

03

Фактор мощности углеродных волокон

© О.Н. Урюпин¹, С.В. Новиков¹, Д.К. Иванов², Б.Я. Бер¹, А.Б. Смирнов¹, А.В. Николаенков³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электро-технический университет „ЛЭТИ“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: O.Uryupin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 23 апреля 2024 г.

Принята к публикации 24 апреля 2024 г.

Проведено исследование химического состава и термоэлектрических свойств пучков углеродных волокон (УВ). Показано, что смена знака термоэдс после модификации УВ может быть объяснена образованием дополнительных связей кислородсодержащих комплексов на разветвленной поверхности УВ. Измерены температурные зависимости термоэдс (S) и удельного сопротивления (ρ) углеродных волокон n - и p -типов. В области температур от 300 до 600 К в обоих типах УВ наблюдается рост термоэдс при увеличении температуры и уменьшение удельного сопротивления в исходном и модифицированном УВ, что приводит к быстрому росту термоэлектрического фактора (S^2/ρ) мощности волокон в указанном температурном интервале. Сочетание высокой механической и термической стабильности волокон с растущей с температурой термоэлектрической эффективностью открывает возможность для применения таких материалов для термоэлектрических преобразователей при экстремально высоких температурах.

Ключевые слова: термоэдс, удельное сопротивление, фактор мощности, углеродное волокно, спектральный анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58075.99

1. Введение

Поиск новых дешёвых и эффективных материалов для термоэлектрического преобразования энергии является актуальной задачей материаловедения. Одним из наиболее распространенных, дешёвых и выпускаемых промышленностью в различных модификациях материалов является углерод. Углеродные волокна (УВ) широко используются в различных областях и находят всё большее широкое применение в технических устройствах [1,2]. Они представляют собой химически чистое вещество, имеют диаметр волокна от 6 до 10 мкм, обладают высокой стойкостью к атмосферному влиянию и химическим реагентам, имеют высокий модуль упругости и прочность на фоне низкой плотности и низкого коэффициента трения. Кроме этого, углеродные волокна имеют почти нулевой коэффициент линейного расширения, что делает их незаменимыми в некоторых областях применения.

Вопросу возможности применения УВ для термоэлектрического преобразования энергии посвящено данное исследование.

2. Объекты исследования

Объектом исследования являлись пучки графитированных УВ марки Tenax® HTS 5331. Процесс получения таких УВ включает три стадии: пиролиз, карбонизацию

и графитацию. Графитация — процесс высокотемпературной обработки при температурах 1500–3000°C, в процессе которой содержание углерода в графитированных УВ превышает 99 wt.%. Образцы УВ представляли собой пучки параллельных волокон длиной до 30 mm, не перекрученных между собой. Углеродные волокна характеризуются высокой пористостью с площадью внутренней поверхности от 50 до 400 м²/g.

При исследовании зависимости сопротивления УВ от величины импульсных токов [3] ранее было установлено, что графитированные УВ марки Tenax® HTS 5331 в исходном состоянии имеют проводимость n -типа и обладают отрицательной термоэдс в области комнатных температур. При воздействии импульсного тока на исходное УВ происходит его модификация и оно приобретает проводимость p -типа. Известно, что многие углеродные нанотрубки (УНТ) n -типа через несколько часов или дней после синтеза меняют знак термоэдс из-за взаимодействия с кислородом воздуха [4,5]. Наши образцы исходного УВ стабильны на воздухе и произвольно не меняют тип проводимости. Для анализа химического состава обоих типов УВ и выяснения причин изменения знака термоэдс после модификации исходных УВ были исследованы спектры рентгеновской фотоэлектронной эмиссии.

Химический состав исследуемых УВ определялся на Оже- и фотоэлектронном спектрометре модели PHI-5500 (фирмы Physical Electronics, США). Рентгенов-

