

Научная статья

УДК 53.043

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15311>

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИАНИЛИНА

А. А. Третьяков¹, В. М. Капралова¹, В. В. Лобода¹,
И. Ю. Сапурина², Н. Т. Сударь^{1✉}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ sudar53@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано влияние температуры (диапазон 22 – 140 °С) на коэффициент мощности (КМ) композиционного материала из многостенных углеродных нанотрубок с нанесенным на их поверхность полианилиновым покрытием (толщина около 10 нм). Величина проводимости покрытия варьировалась путем обработки композита буферными растворами с различными значениями pH. В исследуемых образцах композита нанотрубки были беспорядочно ориентированы друг относительно друга. Установлено, что наибольшим значением КМ обладает композиционный материал, в котором полианилин находится в окисленной проводящей форме. У этого образца при комнатной температуре значение КМ составило примерно 0,5 мкВт/(м·К²), а при 140° С – около 1 мкВт/(м·К²).

Ключевые слова: термоэлектричество, полианилин, нанотрубка, коэффициент Зеебека, проводимость, буферный раствор, водородный показатель

Финансирование: Исследование финансируется Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы «Исследовательский центр мирового уровня: передовые цифровые технологии» (контракт № 075-15-2022-311 от 20.04.2022).

Для цитирования: Третьяков А. А., Капралова В. М., Лобода В. В., Сапурина И. Ю., Сударь Н. Т. Влияние температуры на термоэлектрический эффект в композиционном материале на основе углеродных нанотрубок и полианилина // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2022. Т. 15. № 3. С. 143–153. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15311>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15311>

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THERMOELECTRIC EFFECT IN THE COMPOSITE MATERIAL BASED ON CARBON NANOTUBES AND POLYANILINE

A. A. Tretyakov ¹, V. M. Kapralova ¹, V. V. Loboda ¹,
I. Yu. Sapurina ², N. T. Sudar ¹✉

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Institute of Macromolecular Compounds, RAS, St. Petersburg, Russia

✉ sudar53@mail.ru

Abstract. In the paper, the effect of temperature (range 22 – 140 °C) on the power factor (PF) of composite material made of multi-walled carbon nanotubes with a 10 nm thick polyaniline coating applied to their surface has been studied. The conductivity value of the coating was varied by treating the composite with buffer solutions of different pH values. The nanotubes were randomly oriented relative to each other in the composite samples under study. It was found that the composite material where polyaniline was in an oxidized conductive form had the highest PF value. In that sample, the PF values were about 0.5 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ at room temperature and about 1 $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ at 140° C.

Keywords: thermoelectricity, polyaniline, nanotube, Seebeck coefficient, conductivity, buffer solution, pH value

Funding: The research is funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, within the framework of the program “The World-Class Research Centre: Advanced Digital Technologies” (Contract No. 075-15-2022-311 dated April 20, 2022).

For citation: Tretyakov A. A., Kapralova V. M., Loboda V. V., Sapurina I. Yu., Sudar N. T., Influence of temperature on thermoelectric effect in the composite material based on carbon nanotubes and polyaniline, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 15 (3) (2022) 143–153. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.15311>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

В последние годы существенно возрос интерес к экологически чистым источникам энергии. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ), обеспечивающие прямое преобразование тепловой энергии в электрическую, стали рассматриваться как перспективные источники такой энергии [1 – 4].

Для изготовления ТЭГ в настоящее время наиболее широко используются неорганические полупроводниковые материалы. Так, например, сильно легированные халькогениды свинца PbTe, PbSe, PbS являются основными материалами термоэлектрической энергетики [4, 5]. Эффективность преобразования энергии термоэлектриками можно оценивать по коэффициенту мощности P , определяемому как $P = \alpha^2 \sigma$ (α – коэффициент Зеебека, σ – удельная проводимость). В диапазоне температур 600 – 950 К для неорганических термоэлектриков достигнуты значения коэффициента мощности порядка 400 мкВт/(м·К²). Но наряду с таким достоинством, как высокая эффективность преобразования энергии, полупроводниковые неорганические материалы обладают и рядом недостатков: характеризуются значительной стоимостью и сложностью в производстве; высоко токсичны, а значит, не могут использоваться в быту. Негативные свойства таких термоэлектриков существенным образом ограничивают возможности их применения в ТЭГ.



