

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180103206

碳纳米管/聚合物温差发电复合纺织材料的制备及其性能

谢 娇¹, 王家俊², 俞秋燕², KHOSO Nazakat Ali¹, 赵佳佳¹

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院、丝绸学院, 浙江 杭州 310018;

2. 浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 浙江 杭州 310018)

摘 要 为得到一种新型的柔性可穿戴温差发电织物, 通过聚(3,4-乙炔二噻吩)与聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)将碳纳米管(CNTs)均匀分散, 采用浸渍-烘干法, 制备CNTs/PEDOT/PSS温差发电复合材料。借助扫描电子显微镜、X射线衍射仪表征了该温差发电复合纺织材料的表面形貌和结晶情况, 测试了不同质量分数CNTs下的Seebeck系数、电导率和热导率, 通过计算热电优值讨论了其热电性能, 并研究了透湿性、折皱回复性等服用性能。结果表明: 随着CNTs质量分数的增加, Seebeck系数和电导率增大, 热导率保持在较低的水平, 热电优值增加, 热电性能逐渐增强, 透湿性稍有下降, 折皱回复性得到提高; 在CNTs质量分数为0.4%时, 热电优值达到 2.99×10^{-9} 。

关键词 温差发电复合材料; 聚(3,4-乙炔二噻吩); 聚苯乙烯磺酸; 碳纳米管; 热电性能; 服用性能

中图分类号: TS 171.9 文献标志码: A

Preparation and property of thermoelectric composite textile materials with carbon nanotubes/polymer

XIE Jiao¹, WANG Jiajun², YU Qiuyan², KHOSO Nazakat Ali¹, ZHAO Jiajia¹

(1. Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;

2. National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract In order to obtain a novel flexible and wearable thermoelectric materials, (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS) were used to evenly disperse carbon nanotubes (CNTs) onto fabrics, CNTs/PEDOT/PSS thermoelectric composite textile materials were prepared by dipping-drying method. The surface morphology and crystallization of the thermoelectric composite textile materials were characterized by field-emission scanning electron microscope and X ray diffraction. The Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity of CNTs composites with different contents were measured. The thermoelectric properties were studied by calculating the thermoelectric figure of merit (ZT) value, and the wearability such as moisture permeability and wrinkle recovery were studied. The results show that with the increase of CNTs content, the Seebeck coefficient and the electrical conductivity are increased, and the thermal conductivity remains at a lower level, the ZT value is increased, the thermoelectric properties are gradually enhanced, the moisture permeability is decreased, but the wrinkle recovery is better. When the CNTs content is 0.4%, the ZT value reaches 2.99×10^{-9} .

Keywords thermoelectric composite textile material; poly(3,4-ethylenedioxythiophene); poly(4-styrenesulfonate); carbon nanotube; thermoelectric property; wearability

温差发电材料(也称热电材料)是一种利用固体内部载流子的移动来实现热能和电能相互转化的

功能材料^[1-2]。其原理是当材料存在温度梯度时,载流子(电子或空穴)产生流动,促使材料的高、低

收稿日期: 2018-01-15

修回日期: 2018-07-29

第一作者简介: 谢娇(1991—),女,硕士生。主要研究方向为功能复合纺织材料。

通信作者: 王家俊, E-mail: wangjjhz@163.com。

温端之间产生电势差,外电路电子被驱动发生迁移而产生电流。一般来说,人体和环境温度不同,介于人体和环境之间的纺织材料如果具有温差发电性能(即热电性能),即可实现电能的持续收集,且具有柔软、无噪声、无污染等特点,可为手表、植入式医疗设备、脉搏血氧计^[3]、体温测试传感器^[4]等提供电能。

