

物理所在高热电功率因子的碳纳米管宏观体及其热电性质的测量研究中取得进展

热电模块能把产生于自然热源的热能和工业生产、日常生活中普遍存在的废热直接转换为有价值的电能。为了迎合能源的可持续发展战略，应该投入更多的努力去发展对环境友好且价格低廉的热电材料。碳纳米管具有优异的电学性能和独特的优势，在柔性热电应用方面引起了巨大关注。目前对于碳纳米管的热电研究主要集中在碳纳米管薄膜和碳纳米管/聚合物复合薄膜上，这些样品几乎都是基于分散的碳纳米管溶液制备的，得到的热电薄膜普遍电导率较低，从而导致了整体热电功率因子不是很高，直接限制了材料能输出的最大功率。研究者一般要通过较为繁琐的复合工艺，才能制备得到高功率因子的热电薄膜。此外，由于薄膜面内热导率的测量困难，特别是厚度较薄的薄膜，大部分研究者用的是面外方向的热导率或者是借鉴其它文献中类似碳纳米管样品的热导率值来估算热电优值。薄膜往往存在各向异性，因此评估得到的热电性能误差较大。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室（筹）先进材料与结构分析实验室“纳米材料与介观物理”研究小组，多年来一直致力于碳纳米管的制备、物性与应用研究。在以往工作的基础上，该课题组中科院院士解思深指导的博士生周文斌与该组博士生范庆霞、博士王艳春、研究员周维亚等人发展了一种简捷、便利的热电性质的测量方法及装置（中国发明专利申请号：201510172983.1），能够测量同一个准一维导电样品在同一个方向上的热电性质（热导率、电导率和塞贝克系数），解决了碳纳米管薄膜面内热导率测量困难的问题。

利用自主设计的准一维导电材料热电性质的测量装置，可以在 10^{-4} Pa的高真空下进行热导率的测量，有效排除了碳纳米管薄膜巨大的对流散热的影响，并基于一维稳态热输运方程，在建立理论模型时考虑了辐射散热的影响，根据理论推导得到的公式，可以在高真空环境下通直流电使样品自加热，测量样品电阻与温度的依赖关系用于温度监测，样品本身作为加热器和电阻温度计，无须引入额外加热或测温装置，最终只需测量样品悬空段的电阻，即可计算材料的热导率。此外，还可以利用该热电性质测量装置，采用四电极法和稳态法测量同一个薄膜条带或者纤维的电导率和塞贝克系数，最终实现热电性能的准确评估。通过对浮动催化化学气相沉积法制备的碳纳米管薄膜和纤维热电性质的系统研究，结果表明这些连续网络碳纳米管薄膜和纤维拥有优异的p型热电功率因子（室温下最大值为 $2482 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ ），是理想的绿色、柔性热电材料。相关研究结果发表在Small（2016, 12, 3407–3414）上。

该工作得到了科技部、国家自然科学基金委和中科院等项目的支持。

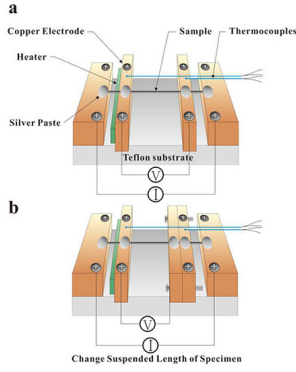


图1 (a) 热电性测试样品台的内部示意图, (b) 改变样品悬空长度的样品台示意图。

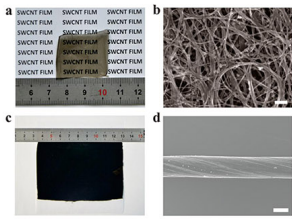


图2 基于直接生长的碳纳米管薄膜的柔性宏观体的形貌表征。直接生长的碳纳米管薄膜的 (a) 光学照片和 (b) SEM图像 (Scale bar 100 nm)。 (c) 由连续生长的碳纳米管薄膜制备的 sheet 的光学照片。 (d) 控制直接生长的碳纳米管薄膜制备的碳纳米管纤维的 SEM 图像 (Scale bar 20 nm), 纤维直径为 20 nm。

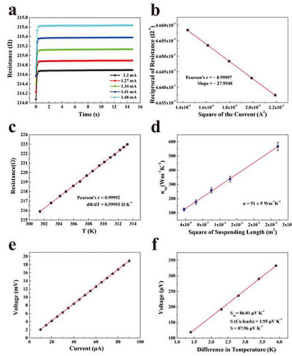


图3 直接生长的碳纳米管薄膜的热电性质测量。(a-d) 在 6×10^{-4} Pa 的静态真空下的面内热导率的测量。(a) 悬空薄膜在不同加热电流下电阻随时间的变化。(b) $R \propto I^2$ 曲线。(c) 小温区内测得的 $R \sim T$ 曲线。(d) 表现热导率随悬空长度的平方变化曲线。(e-f) 在空气氛围下电导率和塞贝克系数的测量。(e) 测量得到的 $I^2 - R$ 曲线。(f) 悬空薄膜在不同温差下测得的稳态电压差, 斜率为塞贝克系数, 考虑导电的塞贝克系数后, 可得到样品本身的塞贝克系数。

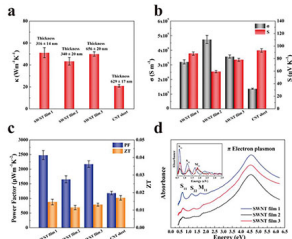


图4 碳纳米管薄膜室温下的热电性质。(a) 测量得到的面内方向的热导率。(b) 面内方向的热导率和塞贝克系数。(c) 计算得到的热电功率因子和 ZT 值。(d) 不同碳纳米管薄膜的紫外-可见-近红外吸收光谱, 插图是因为电子等离激元吸收峰后的吸收光谱。

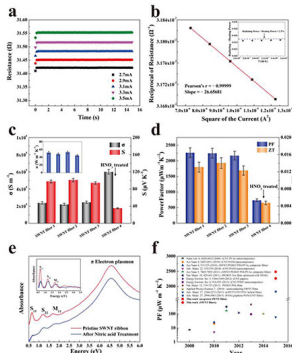


图5 碳纳米管纤维室温下的热电性质。(a) 面内热导率测量时纤维在不同加热电流下的电阻随时间的变化。(b) 获得的 $I^2 - R$ 曲线。(c-d) 不同碳纳米管纤维热电性质的比较, 其中 CNT fiber 4 是控制实验处理过的碳纳米管薄膜制备得到的。(e) 同一块碳纳米管薄膜经酸处理前后的紫外-可见-近红外吸收光谱。(f) 与最近报导的不同形态柔性热电材料功率因子的比较。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/102252.html>