

聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合热电材料的制备及其性能研究*

吴子华 谢华清[†]

(上海第二工业大学城市建设与环境工程学院, 上海 201209)

(2011年6月21日收到; 2011年8月19日收到修改稿)

本文以流变相反应法原位合成了聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合热电材料, 并对其热电性能进行表征, 研究了放电等离子烧结时保温时间对其热电性能的影响。结果发现, 复合材料铁氧体颗粒粒径为 100—300 nm, 其外部被一层聚对苯撑膜包覆。电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的跳跃机理在铁氧体电导中占主导作用, 因此聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料具有 n 型导电特性。随着保温时间增加, 复合材料电导率基本不变, 但热导率逐渐增大且 Seebeck 系数逐渐减小, 导致热电优值系数降低。由于结合了有机物高电导率和低热导率以及无机材料高赛贝克系数的优点, 所制备的复合材料热电性能较单一材料有较大提高。

关键词: 纳米复合, 热电性能, 聚对苯撑, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

PACS: 65.80.-g, 72.20.Jv, 73.63.Bd, 81.07.Pr

1 引言

热电材料是一种利用半导体的塞贝克效应 (Seebeck) 和帕尔贴效应 (Peltier) 实现热能与电能直接转换的功能材料^[1–4], 目前主要应用于热电发电和热电制冷。热电转换装置具有体积小、可靠性高、无污染、无噪声、适用温度广等特点, 作为特殊电源以及高精度温控器件在空间技术、军事装备、IT 技术等高新技术领域获得了广泛应用。

热电性能一般用无量纲优值系数 (figure of merit) ZT 进行描述, ZT 由材料的赛贝克系数 S 、电导率 δ 、导热系数 k 和绝对温度 T 表示为 $ZT = \delta S^2 T / k$ 。ZT 值越大, 材料的热电转换效率越高。将有机和无机材料复合起来, 结合这两种材料各自的优点, 有可能改善其热电性能。近年来, 研究发现某些有机导电聚合物是另一类有前途的热电材料, 与无机热电材料相比, 具有加工简单、易于规模化生产等优点, 但其赛贝克系数偏低, 导致热电

优值偏小, 限制了其作为热电材料的应用。导电聚合物具有低的热导率和高的电导率, 而无机材料具有较高的 Seebeck 系数, 将有机 - 无机材料进行复合, 既可以利用聚合物低的热导率和高的电导率, 也可以利用无机材料高的 Seebeck 系数, 有可能制备出高性能的热电材料。Wang 等对 PbTe- 聚苯胺的原位复合制备方法及热电性能进行研究发现, 有机无机纳米复合, 有效提高了材料的功率因子^[5]。Ohtki 等通过在 ZnO 中引入碳纳米颗粒或聚合物, 使其 ZT 值提高至 0.4^[6,7]。Liu 等通过原位复合的方式获得了 PANi-NaFe₄P₁₂ 复合热电材料体系, 提高了材料的功率因子^[8]。Hostler 等通过在聚苯胺基体材料中分散 Bi 纳米颗粒的方式合成了 Bi-PANi 纳米复合热电材料^[9]。Pinter 等研究发现 Ag-poly (3-octylthiophene) 纳米复合材料的赛贝克系数高达 1283 $\mu\text{V/K}$ ^[10]。Yu 等对碳纳米管与聚合物组成的复合材料的热电性能研究发现, 电导率随碳纳米管输运网络的建立大幅度增加, 而赛贝克系数和热