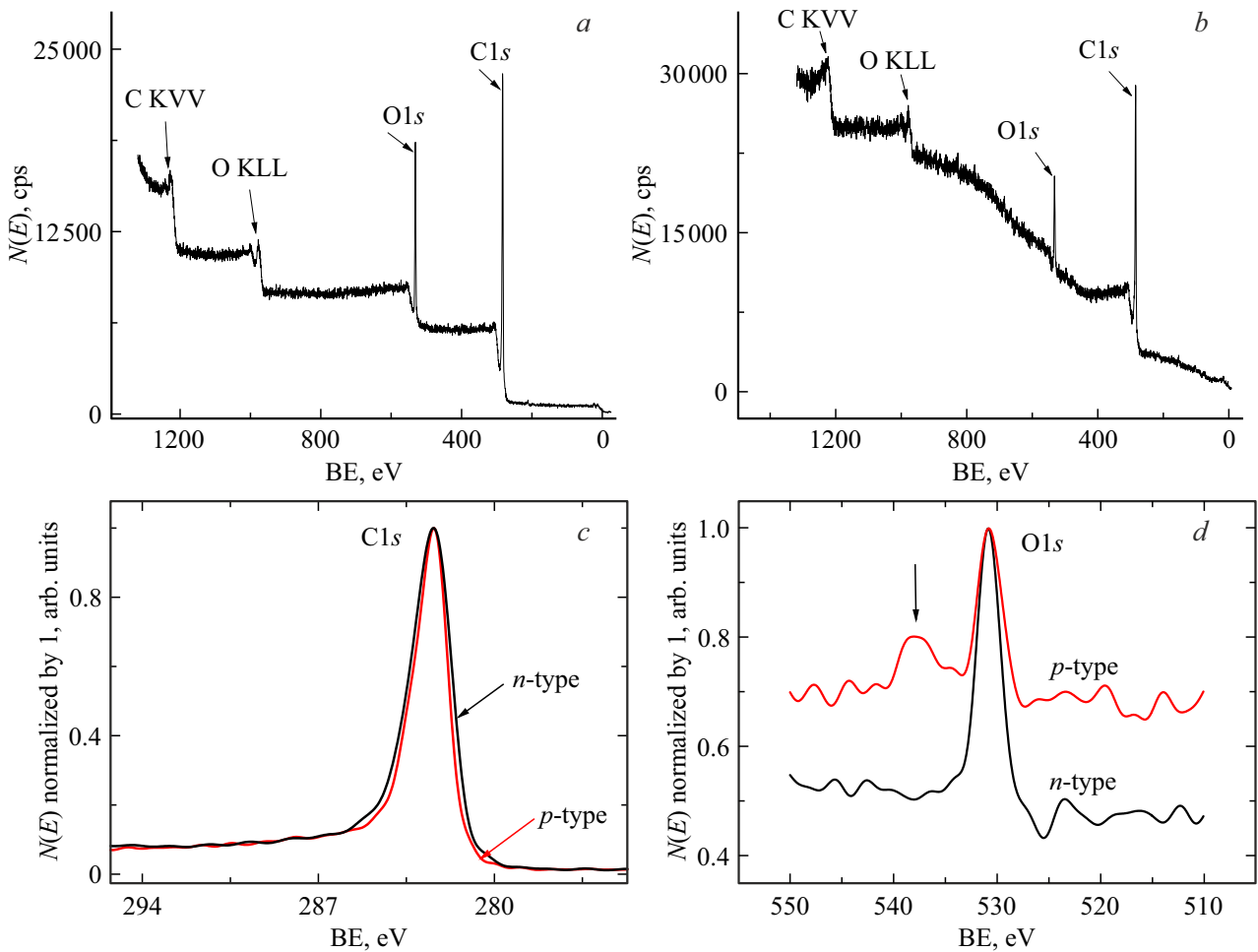


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов УВ, где *a* и *b* — обзорные спектры образцов УВ *n*- и *p*-типов проводимости соответственно; *c* и *d* — спектры *n*- и *p*-типов УВ для основных пиков $C1s$ и $O1s$ соответственно, измеренные с высоким разрешением. По вертикальной оси отложена интенсивность потока электронов ($N(E)$), по горизонтальной — энергия связи (BE).

ские фотоэлектронные спектры измерялись с использованием рентгеновского излучения $AlK\alpha$, как некогерентного (в случае измерения обзорных спектров), так и монохроматизованного (в случае измерения фотоэлектронных пиков $C1s$ $O1s$ с высоким энергетическим разрешением и проведения количественного анализа).

Спектры на рис. 1, *a* и *b* включают последовательность пиков характерных для углерода ($C1s$ и $C KVV$) и кислорода ($O1s$ и $O KLL$).

В случае использования некогерентного излучения возникающие при этом сателлитные пики были удалены. Различная форма фона вторичных электронов в обзорных спектрах для образцов *n*- и *p*-типа проводимости может быть связана с различием в морфологии их поверхности.