目前研究较多的温差发电复合材料,主要通过先在织物上打孔,再采用喷墨打印、丝网印刷等方法,将无机热电材料如 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ ^[5]、 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 ^[6-7] 等打印或涂覆到孔中。这种制备方式会使织物的结构稳定性变差,而且无机热电材料刚性大、密度大,影响穿戴的舒适性,不利于大面积使用。聚合物热电材料来源丰富、柔性好、密度小、延展性好、热导率低,受到广泛关注。其中聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS)具有较高的电导率、柔性好、延展性好、与纤维有很好的相容性等优点,可制成柔性温差发电材料。将其与低维碳纳米材料进行复合,既能保留 PEDOT/PSS 的低热导率,又可利用低维碳纳米材料电导率和 Seebeck 系数的优势,从而制得具有较好热电性能的复合材料^[8]。碳纳米管(CNTs)是一维碳纳米材料,具有独特的结构,较大的比表面积和长径比以及较高的长程电导率,而且 CNTs 可均匀分散在 PEDOT/PSS 中^[9],可以使 CNTs 与 PEDOT/PSS 一起均匀牢固地附着在织物上,从而制得性能较好的温差发电复合材料。

本文首先制得 CNTs/PEDOT/PSS 均匀分散溶液,采用浸渍-烘干法制备柔软且结构稳定的 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料,制备方法简单,易操作。同时探究了该复合材料的表面形貌和结晶情况,测试并讨论其 Seebeck 系数、电导率和热导率,研究不同质量分数 CNTs 的复合材料的热电性能,并讨论对透湿性和折皱回复性等服用性能的影响,旨在为将此温差发电复合材料作为柔性可穿戴式能源装置的关键材料提供一定的数据参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

非织造织物(材料为涤纶和粘胶,厚度为 0.65 mm,面密度为 123 g/m²,市售),聚(3,4-乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸(PEDOT/PSS,质量分数为 1%,欧依有机光电科技有限公司),碳纳米管(CNTs,外径为 20~40 nm,内径为 5~10 nm,长度为 10~30 μm,苏州行球科技有限公司),二甲基

亚砷(DMSO,分析纯,天津市永大化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

KQ118 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),DZF-6050 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),Ultra55 型热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,德国 Carl Zeiss SMT 有限公司),DX-2000 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司),34420A 型纳伏表(美国 Agilent 仪器公司),SZT-2B 型四探针电阻率测试仪(苏州同创电子有限公司),H-K30100 型导热系数测定仪(杭州大华仪器制造有限公司),YG601-I/II 型电脑式织物透湿仪,YG541E 型数字式织物折皱弹性仪(宁波纺织仪器厂)。

1.3 复合材料的制备

将一定量的 DMSO 添加到 PEDOT/PSS 溶液中,超声分散 2 h,制成质量分数为 5% 的 DMSO/PEDOT/PSS 溶液。量取一定量的去离子水添加到 4 g DMSO/PEDOT/PSS 溶液中,配制成 40 g 的稀释溶液,再添加一定质量分数的 CNTs 到稀释溶液中,超声搅拌 4 h 形成均匀分散的质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 的 CNTs/PEDOT/PSS 溶液。将织物(15 cm × 15 cm)浸渍在 CNTs/PEDOT/PSS 溶液中 1 min 后取出,放入 70 °C 的真空干燥箱烘干,制得 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料。

1.4 复合材料的表征与性能测试

1.4.1 表面形貌表征

采用热场发射扫描电子显微镜观察样品的表面形貌。测试前需对样品进行镀金处理 30 min。

1.4.2 结晶性能测试

采用 X 射线衍射仪测定 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的 X 射线图谱,测试条件: Ni 滤波, Cu 靶面 $K\alpha$ 射线,管电压为 4.0 kV,管电流为 35 mA,扫描速度为 4(°)/min,扫描范围为 5°~60°。

1.4.3 热电性能测试

Seebeck 系数测试:通过自制装置在试样上下 2 面之间产生温度差,采用 34420 A 型纳伏表测试试样 2 面间的电势差,然后根据下式计算 Seebeck 系数:

$$S = \Delta U / \Delta T$$

式中: S 为 Seebeck 系数, $\mu\text{V}/\text{K}$; ΔU 为电势差, μV ; ΔT 为温度差, K 。

电导率测试:采用四探针测试仪对试样的电阻率进行测试。电阻率的倒数即电导率。

热导率测试:采用导热系数测定仪,其原理为稳态平板法,通过测试试样垂直方向的温度梯度和传热速率,利用下式计算其热导率:

$$\lambda = - \frac{dQ}{dt} / \left[\left(\frac{dT}{dZ} \right)_{z_0} \cdot ds \right]$$

