 的 SEM 照片，内插为局部放大 SEM 照片



**Figure 3.** The relation curve of electrical conductivity and PANI content of MWNTs/PANI/PVDF thermoelectric composite material samples at different PANI content with added MWNTs percentage contents are 0.05, 0.1, and 0.2 g, respectively

**图 3.** 室温下，MWNTs 含量分别为 0.05 g、0.1 g 和 0.2 g，不同 PANI 含量的 MWNTs/PANI/PVDF 复合热电材料样品的电导率变化关系图

PANI 含量的复合热电材料样品的电导率曲线图。图中横坐标是 PANI 含量变化轴，纵坐标是测试面电阻后换算得到的样品的电导率。可看出，当 MWNTs 含量一定时，样品的电导率随着 PANI 添加量的增大而增大，最高的电导率样品编号是 C5，其电导率约为  $18.326 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ，虽有样品出现了异常现象，但我们认为这可能是四探针法测试中的接触误差及系统误差造成的。也可看到，而当 PANI 含量一定时，样品的电导率也随着 MWNTs 含量的增大而增大。这是因为样品中 PANI 含量一定时，MWNTs 越多，复合热电材料体系中就会形成更多的一维电子隧穿通道，有利于载流子电子在基体中进行传输，从而提高了复合材料的电导率[9]。但文献研究也表明[6]-[8]，如果复合热电材料体系中 MWNTs 的含量过多，虽然体系的电导率还能进一步增大，但因体系中的聚合物的百分含量太少，体系的热导率也将迅速增加，这也不利于复合热电材料热电优值的改善。因此本实验中，我们将 PVDF 的最小添加量定为 25%，以此保持聚合物热电复合材料的导热性适当稳定，实验中选择的 MWNTs 的百分含量也就不能无限增大。这对 Seebeck 系数和热电优值的提高是非常重要的。

实验中我们也发现，当复合热电材料样品中的 PANI 及 MWNTs 含量都较低时，复合热电材料样品体系的电导率也较低，制备的样品的热电效应也不佳。图 4 给出了室温  $T_L$  为  $21^\circ\text{C}$  时，MWNTs 含量为 0.1 g 时，随着 PANI 含量的增加，5 种不同的复合热电材料样品的热电动势与热源温度  $T_H$  的变化关系曲线。可看出，在 MWNTs 质量百分含量一定的条件下，随着 PANI 含量的增加，热电材料样品的热电动势随高温热源温度  $T_H$  的升高及 PANI 含量的增加也随之增加。在高温热源温度  $T_H$  为 343K，MWNTs 含量为 0.1 g 条件下，不同 PANI 含量样品 a1~a5 的热电动势分别为 0.454 V、0.736 V、0.828 V、0.966 V 和 0.971 V，并且是逐渐增大的，其中 a5 样品的开路热电动势接近 1 V。说明 MWNTs 和 PANI 含量高的样品，通过 MWNTs 之间的交叉、链接和 PANI 导电聚合物微纳颗粒与 PVDF 聚合物的相互嵌合，形成了大量有利于载流子传输的一维电子传输路径和适合一定能量载流子跃迁迁移的小岛。同时，在提高电子的平均自由程与传输效率的同时，也在复合热电涂层中形成了大量的界面势垒，既改善了复合材料是导电性，也增加了对声子及低能电子的散射，复合材料的 Seebeck 系数和电导率确实比文献报道的单纯的碳管/聚合物热电材料有一定的提高[6]-[8]。

图 5 给出了室温  $T_L$  为  $21^\circ\text{C}$  时，表 1 中第 3 列样品，在 PANI 含量为 0.3 g 时，MWNTs 含量分别为 0.05 g、0.1 g 和 0.2 g 条件下制备的复合热电材料样品的热电动势与热源温度  $T_H$  的关系图。可看出，在 PANI 导电聚合物质量百分含量一定的条件下，随着复合材料体系中 MWNTs 含量的增加，样品的热电动势随高温热源温度  $T_H$  及 MWNTs 含量的增加也随之增加。在高温热源温度  $T_H$  为 343K，PANI 含量为 0.3 g 时，不同样品 a3、b3 和 c3 的热电动势分别为 0.576 V、0.828 V 和 1.712 V。说明当复合材料中 PVDF 及 PANI 含量一定的条件下，复合热电材料样品中的 MWNTs 含量越高，样品的热电特性就越好。

图 6 给出了 MWNTs 含量为 0.1 g 时，不同 PANI 含量的复合热电材料样品的 Seebeck 系数的绝对值与热源温度  $T_H$  的关系图。可看到，随 PANI 含量的增加，S 系数的变化呈现了先增加，后逐渐减小的变化趋势。