В качестве альтернативы традиционным неорганическим термоэлектрическим материалам могут быть предложены новые нетоксичные материалы – электропроводящие полисопряженные полимеры. Их отличает целый ряд уникальных свойств, а именно: малый удельный вес, низкий коэффициент теплопроводности, простота синтеза, незначительная стоимость, а также, что немаловажно, возможность создания гибких ТЭГ [3]. Важно отметить, что ТЭГ на основе органических материалов демонстрируют приемлемые термоэлектрические характеристики в диапазоне температур 200 – 380 К, т. е. способны работать при значительно меньших температурах, чем неорганические аналоги. Поэтому их можно устанавливать в жилых помещениях и даже включать в состав электронного текстиля для одежды [6].

Однако, несмотря на отмеченные достоинства, органические электропроводящие полимеры обладают относительно невысокой проводимостью и малым коэффициентом Зеебека, вследствие чего не могут на равных конкурировать с неорганическими термоэлектрическими материалами [7].

Существенного улучшения термоэлектрических свойств удалось добиться при использовании композитов из органических и неорганических составляющих; при этом особый интерес вызвали композиционные материалы на основе проводящих полимеров и углеродных нанотрубок (*англ.* Carbon NanoTubes (CNTs)) [8 – 11]. Свойства таких композитов зависят от множества факторов, которые включают тип (однослойные или многослойные), хиральность, чистоту, плотность дефектов и размеры (длина и диаметр) нанотрубок, дисперсное состояние и выравнивание нанотрубок в полимерной матрице, а также межфазную адгезию между нанотрубкой и полимерной матрицей. Эти факторы следует учитывать при представлении, интерпретации и сравнении результатов, полученных в композитах нанотрубок с полимерами [12].

Авторы работы [10] исследовали образец композита полианилина (*англ.* PANI) с многослойными (многостенными – Multi-Walled) углеродными нанотрубками (MWCNTs), изготовленный с применением постадийно двух методов. На первом этапе для формирования композита MWCNT / PANI был использован метод *in-situ*-полимеризации анилина в присутствии MWCNT, а затем на основе композита MWCNT / PANI были электроформованы микроволокна, где одномерные частицы MWCNT/ PANI укладывались параллельно друг другу. Данная методика позволила существенным образом упорядочить структуру материала. Для такого композита значения проводимости и коэффициента Зеебека составили соответственно 17,1 См/см и 10 мкВ/К, а коэффициент мощности – 0,171 мкВт/(м·К²). Создание пористого слоя PANI на поверхности MWCNT позволило авторам статьи [8] повысить коэффициент Зеебека до 79,8 мкВ/К при практически неизменной проводимости, равной 14,1 См/см, что привело к значительному возрастанию коэффициента мощности до значения около 9 мкВт/(м·К²). По мнению авторов указанной публикации, наличие пор с линейными размерами 10 – 20 нм (сопоставимы с длиной пробега фононов в PANI) приводит к значительному увеличению рассеяния фононов и, как следствие, к снижению теплопроводности композита.

Композиты на основе одностенных (Single-Walled) углеродных нанотрубок (SWCNTs) и PANI демонстрируют значительно более высокую электропроводность и коэффициент Зеебека [9 – 11], чем композиты MWCNT / PANI. Коэффициент мощности композитов SWCNT / PANI, согласно оценкам, сделанным в статье [11], составил 175 мкВт/(м·К²), что на сегодняшний день представляет собой рекордное значение P среди органических композитных термоэлектрических материалов и сопоставимо со значением коэффициента мощности неорганических термоэлектрических материалов. Полагают, что причиной возрастания удельной проводимости и коэффициента Зеебека в данных композитах является сильное взаимодействие между (π - π)-сопряженными связями углеродных нанотрубок и молекул полианилина, способствующее образованию более упорядоченной структуры полимерных цепей вдоль нанотрубки.