* 新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-10-883) 和东方学者岗位计划资助的课题。

† E-mail: hqxie@eed.sspu.cn

导率基本不变, 进而提高材料体系的热电优值^[1]. LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 具有高的赛贝克系数, 且其电导可调性高; 而聚对苯撑具有非常高的电导和很低的热导率, 其高温稳定性很好, 可以充分发挥氧化物热电材料的高温性能. 因此, 本文选取聚对苯撑与铁氧体材料 LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 作为研究对象, 通过流变相反应法实现了聚对苯撑与铁氧体材料 LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 的原位纳米复合. 材料的赛贝克系数由单一聚对苯撑的 10 $\mu\text{V/K}$ 增加到 120 $\mu\text{V/K}$ 以上, 同时导电率并没有发生数量级的变化. 这表明若通过进一步调控制备条件和材料组分, 通过导电聚合物与无机材料原位纳米复合可获得良好的热电性能. 此外, 发现 SPS 保温时间增加, 铁氧体晶粒长大, 使得热导率增大而赛贝克系数减小, ZT 值降低.

2 实验方法

2.1 聚对苯撑的制备

按摩尔比为苯 : AlCl₃ : CuCl₂·2H₂O = 8 : 2 : 1 分别称取苯(国药, 99.5%, 密度 0.885 g/cm³), AlCl₃(国药, 99%) 和 CuCl₂·2H₂O(国药, 99%), 依次加入三颈瓶. 在搅拌及氮气保护下, 油浴缓慢升温至 40 °C 并保温, 经过一段时间的诱导期, 溶液颜色由无色透明变为浅棕色, 最后变为咖啡色, 反应大约进行 2 h, 然后冷却至室温. 向反应后的三颈瓶中缓慢加入大量去离子水, 反复过滤多次. 将过滤后的产物在 90 °C 烘箱中干燥 200 min, 得到聚对苯撑粉末.

2.2 聚对苯撑/LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体纳米复合材料的制备

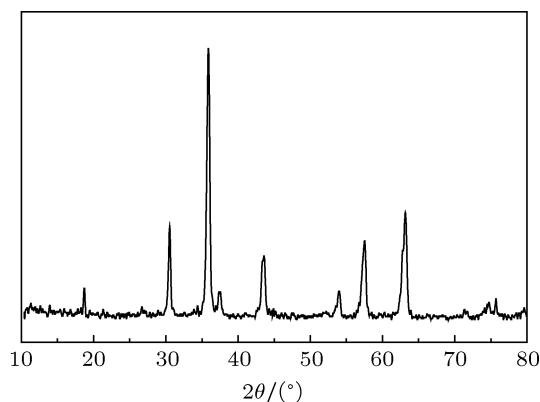
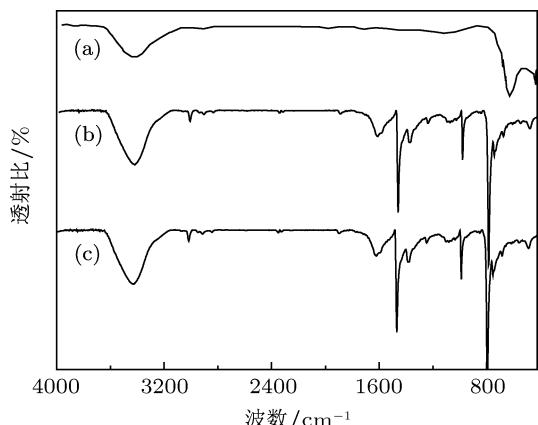
采用流变相反应法制备聚对苯撑/LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体纳米复合粉末^[5,6]. 按化学计量比称取适量的 Li₂CO₃(国药, 分析纯, 99%), NiSO₄·6H₂O(国药, 分析纯, 99%), Fe₂O₃(国药, 分析纯, 99%), H₂C₂O₄·2H₂O(国药, 分析纯, 99%), 同时加入质量分数为 9% 的聚对苯撑粉末, 在玛瑙研钵中研磨 70 min 以混合均匀, 加入一定量的乙醇调制成流体. 然后将流体转移到不锈钢反应釜中, 在 125 °C 恒温反应 48 h, 取出反应物用去离子水和乙醇反复洗涤和过滤, 以去除 SO₄²⁻ 和过量的乙酸. 过滤后