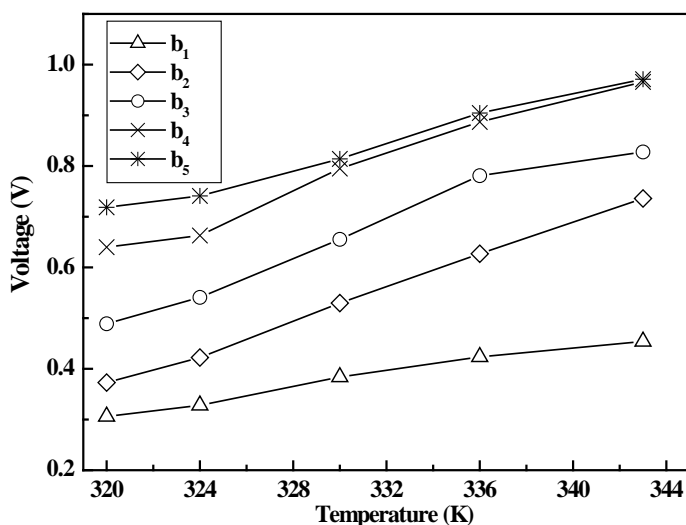
依据理论[10]，碳管百分比较高条件下构成的薄膜型复合热电材料，可用非均相模型给出的经验公式来描述其塞贝克系数 S。

$$S(T) = bT + cT^{\frac{1}{2}} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right]$$

这里  $T$  是温度， $b$  和  $c$  分别是与复合热电体系中金属和半导体材料对电输运贡献大小有关的常数， $T_0$  是与碳管间跃迁能量差有关的常数， $d$  是与热电复合体系内部碳管之间接触构型有关的跃迁尺度， $T^{1/2}$  项是指数加权项，用于抑制低温下半导体对 S 系数的贡献。从图 6 中得到的被测试样品给出的 S 系数变化曲线可看出，随测试温度的增加，被测样品的 S 系数的绝对值首先迅速增加，但随测试温度的进一步

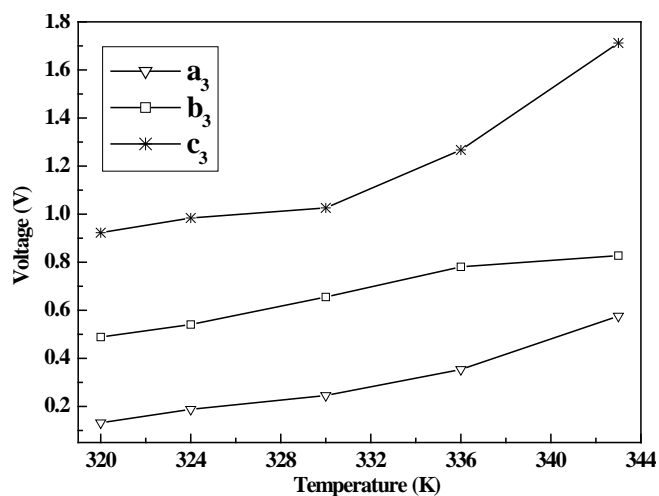
提高,  $S$  系数的绝对值增长趋势明显受到抑制, 基本符合上述非均相模型给出的由直线项和负指数项共同描述的  $S$  系数的变化规律方程。

从图 6 中可得到, MWNTs 含量为 0.1 g 时, 不同 PANI 含量的复合热电材料样品中添加的 PANI 百分含量越多, 其塞贝克系数绝对值相对也越大, 在高温热源温度  $T_H$  为 343K 的条件下, 从 b1 到 b5 样品的塞贝克系数  $S$  绝对值分别为  $4.357 \text{ mV}\cdot\text{k}^{-1}$ ,  $15.571 \text{ mV}\cdot\text{k}^{-1}$ ,  $6.686 \text{ mV}\cdot\text{k}^{-1}$ ,  $11.286 \text{ mV}\cdot\text{k}^{-1}$  和  $9.529 \text{ mV}\cdot\text{k}^{-1}$ 。依据文献[11]和我们测得的数据, 一般情况下, 不同 PANI/MWNTs 含量的复合热电材料样品的热导率平



**Figure 4.** The relation curves of thermoelectric voltage and temperature  $T_H$  of the MWNTs/PANI/PVDF thermoelectric composite material samples at different PANI percentage weight with the added MWNTs is 0.1 g conditions