Цель настоящего исследования – проследить изменение термоэлектрических параметров композита MWCNT / PANI в широком температурном диапазоне и оценить влияние степени допирования полианилина на термоэлектрические характеристики исследуемого объекта.

Ожидается, что реализация поставленной цели позволит установить оптимальные условия изготовления композита, при которых достигается наибольшее значение коэффициента мощности.

Исследованные образцы и методика измерений

В работе использованы многостенные углеродные нанотрубки, полученные методом каталитического пиролиза углеводородов. Их диаметр составлял 17 ± 5 нм, а длина достигала 10 мкм. MWCNT не были агрегированы, хаотически переплетались и образовывали однородный материал. Реагенты (анилин, персульфат аммония фирмы Fluka (США)), использовались без предварительной очистки. Растворы с фиксированным значением pH получали с использованием стандартных фиксанолов 0,1 н и дистиллированной воды.

PANI наносили на поверхности нанотрубок MWCNT методом гетерофазного синтеза (метод *in-situ*-полимеризации), путем окислительной полимеризации анилина в присутствии MWCNT, диспергированных в реакционной среде. Реакцию проводили в водно-спиртовом растворе под действием персульфата аммония при 0°C и при интенсивном перемешивании. По окончании синтеза продукт декантировали на фильтр и промывали сначала подкисленным водным раствором, а затем ацетоном. Затем его сушили при нормальных условиях до стабилизации веса продукта. Содержание PANI в составе материала определялось по приросту массы композита, что хорошо коррелировало со 100%-м выходом полимера в ходе синтеза. В качестве материала сравнения использовался PANI, полученный при тех же условиях синтеза, но в отсутствие MWCNT.

На протяжении синтеза PANI формируется в окисленной электропроводящей форме. Для контролируемого снижения электропроводности композит MWCNT / PANI обрабатывали буферными растворами с определенным pH, после чего материал отфильтровывали от буферного раствора и сушили до постоянного веса.

Морфологию материалов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) NANOSEM 450 (производство компании FEI, США), при межэлектродном напряжении 5 кВ и давлении 90 Па.

Для проведения термоэлектрических измерений, из композита MWCNT / PANI пресовались таблетки диаметром 16 мм и толщиной 1–3 мм под давлением 392 МПа.

Измерения удельной проводимости и коэффициента Зеебека проводились с помощью прибора NETZSCHSBA458 Nemesis (Германия). Для измерения удельной проводимости образца использовался четырехточечный метод. При измерении коэффициента Зеебека градиент температуры создавался посредством двух микронагревателей, расположенных на краях образца. Процесс измерения величин α и σ происходил автоматически, попеременно для каждой температурной точки (с постоянным шагом). Точность измерения коэффициента Зеебека составляла 7 %, а удельной проводимости – 6 – 7 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Типичная морфология PANI, получаемого при полимеризации в отсутствие темплата (в частности, углеродных нанотрубок) и служившего материалом сравнения, представлена на рис. 1, а. Полимер имеет иерархическую структуру. В результате самоорганизации нерастворимых олигомеров анилина формируется первый уровень иерархии – это сферические частицы диаметром порядка десяти нанометров. В ходе синтеза они объединяются в квазисферические агломераты субмикронных размеров (агломераты хорошо видны на снимке). Затем данные агломераты слипаются в бесформенные частицы микронных размеров, которые и образуют порошкообразный полимерный материал [13].