Количественный анализ относительных концентраций кислорода и углерода в исследованных УВ проводился при использовании монохроматического источника $AlK\alpha$ с использованием базы данных по элементной чувствительности и программ, входящих в пакет программного обеспечения электронного спектрометра. Бы-

ло определено, что образец УВ *p*-типа проводимости содержит $97 \pm 3\%$ углерода и $3 \pm 3\%$ кислорода, а образец *n*-типа проводимости содержит $95 \pm 3\%$ углерода и $5 \pm 3\%$ кислорода. Видно, что количество кислорода в образцах УВ различного типа отличаются на уровне погрешности и, следовательно, не может являться фактором, определяющим смену знака проводимости.

Для дальнейшего анализа состава образцов различного типа спектры пиков углерода и кислорода были измерены с высоким разрешением. На рис. 1, *c* и *d* для удобства сравнения форм полученных пиков $C1s$ и $O1s$ приведены в нормализованном виде. Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров с высоким разрешением показали, что формы пиков углерода $C1s$ практически идентичны в УВ обоих типов проводимости (рис. 1, *c*). Однако спектры пиков кислорода $O1s$ для образцов *n*- и *p*-типа проводимости (рис. 1, *d*) различаются. В спектре кислорода для УВ *p*-типа проявляется дополнительный пик, имеющий максимум энергии связи на уровне 537 eV. Этот пик показывает, что в модифицированном УВ присутствуют иные кислородсодержащие

функциональные группы по сравнению с исходным УВ. При этом кислород всегда присоединяет 2 электрона, т. е. является акцептором. Когда молекулы кислорода O_2 принимают электроны от поверхностных атомов углерода, в УВ создаются дополнительные носители зарядов — дырки и рост концентрации носителей p -типа может привести к смене знака термоэдс УВ. Такой процесс аналогичен обнаруженной ранее в УНТ смене знака проводимости [4,5] при хранении на воздухе. Это позволяет предположить, что возможной причиной изменения типа проводимости модифицированных импульсным током УВ является не количество кислорода в УВ, а образование дополнительных связей кислородсодержащих комплексов на разветвленной поверхности УВ в результате его модифицирования импульсным током.

3. Термоэлектрические свойства исходного УВ

Проведены исследования температурных зависимостей термоэдс, удельного сопротивления и расчет термоэлектрического фактора мощности исходных (n -типа) и модернизированных (p -типа) УВ. Погрешности измерений составили 2% при измерении электросопротивления и 5% при измерении термоэдс. Углеродные волокна — пористый материал, площадь их внутренней поверхности достигает от 50 до 400 m^2/g . Поэтому для расчета поперечного сечения УВ вначале измерялась длина волокон в образце, затем измерялся его объем с помощью пикнометра. Полученные результаты использовались для расчета площади сечения пучка и определения удельного сопротивления УВ. Термостойкость УВ в окисляющих средах сохраняется до 670–720 К, поэтому температурный диапазон исследований был ограничен от 300 до 600 К.

Удельное сопротивление исходных УВ линейно уменьшается при увеличении температуры (рис. 2, *a*), а термоэдс линейно растет (рис. 2, *b*). Оба этих фактора благоприятно сказываются на гигантском увеличении фактора термоэлектрической мощности, достигающего увеличения на 1600% при росте температуры от 300 до 600 К (рис. 2, *c*).

Полученные зависимости одновременного роста термоэдс и проводимости нельзя объяснить рассеянием на акустических фононах и нейтральных примесях, так как термоэдс в этом случае растет с температурой, но электропроводность уменьшается, потому что подвижность носителей при рассеянии на фононах пропорциональна $T^{-3/2}$. Наблюдаемое в данной работе благоприятное изменение физических коэффициентов УВ для термоэлектрических свойств характерно для обычных легированных полупроводников, в которых доминирует рассеяние носителей на ионизированных примесях и подвижность носителей растет с температурой, как $T^{3/2}$ (при условии, что ширина запрещенной зоны и температура таковы, что собственная проводимость еще не проявляется). В этом случае носители с большой