**图 4.** MWNTs 含量为 0.1 g 时, 不同 PANI 含量的 MWNTs/PANI/PVDF 复合热电材料样品的热电动势与热源温度  $T_H$  的关系图

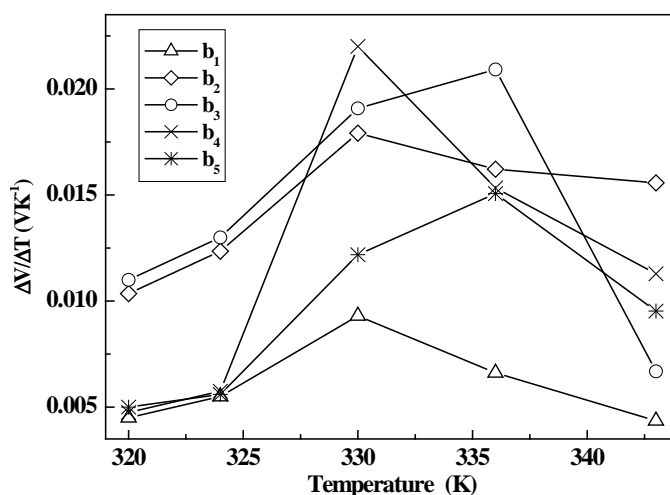


**Figure 5.** The relation curve of thermoelectric voltage and temperature  $T_H$  of MWNTs/PANI/PVDF thermoelectric composite material samples at different MWNTs percentage weight with the PANI weight is 0.3 g conditions

**图 5.** PANI 含量为 0.3 g 时, 不同 MWNTs 含量的 MWNTs/PANI/PVDF 复合热电材料样品的热电动势与热源温度  $T_H$  的关系图

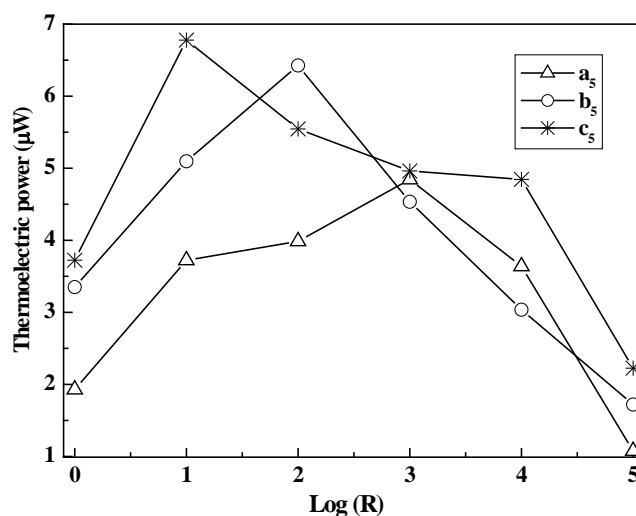
均值约为  $0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，将其带入热电优值公式，利用我们测得的数据，可得则本实验制备的不同复合热电样品的热电优值的平均值约为  $0.24$ ，该结果比文献的数值都略有增加[5]-[9]，说明采用 MWNTs、PANI 及 PVDF 三种材料构建新型热电涂层材料的技术是可行的，该方法技术简单，成本低廉，有一定应用价值。

图 7 给出了测试高温端温度为  $343 \text{ K}$ ，低温端室温温度为  $294 \text{ K}$  条件下，制备的不同 MWNTs 添加量的  $a_5$ 、 $b_5$  和  $c_5$  复合热电材料样品在外连  $1\sim 10 \text{ K}\Omega$  不同负载电阻时的热电输出功率变化曲线。负载电阻阻值以欧姆标定，但因测试中选用的不同电阻数值变化范围较大，因此，图 7 中对负载电阻横坐标使用



**Figure 6.** The relation curve of  $S = \Delta V/\Delta T$  absolute value and heat source temperature  $T_H$  of the thermoelectric composite material samples at different PANI percentage weight with the added MWNTs weight is  $0.1 \text{ g}$  conditions

**图 6.** MWNTs 含量为  $0.1 \text{ g}$  时，不同 PANI 含量的复合热电材料样品的  $S = \Delta V/\Delta T$  的绝对值与热源温度  $T_H$  的关系图



**Figure 7.** Thermoelectric power curve of the thermoelectric composite material samples with different external load resistances. And the test samples were synthesized at different added MWNTs weight, PANI percentage weight is  $0.5 \text{ g}$ , the test temperature is at  $343.5^\circ\text{C}$