的产物在 60 °C 干燥 12 h, 得到复合草酸盐前驱物, 再放入高温炉中灼烧, 温度为 1000 °C, 时间为 5 h. 灼烧后的粉末样品用放电等离子(spark plasma sintering, SPS) 烧结成 Φ 10 的圆片, 厚度为 1.5 mm. 烧结温度为 780 °C, 压力为 4.7 kN. 为了考察保温时间对运输性能的影响, 所采用的保温时间分别为 0 min, 5 min 和 10 min. 相结构用德国布鲁克公司生产的 D8-Advantage X 射线衍射仪、德国布鲁克公司生产的 V-70 红外光谱仪测试表征. 微观结构用荷兰 Philips 公司生产的 TEM 表征, 型号: FEI Techai G20. 热扩散系数测试采用美国安特公司生产的 FL4100 激光热导仪, 测试结果给出样品的热扩散系数 λ , 热导率 k 由公式 $k = d\lambda C_p$ 计算, 其中 C_p 为样品的比热, d 为样品的密度. 电导率和赛贝克系数由日本 ULVAC-RIKO 公司生产的 ZEM-3 测试. 根据 $k_L = k - k_E$ 计算声子热导率 k_L , 其中电子热导率 k_E 由 $k_E = L\delta T$ 决定. $L = 2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 为洛伦兹常数, δ 为材料的电导率. T 为绝对温度.

3 实验结果与讨论

图 1 为聚对苯撑/LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 纳米复合材料的 X 射线衍射图, 可以看出所制备的 LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 为单相立方尖晶石结构. 在 XRD 图谱中未能发现与聚对苯撑有关的衍射峰, 这可能是由于聚对苯撑的量较少, 或聚合物呈无定形态且经过高温烧结时并没有明显的碳化和晶化.

LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体、聚对苯撑和聚对苯撑/LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 纳米复合材料在 4000—400 cm⁻¹ 之间的红外光谱如图 2 所示. 在 LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 的红外光谱图中(图 2(a)), 3400 cm⁻¹ 附近的吸收峰为吸附水的特征峰, 位于 615 cm⁻¹ 和 436 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别是铁氧体中八面体位和四面体位的特征伸缩振动; 在聚对苯撑的红外光谱中(图 2(b)), 765 cm⁻¹ 和 805 cm⁻¹ 处的峰分别反映苯环间位连接和对位连接, 1000 cm⁻¹ 左右的峰表示对位取代苯环的 C-C 伸缩振动, 1400 cm⁻¹ 和 1480 cm⁻¹ 处的峰为苯环的骨架振动; 图 2(c) 中聚对苯撑/LiNi_{0.5}Fe₂O₄ 复合材料的红外光谱图与聚对苯撑相似, 但吸收峰的位置均有一定的红移, 这是由于在铁氧体与聚合物复合过程中, 铁氧体颗粒被聚合物

图 1 聚对苯撑与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料 XRD 图谱图 2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a)、聚对苯撑(b)和聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料红外光谱