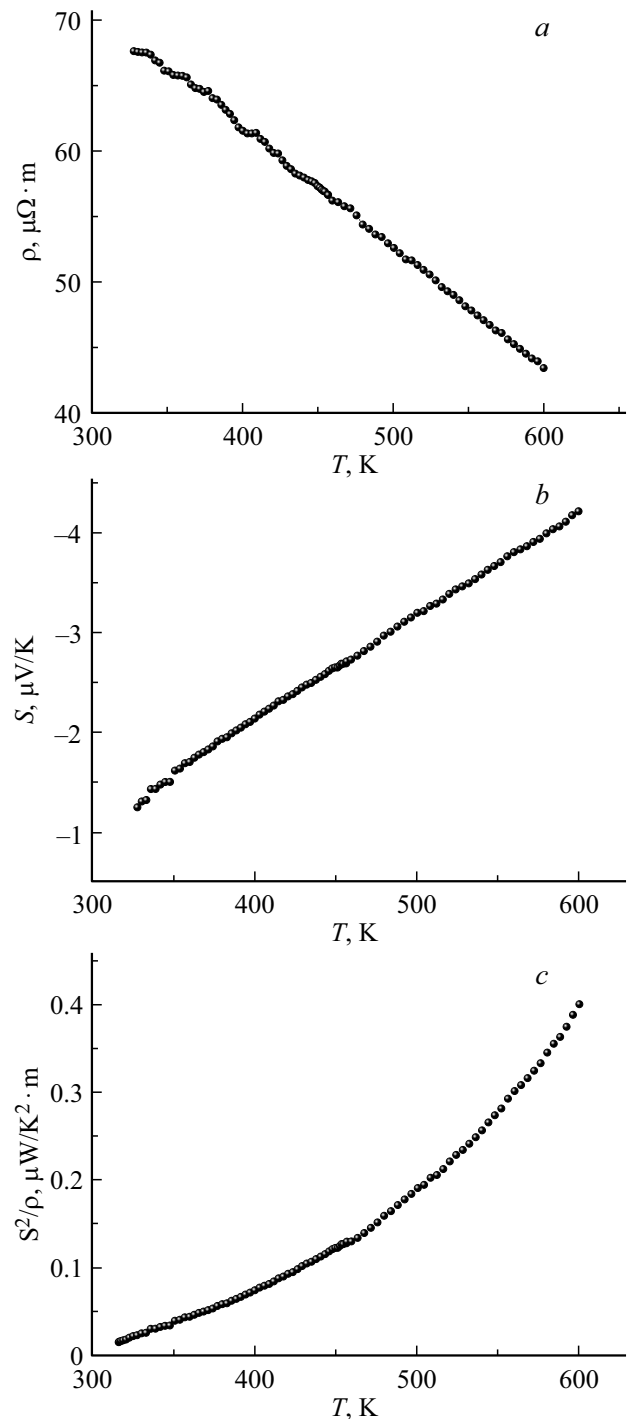


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления (*a*), термоэдс (*b*) и фактора мощности (*c*) исходного углеродного волокна.

энергией рассеиваются слабо, поэтому при увеличении температуры термоэдс и проводимость растут одновременно. Подобная ситуация может возникнуть при рассеянии (туннелировании) носителей на потенциальных барьерах [6,7]. Одновременный рост проводимости и термоэдс наблюдается в аморфных теллуре и германии. УВ состоит из отдельных слабо связанных между собой