**图 7.** PANI 含量为  $0.5 \text{ g}$  时，在  $T_H$  为  $343 \text{ K}$  下，不同 MWNTs 含量的复合热电材料样品外接不同负载电阻时的热电功率变化曲线



了对数标定, 因此横轴上的单位不再用欧姆。对比发现, 每个被测样品的热电功率随外加负载电阻的增加都呈现了先增加, 逐渐达到最大值, 后又随之减小的变化趋势。这是因测试中的外电路使用的是纯电阻负载, 此时, 只有外电路电阻  $R$  和热电电源内阻  $r$  相等时, 电源的输出功率才有极大值。在 PANI 一定的条件下啊, 随着 MWNTs 添加量的增加, 样品的电导率也随之增加, 电源内阻会随之减小, 因此,  $c5$  样品的热电功率最大值对应的外加负载电阻要小于  $a5$  及  $b5$  样品的对应负载电阻。但因  $c5$  样品的电导率大于  $a5$  及  $b5$  样品, 其输出功率最大值的数值也大于后两者的数值。经测试,  $c5$  样品输出热电功率的最大值出现在外加负载为  $100\ \Omega$  时, 其大小约为  $7\ \mu\text{W}$ 。图 7 给出的样品外接不同负载电阻时的热电功率变化曲线与文献中预测的碳纳米管/聚合物热电材料热电功率变化曲线变化关系一致[6][10]。

#### 4. 结论

采用共混法制备了 MWNTs/PANI/PVDF 涂层型三元复合热电材料涂层样品, 通过对其热电特性研究发现, 将一定量的 MWNTs 和 PANI 导电聚合物颗粒添加到 PVDF 有机聚合物中, 利用分散于 PVDF 聚合物中的 MWNTs 提供的一维电子传输路径及与复合基体间产生的界面势垒作用, 加上均匀分散在复合基体中的 PANI 导电聚合物颗粒具有的较高的导电特性及较低的热导率, 复合热电材料的热电特性得到显著提高。研究发现, 复合体中的 MWNTs 和 PANI 重量百分比越高, 一定温度梯度下样品的热电电动势就越大。但当样品中的 PVDF 少于 25% 重量百分比时, 因其热导率将快速提高, 复合体的热电特性反而变差。测试发现, 制备的最好的复合热电材料样品的热电电动势可达  $1\ \text{V}$ , 热电功率可达  $7\ \mu\text{W}$ , 热电优值约为 0.24。该种热电材料有望应用于微纳米电子器件和微纳机电系统的供电电源系统中。

#### 基金项目

感谢国家自然科学基金项目(61076104, 10804040), 辽宁省创新团队基金项目(901142)的资助。

#### 参考文献 (References)

- [1] We, J.H., Kim, S.J., Kim, G.S. and Cho, B.J. (2013) Improvement of thermoelectric properties of screen-printed  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thick film by optimization of the annealing process. *Journal of Alloys and Compounds*, **552**, 107-110.
- [2] Baxendale, M., Lim, K.G. and Amaratunga, G.L. (2000) Thermoelectric power of aligned and randomly oriented carbon nanotubes. *Physical Review B*, **61**, 12705-12708.
- [3] Boukai, A., Bunimovich, Y., Tahir-Kheli, J., Yu, J.K., Goddard, W. and Heath, J. (2008) Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, **451**, 168-171.
- [4] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T. and Quinn, B.O. (2001) Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, **413**, 597-602.
- [5] Hewitt, C.A., Kaiser, A.B., Siegmar, R., Matt, C., Richard, C. and Carroll, D.L. (2012) Multilayered carbon nanotube/polymer composite based thermoelectric fabrics. *Nano Letters*, **10**, 1021-1025.
- [6] Hewitt, C.A., Kaiser, A.B., Roth, S., Craps, M., Czerw, R. and Carroll, D.L. (2011) Varying the concentration of single walled carbon nanotubes in thin film polymer composites and its effect on thermoelectric power. *Applied Physics Letters*, **98**, 183110-183113.
- [7] Skakalova, V., Kaiser, A.B., Woo, Y.S. and Roth, S. (2006) Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks. *Physical Review B*, **74**, 085403-085413.
- [8] Kim, D., Kim, Y., Choi, K., Grunlan, J.C. and Yu, C. (2010) Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate). *ACS Nano*, **4**, 513-523.
- [9] Lu, L., Kang, N., Kong, W.J., Zhang, D.L., Pan, Z.W. and Xie, S.S. (2003) The unconventional electronic properties of multiwall carbon nanotubes. *Physica E*, **18**, 214-215.
- [10] Choi, Y.M., Lee, D.S., Czerw, R., Chiu, P.W., Grobert, N., Terrones, M., Reyes, R.M., Terrones, H., Charlier, J.C., Ajayan, P.M., Roth, S., Carroll, D.L. and Park, Y.W. (2003) Nonlinear Behavior in the Thermopower of Doped Carbon Nanotubes Due to Strong, Localized States. *Nano Letters*, **3**, 839-842.
- [11] 张庆丽 (2012) 聚苯胺纳米复合材料的制备及热电性能研究. 硕士论文, 东华大学, 上海.