式中: λ 为热导率, $W/(m \cdot K)$; $\left(\frac{dT}{dZ} \right)_{z_0}$ 为传热速率, J/s ; $\frac{dQ}{dt}$ 为 z_0 处的温度梯度, K/m ; $ds = \pi R^2$, 为单位面积 m^2 ; R 为样品的半径, m 。

1.4.4 透湿性测试

按照 GB/T 12704.1—2009《纺织品 织物透湿性试验方法》,采用电脑式织物透湿仪测试试样的透湿性。实验时间为 1 h,湿度为 90%,温度为 38 °C。透湿量按下式计算:

$$W = \frac{\Delta m}{St}$$

式中: W 为透湿量, $g/(m^2 \cdot h)$; t 为实验时间, h ; Δm 为同一实验组复合 2 次称量之差, g ; S 为试样实验面积 m^2 。

1.4.5 折皱回复性测试

按照 GB/T 3819—1997《纺织品 织物折痕回复性的测定 回复角法》,采用数字式织物折皱弹性仪测试织物的急弹性和缓弹性折皱回复角。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的表面形貌分析

图 1 示出未处理的织物和不同质量分数 CNTs 的 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的扫描电镜照片。可看出,原织物的纤维表面光滑,添加不同质量分数 CNTs 的 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料,织物表面明显附着 CNTs,使表面变得粗糙。与原织物相比,随着 CNTs 质量分数的增大,纤维表面粗糙程度逐渐增加,说明附着在纤维表面的 CNTs 逐渐增多。

2.2 复合材料的结晶性能分析

图 2 示出 PEDOT/PSS、CNTs、未处理织物和 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的 X 射线衍射图。可看出: PEDOT/PSS 在 20°~35° 处存在 1 个极宽的衍射峰^[10]; CNTs 在 26.3°、44.36° 处有 2 个特征衍射峰^[11]; 未处理织物在 12° 出现粘胶纤维的特征峰,在 17.7°、22.8°、25.7° 出现涤纶纤维的特征峰^[12-13]; 在 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料上发现 PEDOT/PSS 的衍射峰(20°~35°),同时在 44.36° 处出现 CNTs 的衍射峰,说明 PEDOT/PSS 和 CNTs 都吸附在织物表面。

2.3 复合材料的热电性能分析

温差发电性能(也称为热电性能),常用无量纲

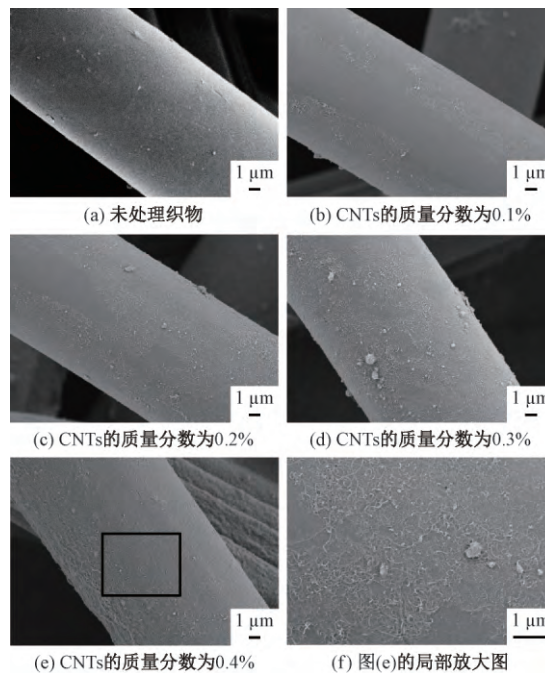
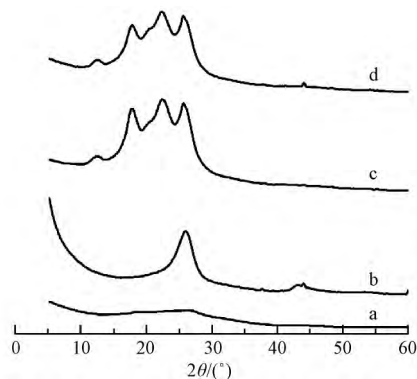


图 1 不同 CNTs 质量分数的复合材料的扫描电镜照片(×5 000)

Fig. 1 FE-SEM images of composite materials with different CNTs contents(×5 000).