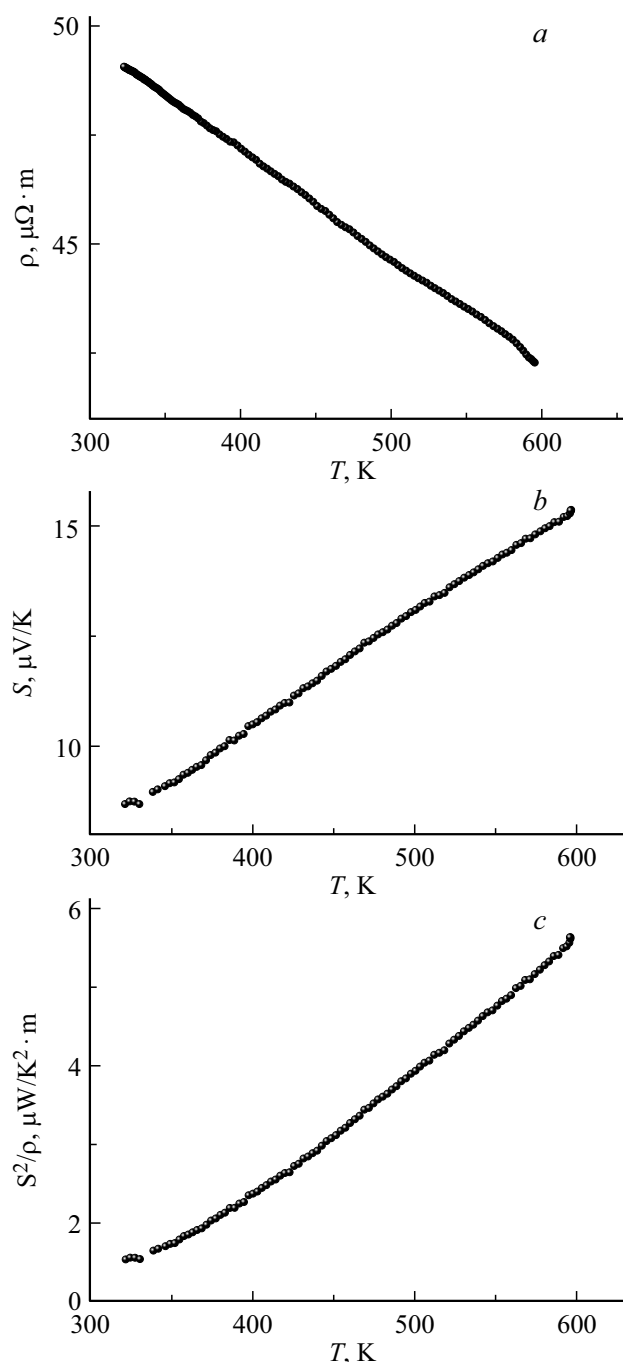


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления (a), термоэдс (b) и фактора мощности (c) модифицированного углеродного волокна.

слоев графита, поэтому они могут быть аналогами материалов с потенциальными барьерами [8].

4. Термоэлектрические свойства модифицированного УВ

Исследование температурных зависимостей термоэдс, удельного сопротивления и термоэлектрического факто-

ра мощности модифицированного УВ показало, что все указанные параметры изменяются с ростом температуры аналогично зависимостям исходного УВ. Удельное сопротивление (рис. 3, a) в области комнатных температур примерно в 1.5 раза меньше, чем в исходном УВ, но при температурах, близких к $T = 600$ К, ρ обоих типов УВ практически сравнивается.

Главной отличительной особенностью модифицированного УВ является положительный знак термоэдс во всем измеренном температурном интервале. Кроме того, термоэдс модифицированного УВ (рис. 3, b) по абсолютной величине значительно превосходит S исходного УВ.

Комплекс таких благоприятных для термоэлектрического преобразования энергии отличий у модифицированного УВ приводит к тому, что термоэлектрический фактор мощности (рис. 3, c) этого типа УВ на порядок превосходит значение S^2/ρ исходных УВ.

5. Заключение

Смена знака термоэдс после модификации УВ определяется не количеством кислорода в волокне, а обнаруженным на образце p -типа образованием дополнительных связей кислородсодержащих комплексов на разветвленной поверхности УВ. Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что природой изменения типа носителей модифицированных импульсным током УВ является образование дополнительных связей углерода с кислородом, когда молекулы кислорода O_2 принимают электроны от поверхностных атомов углерода и создают дополнительные носители зарядов — дырки. В обоих типах УВ обнаружен быстрый рост термоэлектрического фактора мощности в температурном интервале 300–600 К. Учитывая, что УВ представляют собой химически чистое вещество, обладающее высокой стойкостью к химическим реагентам, высокой прочностью при низком коэффициенте трения и имеют почти нулевой коэффициент линейного расширения, интересным представляется использовать такие материалы для термоэлектрических преобразователей, таких как термопары и датчики сигнала, работающих вплоть до экстремальных условий эксплуатации.

Финансирование работы

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Министерством науки и высшего образования России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Мелешко, С.П. Половников. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. Сайнс-Пресс, М. (2007). 192 с.
- [2] Д.К. Иванов, К.Г. Иванов, О.Н. Урюпин. ФТП **56**, 2, 161 (2022).
- [3] К.Г. Иванов, А.П. Щербаков, Д.К. Иванов. Прикладная физика **3**, 47, (2015).
- [4] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, A. Zettl. Science **287**, 1801 (2000).
- [5] B. Sadanadan, T. Savage, S. Bhattacharya et al. J. Nanosci. Nanotech. **3**, 99 (2003).
- [6] J.M.O. Zide, J.-H. Bahk, R. Singh, M. Zebarjadi, G. Zeng, H. Lu, J.P. Feser, D. Xu, S.L. Singer, Z.X. Bian, A. Majumdar, J.E. Bowers, A. Shakouri, A.C. Gossard. J. APPL. PHYS. **108**, 123702 (2010).
- [7] Ю.В. Иванов, О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин. Рос. нанотехнологии **16**, 3, 424 (2021).
- [8] Т.Л. Макарова. ФТП **6**, 641 (2004).

Редактор К.В. Емцев