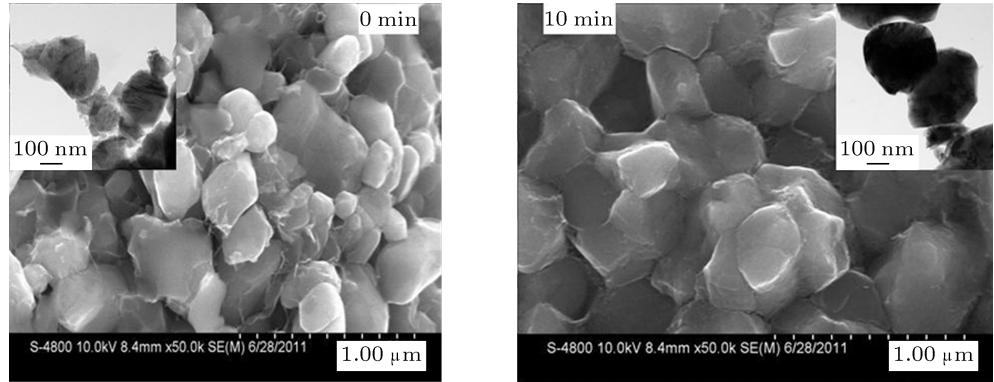
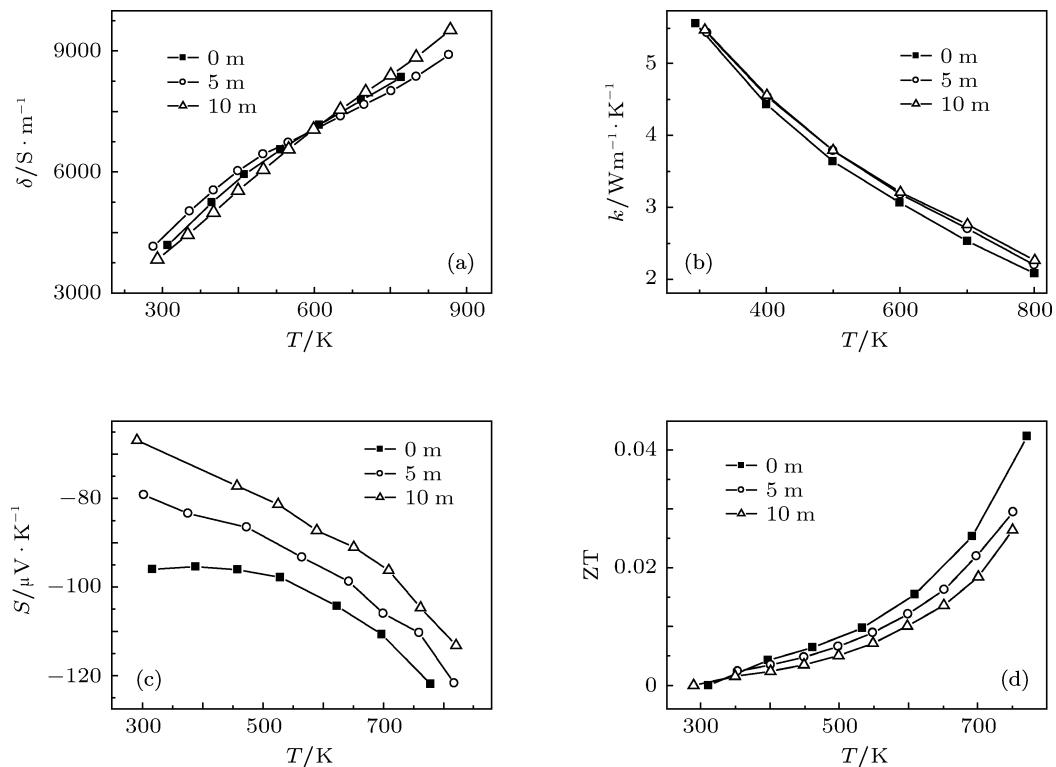
分子包覆, 它们之间产生的键合作用使聚合物分子链上的电子云密度下降, 从而影响与之结合的原子的振动频率, 降低原子间的力常数, 导致复合物的吸收峰红移。这一结果与图 3 中扫描电镜和透射电镜照片相对应, 扫描电镜照片可以看出, 铁氧化晶粒外被一层膜状聚对苯撑包裹。保温 0 min 复合材料中铁氧化晶粒大小不均匀, 存在大量的小晶粒; 而保温 10 min 样品, 其晶粒大小比较均匀, 平均粒径较大且保温 10 min 样品中晶粒直接间距减小, 晶粒之间以及铁氧化与聚对苯撑之间的结合更加紧密。透射电镜照片中可以看出, 复合物中铁氧化颜色较深, 其外部被一层颜色较浅的絮状聚对苯撑所包覆, 晶粒大小在 100—300 nm 之间。