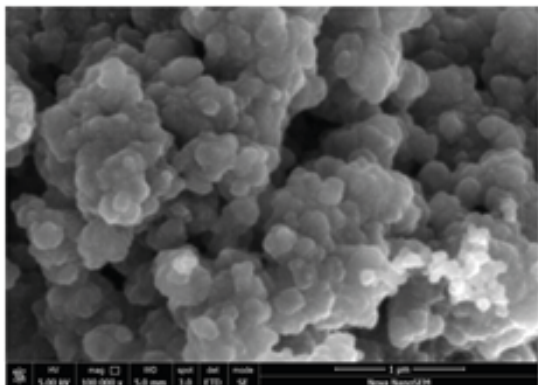
В присутствии темплата с высокой удельной площадью поверхности, каковыми являются MWCNT, вместо самоорганизации олигомеров в наносферы, происходит их сорбция на поверхность MWCNT с последующим гетерофазным ростом полимерной оболочки, покрывающей поверхность углеродных труб.

На рис. 1, b, c показаны изображения исходных углеродных нанотрубок (MWCNT) и композита MWCNT / PANI. Исходный углеродный материал представляет собой однородный пористый мат из хаотически сплетенных MWCNT (рис. 1, b). При нанесении PANI общая структура материала не изменилась, однако диаметр композиционных труб увеличился практически вдвое (рис. 1, c), что позволяет оценить толщину оболочки PANI

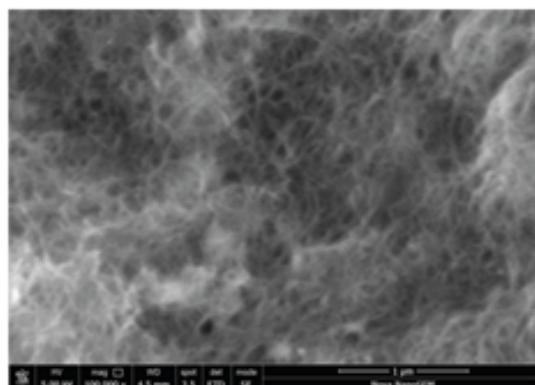


как равную примерно 10 нм. Видно, что она однородная и протяженная. Весь материал имеет морфологию типа «нанокабель». Нанотрубки беспорядочно ориентированы друг относительно друга.

a)



b)



c)

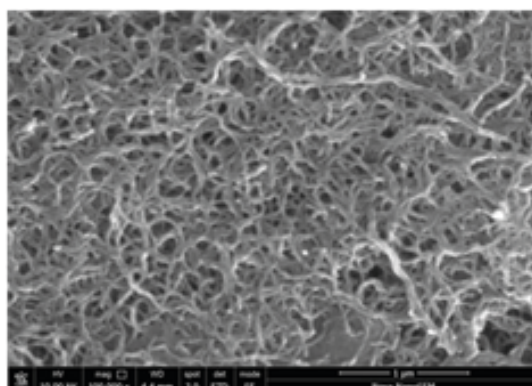


Рис. 1. СЭМ-изображения полианилина (материал сравнения), полученного в отсутствие MWCNT (*a*), а также исходных углеродных нанотрубок (*b*) и тех же трубок после нанесения PANI (*c*). Масштабные отрезки одинаковы и составляют 1 мкм

На рис. 2 представлены температурные зависимости проводимости σ , коэффициента Зеебека α и коэффициента мощности композитов MWCNT / PANI, обработанных растворами буферов с различным значением pH. Видно (рис. 2, *a*), что максимальной проводимостью характеризуется композит, обработанный наиболее кислым раствором буфера со значением pH = 1,0. Увеличение водородного показателя буферного раствора приводит к неравномерному уменьшению проводимости композита во всем исследованном температурном диапазоне. Например, при температуре 296 К возрастание pH буфера от 1,0 до 2,0 обеспечивает снижение удельной проводимости с 32 до 22 См/см, а при его увеличении от 3,5 до 7 проводимость снижается от 18,5 до 16,5 См/см. Известно, что при значении pH буфера, равном 1,5 – 2,0, в пленках PANI наблюдается резкий переход из основной эмеральдинной формы (в ней он представляет собой диэлектрик) в допированную кислую эмеральдинную форму, когда его проводимость резко возрастает [14]. Однако в данном случае обращает на себя внимание тот факт, что обработка композита MWCNT / PANI в кислом (pH = 1,0) и нейтральном (pH = 7) буферах приводит всего лишь к двукратному изменению его проводимости, в то время как обработка порошка или достаточно толстой пленки PANI в растворах с такими же показателями кислотности, снижает его проводимость на несколько порядков величины [14, 15].