- (a) Untreated fabric; (b) CNTs content of 0.1%;
- (c) CNTs content of 0.2%; (d) CNTs content of 0.3%;
- (e) CNTs content of 0.4%; (f) Partial enlarged of figure(e)



a—PEDOT/PSS; b—CNTs; c—未处理织物; d—CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料。

图 2 样品的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of samples

的热电优值(ZT 值)表示^[8] $ZT = S^2 \sigma T / K$, 其中 S 为 Seebeck 系数, $\mu V/K$; σ 为电导率, S/m ; K 为热导率, $W/(m \cdot K)$; T 为绝对温度, K 。当材料具有较大的 Seebeck 系数和电导率,同时热导率较低时,该材料的 ZT 值较高,具有较好的热电性能;但这 3 个因素之间相互影响,因此,需要测得这 3 个参数计算 ZT 值来讨论其热电性能。

2.3.1 Seebeck 系数

CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的

Seebeck 系数随 CNTs 的质量分数变化情况见表 1。可以看出,复合材料的 Seebeck 系数随着 CNTs 的增多而增大。这是因为 PEDOT/PSS 有利于 CNTs 分散,使材料产生更多的相界面,同时相界面也会因 CNTs 质量分数的增加而增多,引发能量渗滤效应,可有效地使低能量电子散射掉,使载流子浓度下降,从而使 Seebeck 系数增大^[14]。

表 1 CNTs 质量分数对 Seebeck 系数的影响

CNTs 质量分数/%	Seebeck 系数/ $(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$
未处理织物	0
0.1	6.12
0.2	6.54
0.3	7.57
0.4	7.73

2.3.2 电导率

CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的电导率随 CNTs 质量分数的变化如图 3 所示。可知,随着 CNTs 质量分数的增加,CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料电导率增加。这是由于包裹在纤维上的 CNTs 随着 CNTs 质量分数的增加而增多,使得纤维与纤维之间的导电距离变短,导电通路增多,提高了载流子的传输能力,从而使电导率得以提升^[9]。

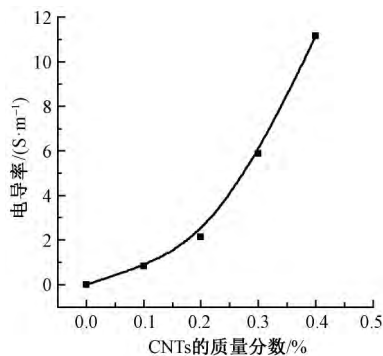


图 3 CNTs 质量分数对电导率的影响

Fig.3 Effect of CNTs content on electrical conductivity

2.3.3 热导率

不同 CNTs 质量分数的 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的热导率测试结果如图 4 所示。CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的热导率基本不变而且保持在较低的水平,远低于 CNTs 和 PEDOT/PSS 的热导率。由于 CNTs 的热导率很高,随着 CNTs 质量分数的增加,一般情况下热导率将增大,但是因低维度纳米 CNTs 的加入可有效地散射声子而降低热导率^[15-16],且 CNTs、PEDOT/PSS 的振动光谱和纤维不一样,声子传播受阻,从而降低热导率^[9,17]。综合因素作用下,CNTs/PEDOT/PSS

温差发电复合材料的热导率并没有随 CNTs 质量分数的增加而增大,而是保持在较低的范围。

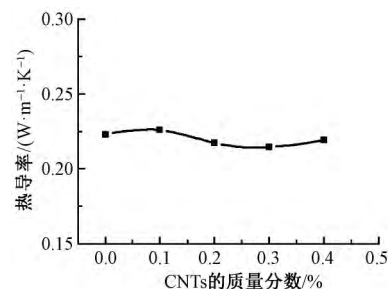


图 4 CNTs 质量分数对热导率的影响

Fig.4 Effect of CNTs content on thermal conductivity

2.3.4 热电优值

通过计算得到的 ZT 值如图 5 所示。随着 CNTs 质量分数的增加,CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的 ZT 值增大。在 CNTs 的质量分数为 0.4% 时,其 ZT 值达到 2.99×10^{-9} 。CNTs 的质量分数继续增加,CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料显著变硬,因此研究更大质量分数 CNTs 时的热电性能意义不大。