图 4(a) 为聚对苯撑/ LiNi 铁氧化复合材料的电导率与测量温度之间的关系。加入相同质量分数的聚对苯撑, 改变保温时间对复合材料的电导率影响不大。不同保温时间的烧结样品均呈半导体特性, 电导率随温度的升高而逐渐增大。不同保温时间制备样品的斜率略有不同, 这可能是由于 SPS 烧结是

在惰性气氛下进行, 较长时间的保温导致铁氧化体中氧离子的浓度发生变化。在复杂氧化物材料中, 氧离子和电子输运均对材料的电导率有贡献 [12–14]。氧离子浓度改变将对其输运特性产生较大的影响。改变保温时间会导致晶粒大小的变化(见图 3), 但由于铁氧化体本身的导电性能较差, 所以其晶粒长大对导电性能没有明显的影响。

图 4(b) 为聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的热导率随温度的变化关系。随着保温时间延长, 材料的热导率略有增加, 尤其在高温下热导率的差别较为明显, 如在 800 K 时, 保温 0 min 样品的热导率为 $2.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 保温 5 min 为 $2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 保温 10 min 则为 $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。热导率是由声子热导和电子热导两部分组成, 电子热导 k_E 与电导率之间满足 Wiedemann-Franz 关系, 即 $k_E = L\delta T$, L 为洛伦兹常数, δ 为电导率, T 为绝对温度; 声子热导 k_L 可由 $k_L = k - k_E$ 求得。由于聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料的电导率较小, 其总的热导率大部分来源于声子的贡献。保温时间延长使得铁氧化体晶粒长大, 晶界减少, 对声子运输的散射减弱。从而导致热导率增大。

图 4(c) 所示为聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的赛贝克系数与测量温度之间的关系。所有样品 Seebeck 系数的绝对值均随测量温度升高而增大, 且随着保温时间延长而逐渐减小。Patrakeev 等研究发现, 铁氧化体的赛贝克系数与退火温度及时间存在一定的关系。退火引起铁氧化体中氧离子浓度的变化, 而氧离子变化将导致材料中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间比例改变。在铁氧化体中, $S = (k/e)\ln(N_p/\beta p)$, 其中 k 为玻尔兹曼常数, e 为电子电荷, p 和 N_p 分别为 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度。由此可以看出, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度变化将引起赛贝克系数变化 [15]。在 LiNi 铁氧化体中, 既存在来自于电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间跳跃产生的 n 型导电, 又存在空穴在 Ni^{3+} 和 Ni^{2+} 之间跳跃产生的 p 型导电 [12]。从图中可以看出, 赛贝克系数为负数表明所有的复合材料均呈 n 型导电特性。根据实验测得的室温电导率和赛贝克系数, 由公式 $n = N \exp(-Se/k)$ 可以估算材料的载流子浓度, 其中 N 为态密度, 对于铁氧化体类的低流动性半导体材料, N 可以用数值 10^{22} cm^{-3} 代替。 S 代表赛贝克系数, e 为电子电荷, k 为玻尔兹曼常数。由

图 3 聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的扫描电镜和透射电镜照片图 4 聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料热电性能与温度的关系

公式可知, 赛贝克系数越大, 载流子浓度越小。但将室温实验数据代入公式发现与公式并非完全符合, 这可能是因为复合材料的电导率和赛贝克系数应由聚对苯撑和铁氧体的相关性质共同决定。对于二元复合材料体系, 其电导率和赛贝克系数可由并联模型和串联模型在忽略边界效应的基础上粗略估计, 假定 S_1 , k_1 , δ_1 和 x 为聚对苯撑的赛贝克系数、热导率、电导率和体积分数; S_2 , k_2 和 δ_2 分别为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的赛贝克系数、热导率和电导率,

那么, 由串联模型

$$S = [(S_1x/k_1) + (S_2x/k_2)]/[(x/k_1) + (1-x)/k_2], \quad (1)$$

$$\delta = \delta_1\delta_2/[x\delta_2 + (1-x)\delta_1]. \quad (2)$$

而并联模型为

$$S = [S_1\delta_1x + S_2\delta_2(1-x)][x\delta_1 + (1-x)\delta_2], \quad (3)$$

$$\delta = \delta_1 + (1-x)\delta_2. \quad (4)$$

计算结果发现赛贝克系数比实验数值大得多,主要原因可能在于计算时忽略了界面作用,因此设法降低两种材料的界面对电输运的散射是提高热电性能的有效途径之一^[16,17].

聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 复合材料的热电优值 ZT 如图 4(d) 所示。样品的 ZT 值均随测量温度升高而逐渐增大。ZT 值随 SPS 保温时间增加而减小, 这主要归因于热导率的增大和赛贝克系数的减小。理论研究发现^[18–21], 有机无机复合材料的功率因子与有机和无机的能级差别有关, 而热导与有机无机界面结合强度等有关。聚对苯撑的赛贝克系数为十几 $\mu\text{V/K}$, 而电导率为 500 S/cm 左右, 有机物的热导率一般为 1 W/mk 以下^[22]; 而铁氧体的电导率极小, 赛贝克系数大约在几 V/K 左右, 氧化物的热导率一般在 5 W/mk 以上^[23]。可以看出, 单一组分的聚对苯撑或铁氧体的热电性能都很差。虽然本实验所获得的热电优值相对传统热电材料偏小, 但复合材料的热电优值比单一组成材料大很多, 说明有机无机复合在一定程度上有效结合了有机物的高电导率和低热导率以及无机材料的高赛贝克系数。通过调整组份的能带结构与显微结构, 有望进一步提高材料体系的热电性能, 从而为寻找高性能

热电材料提供一种可能途径。

4 结 论

采用流变相反应法原位合成了聚对苯撑/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米复合热电材料, 并对其热电性能进行了表征, 研究了 SPS 烧结时保温时间对其热电性能的影响。主要结论如下:

1. 复合材料内铁氧体颗粒粒径在 100—300 nm 之间, 颜色较深, 其外部被一层颜色较浅的聚对苯撑膜包覆。复合材料具有 n 型导电特性, 其导电机理中电子在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间跳跃起主导作用
2. 复合材料电导率基本不随烧结保温时间变化而变化; 而随着保温时间延长, 晶粒长大使得材料的热导率增大, Seebeck 系数的绝对值逐渐减小, 最终导致热电优值降低。
3. 复合材料的电导率和赛贝克系数应由聚对苯撑和铁氧体的相关性质共同决定, 结合了有机物高电导率和低热导率以及无机材料高赛贝克系数的优点, 使其热电性能较单一材料有了明显提高, 这为寻找高性能热电材料提供一种可能途径。