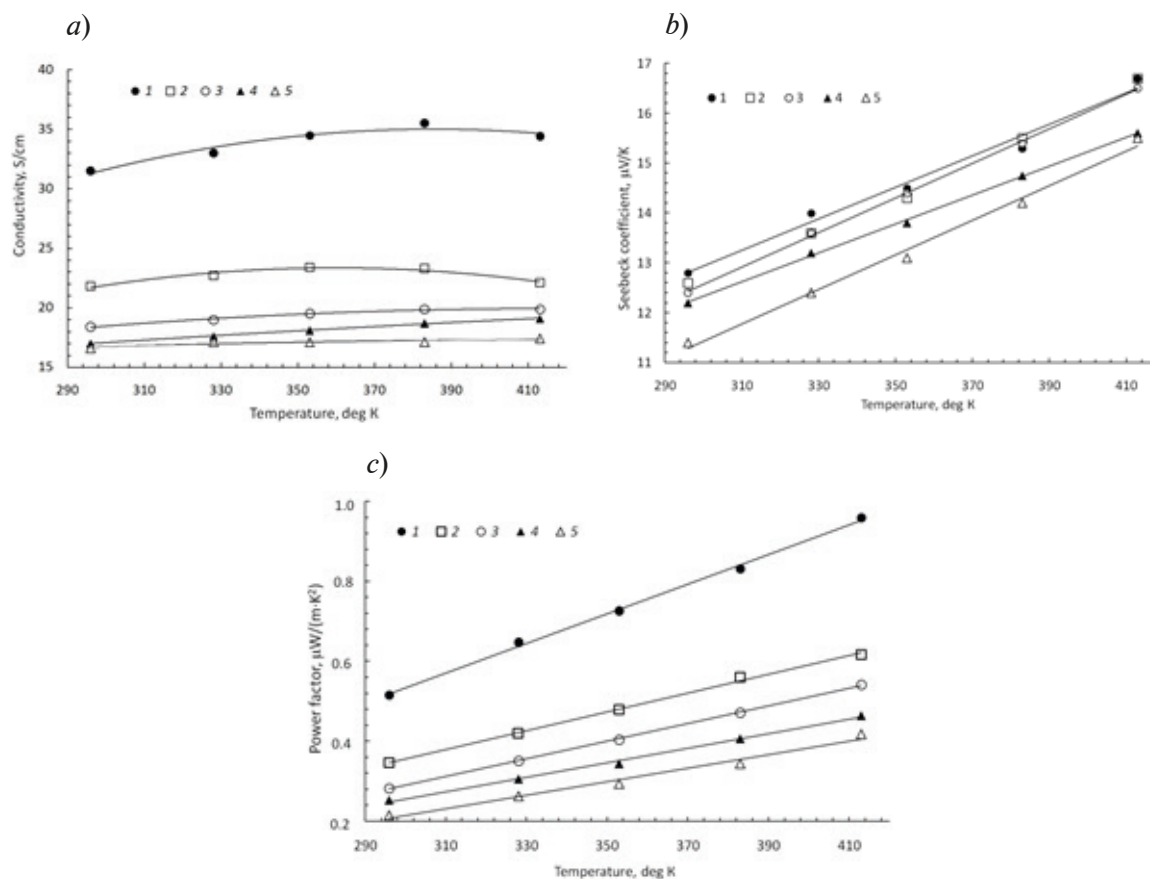


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости (a), коэффициента Зеебека (b) и коэффициента мощности (c) для образцов композита MWCNT/PANI после обработки растворами с разными значениями pH: 1,0 (1), 2,0 (2), 3,5 (3); 6,0 (4) и 7,0 (5)