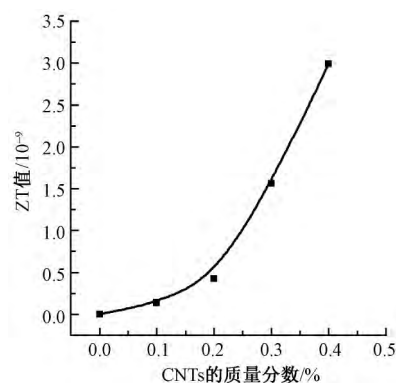


图 5 CNTs 质量分数对 ZT 值的影响

Fig.5 Effect of CNTs content on ZT value

2.4 复合材料的透湿性分析

CNTs 的质量分数对 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料透湿性能的影响如图 6 所示。可以看出:未处理织物的透湿量为 $241 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;随着 CNTs 质量分数的增加,CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的透湿量有所下降,但总体透湿量下降不多,对服用舒适性影响不大。

2.5 复合材料的折皱回复性分析

图 7 示出不同 CNTs 质量分数的 CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的急弹性和缓弹性折皱回复角测试结果。可以看出:随着 CNTs 质量分数的增加,急弹性折皱回复角和缓弹性折皱回复角均增加;在 CNTs 质量分数为 0.4% 时,CNTs/PEDOT/PSS 温差发电复合材料的急弹性折皱回复角和缓弹性折皱

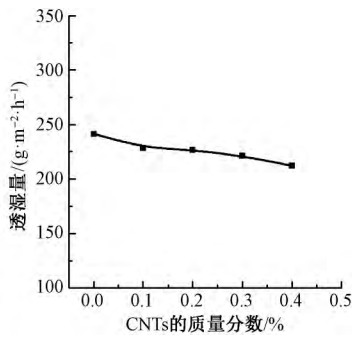


图 6 CNTs 质量分数对透湿量的影响

Fig. 6 Effect of CNTs content on moisture permeability

回复角与未处理的织物相比分别增加了 17%、25% 表明随着 CNTs 质量分数的增加其折皱回复性得到提高,有利于改善服用保形性。

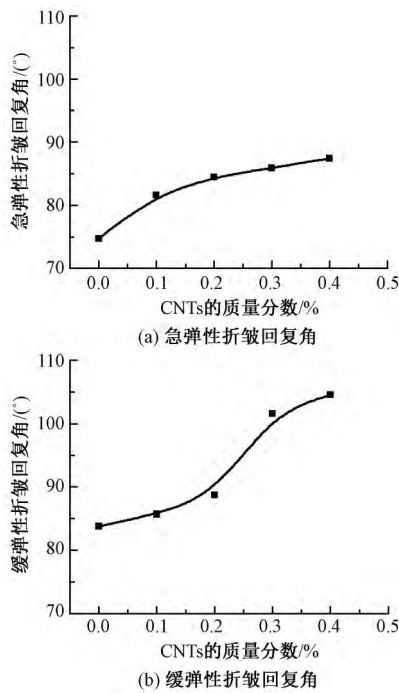


图 7 CNTs 质量分数对折皱回复角的影响

Fig. 7 Effect of CNTs content on wrinkle recovery angle.

- (a) Elastic wrinkle recovery angle;
- (b) Delayed-elastic wrinkle recovery angle

3 结论

本文通过将织物浸渍在碳纳米管和聚(3,4-乙炔二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸均匀分散的溶液中,制得具有结构稳定且柔软的碳纳米管/聚(3,4-乙炔二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸温差发电复合材料。其 Seebeck 系数和电导率随碳纳米管质量分数的增加而增大,而热导率保持在较低水平,使热电性能随碳纳米管质量分数的增加而提升。在碳纳米管质量分数为 0.4% 时,其热电优值达到 2.99×10^{-9} 。随着

碳纳米管质量分数的增加,碳纳米管/聚(3,4-乙炔二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸温差发电复合材料的透湿性能略有下降,但作为服用材料对舒适性影响不大;折皱回复性得到提高,有利于改善服用保形性。

FZXB

参考文献:

- [1] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2009, 48(46): 8616–8639.
- [2] 石玥, 高方圆, 董国波, 等. 新型高效热电材料研究进展 [J]. *金属功能材料*, 2014, 21(1): 31–37. SHI Yue, GAO Fangyuan, DONG Guobo, et al. Research progress of new high efficient thermoelectric materials [J]. *Metallic Functional Materials*, 2014, 21(1): 31–37.
- [3] VINING C B. An inconvenient truth about thermoelectrics [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(2): 83.
- [4] LEONOV V. Thermoelectric energy harvesting of human body heat for wearable sensors [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(6): 2284–2291.
- [5] KIM M K, KIM M S, LEE S, et al. Wearable thermoelectric generator for harvesting human body heat energy [J]. *Smart Materials & Structures*, 2014, 23(10): 105002.
- [6] SUN J K, JU H W, CHO B J. A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(6): 1959–1965.
- [7] LU Z, ZHANG H, MAO C, et al. Silk fabric-based wearable thermoelectric generator for energy harvesting from the human body [J]. *Applied Energy*, 2016, 164: 57–63.
- [8] WANG L, LIU Y, ZHANG Z, et al. Polymer composites-based thermoelectric materials and devices [J]. *Composites: Part B*, 2017: 145–155.
- [9] KIM D, KIM Y, CHOI K, et al. Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(1): 513.
- [10] DOHYUK Y, JEONGHUN K, JUNG H K. Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT/PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems [J]. *Nano Research*, 2014, 7(5): 717–730.
- [11] 陈一萍, 潘吉特. 碳纳米管/铁氧化物复合材料对模拟染料废水的吸附脱色效果 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(10): 89–93. CHEN Yiping, PAN Jite. Preparation of carbon

- nanotubes/iron oxide composite adsorbents for treatment of dye-containing wastewater [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(10): 89-93.
- [12] 刘东奇, 王喆, 王翔, 等. 甲醇蛋白改性粘胶纤维的结构与性能 [J]. *纺织学报*, 2016, 37(9): 12-15.
LIU Dongqi, WANG Zhe, WANG Xiang, et al. Structure and properties of methanol protein modified viscose fiber [J]. *Journal of Textile Research*, 2016, 37(9): 12-15.
- [13] 杜邹菲, 赵鲁丹, 郭荣辉, 等. 钨酸铋负载涤纶织物的制备及其光催化性能 [J]. *纺织学报*, 2017, 38(2): 123-128.
DU Zoufei, ZHAO Ludan, GUO Ronghui, et al. Preparation of bismuth tungstate coated polyester fabric and its photocatalytic activity [J]. *Journal of Textile Research*, 2017, 38(2): 123-128.
- [14] HE M, GE J, LIN Z, et al. Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8351-8358.
- [15] HONE J, LLAGUNO I M C, NEMES N M, et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(5): 666-668.
- [16] MINNICH A J, DRESSELHAUS M S, REN Z F, et al. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(5): 466-479.
- [17] JIANG Q, LIU C, XU J, et al. An effective substrate for the enhancement of thermoelectric properties in PEDOT/PSS [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2014, 52(11): 737-742.

欢迎订阅 2019 年《国际纺织导报》

《国际纺织导报》(月刊) 大 16 开, 全彩色印刷, 定价每册 12.00 元, 全年 144.00 元, 中国标准连续出版物号: $\frac{\text{ISSN } 1007-6867}{\text{CN } 31-1743/\text{TS}}$ 邮发代号: 4-245。

《国际纺织导报》由东华大学主办, 德国著名的专业出版机构协办, 已入编中国学术期刊(网络版)、万方数据-数字化期刊群、中文科技期刊数据库、超星期刊域出版平台及博刊网等。

《国际纺织导报》与世界纺织界知名刊物《Melliand》和《Chemical Fiber》同步报道国际上纺织及化纤领域的各类研究成果和工艺发展趋势, 介绍国际上重要的学术会议及专业领域的技术经济信息, 并同时报道中国纺织及相关领域的科研、生产信息和成果。

《国际纺织导报》将利用丰富的信息源架起中国与世界纺织业间的桥梁, 推进中国纺织业不断发展。

《国际纺织导报》承接相关广告, 并热诚为客户宣传, 欢迎有意者来电、来函或 E-mail 联系。

地址: 上海延安西路 1882 号第三教学楼 15 楼

电话: 021-62373227 62378228

传真: 021-62373898

E-mail: mc@dhu.edu.cn