-
- [1] Li J B, Li J F 2005 *New Energy Materials and Application Technology* (Beijing: Tsinghua University Press) p333–345 (in Chinese) [李建保, 李敬锋 2005 新能源材料及其应用 第一版 (北京: 清华大学出版社) 第 333—345 页]
- [2] Majumdar A 2004 *Science* **303** 777
- [3] Pei Y Z, Yang J, Chen L D, Zhang W Q, Salvador J R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 042101
- [4] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1120 (in Chinese) [唐新峰, 陈立东, 俊藤孝, 平井敏雄, 袁润章 2000 物理学报 **49** 1120]
- [5] Wang Y Y, Cai K F, Yin J L, An B J, Du Y, Yao X 2011 *J. Nanopart. Res.* **13** 533
- [6] Ohtaki M, Maehara S, Shinge S 2003 *Proc. 22th Int. Conf. Thermoelectrics* (France) 171
- [7] Pichanusakorn P, Bandaru P 2010 *Materials Science and Engineering R* **67** 19
- [8] Liu H, Wang J Y, Cui H M, Shi R J, Hu X B, Zi Z P 2004 *Synth. Met.* **145** 75
- [9] Hostler S R, Kaul P, Day K, Qu V, Cullen C, Abranson A R, Xiao F Q, Burda C 2006 *Proceedings of the intersociety conference on thermomechanical phenomena in electric systems* p1400–1405
- [10] Pinter E, Fekete Z A, Berkesi O, Makra P, Patzko A, Visy C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11872
- [11] Yu C, Kim Y S, Kim D, Grunlan J C 2008 *Nano Lett.* **8** 4428
- [12] Hilli M F A, Li S, Kassim K S 2009 *Materials Science and Engineering B* **158** 1
- [13] Patrakeev M V, Mitberg E B, Lakhtin A A, Leonidov I A, Kozhevnikov V L, Kharton V V, Avdeev M, Marques F M B 2002 *Journal of Solid State Chemistry* **167** 203
- [14] Su X L, Tang X F, Li Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2860 (in Chinese) [苏贤礼, 唐新峰, 李涵 2010 物理学报 **59** 2860]
- [15] Patrakeev M V, Mitberg E B, Lakhtin A A, Leonidov I A, Kozhevnikov V L, Kharton V V, Avdeev M, Marques F M B 2002 *Journal of Solid State Chemistry* **167** 203
- [16] Chen L D, Xiong Z, Bai S Q 2010 *Journal of Inorganic Materials* **25** 561 (in Chinese) [陈立东, 熊震, 柏胜强 2010 无机材料学报 **25** 561]
- [17] Zhang B, Sun J, Katz H E, Fang F, Opila R L 2010 *ACS Applied Materials & Interfaces* **2** 3170
- [18] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [19] Mahan G D, Sofo J O 1996 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93** 7436
- [20] Malen J A, Yee S K, Majumdar A, Segalman R A 2010 *Chem.*

- Phys. Lett.* **491** 109
- [21] Jiang J, Li Y L, Xu G J, Cui P, Wu T, Chen L D, Wang G 2007
Acta Phys. Sin. **56** 2858 (in Chinese) [蒋俊, 李亚丽, 许高杰, 崔平, 吴汀, 陈立东, 王刚 2007 物理学报 **56** 2858]
- [22] Liu X J 2007 *Mater. Rev.* **2** 27 (in Chinese) [刘显杰 2007 材料导报网刊 **2** 27]
- [23] Kharabe R G, Devan R S, Chougale B K 2008 *Journal of Alloys and Compounds* **463** 67

Study on the preparation and properties of polyparaphenylene/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite thermoelectric materials*

Wu Zi-Hua Xie Hua-Qing[†]

(School of Urban Development and Environmental Engineering, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

(Received 21 June 2011; revised manuscript received 19 August 2011)

Abstract

Polyparaphenylene/ LiNi -ferrite nanocomposites are prepared by a novel rheological phase reaction method. The thermoelectric properties of the as-prepared nanocomposites are characterized and the effect of spark plasma sintering (SPS) conditions is investigated. The TEM images show that the size of LiNi -ferrite is around 100—300 nm and the polyparaphenylene has diffused boundaries outside it. The negative value of Seebeck coefficient confirms the n-type conduction, and the n-type conduction is attributed to hopping of electrons from Fe^{2+} to Fe^{3+} ions. It is found that the electrical conductivity of nanocomposite does not change with sintering time whereas the Seebeck coefficient decreases and thermal conductivity increases with sintering time. Therefore the figure of merit decreases. Because of the high electrical conductivity and low thermal conductivity of organic material and high Seebeck coefficient of inorganic material, the figure of merit of nanocomposites is improved.

Keywords: nanocomposites, thermoelectric, polyparaphenylene, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

PACS: 65.80.-g, 72.20.Jv, 73.63.Bd, 81.07.Pr

* Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (Grnat No. NCET-10-883), and Program for Professor of Special Appointment (Eastern Scholar) at Shanghai Institutions of Higher Learning.

† E-mail: hqxie@eed.sspu.cn