Исследование электропроводности PANI показывает, что контакт между агрегатами последнего иерархического уровня лимитирует транспорт носителей заряда [16]. Такие агрегаты представляют собой бесформенные рыхлые частицы микронных размеров, которые формируются в основном в ходе седиментации PANI по завершении синтеза. Наибольшей электропроводностью обладают наносферы – частицы первого иерархического уровня, где полимерные цепи плотно упаковываются в процессе синтеза. Дедопирование микронных частиц снижает критическим образом электропроводность материала. В то же время дедопирование плотноупакованных сфер происходит только на периферии частиц и не ведет к значительному снижению их проводимости. По-видимому, оболочка композита MWCNT / PANI представляет собой плотноупакованный слой макромолекул, аналогичный частицам первого иерархического уровня. Она имеет повышенную электропроводность и слабо дедопируется, поэтому проводимость MWCNT / PANI с ростом pH снижается незначительно.

Характер температурной зависимости проводимости исследуемого композита оказывается различным для образцов, обработанных буферными растворами с разными значениями pH. При обработке композита буфером с pH = 7 температура лишь незначительно влияет на удельную проводимость, которая с ростом температуры приблизительно линейно возрастает с 16,5 до 17,5 См/см при повышении температуры от 295 до 413 К. При pH = 6,0 линейный характер зависимости $\sigma(T)$ сохраняется, но наклон прямой заметно увеличивается, т. е. нагрев образца приводит к более существенному росту его проводимости. Начиная с pH = 3,5 зависимость $\sigma(T)$ перестает быть линейной, на ней начинает формироваться максимум (при $T \approx 370$ К), который для образцов с высокой проводимостью становится явно выраженным.

Повторение цикла нагрева образца высокопроводящего композита MWCNT / PANI до 413 К с его последующим охлаждением показало, что зависимости $\sigma(T)$, измеренные в процессе нагрева и охлаждения, не совпадают. На рис. 3 представлен график зависимости $\sigma(T)$ для композита MWCNT / PANI, обработанного буферным раствором с $\text{pH} = 1,0$, при его нагреве и последующем охлаждении. Видно, что кривая $\sigma(T)$, относящаяся к охлаждению, проходит ниже таковой, полученной при нагреве. Различие в величинах σ составляет около 2 См/см. Можно предположить, что причиной уменьшения проводимости композита при нагреве образцов свыше 370 К может являться потеря ими воды и допанта. На возможность реализации такого процесса в PANI при повышенной температуре указывают авторы работы [17].

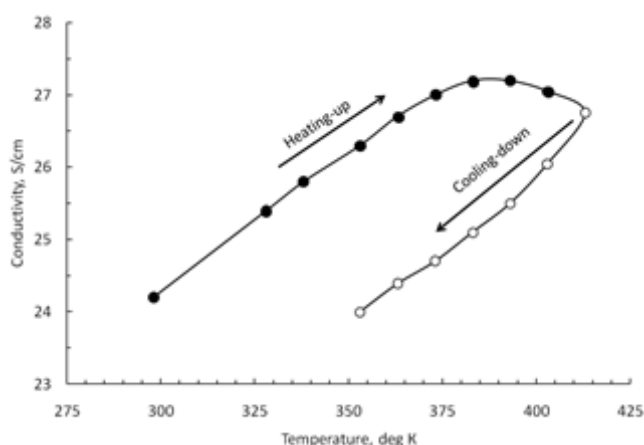


Рис. 3. Изменение удельной проводимости образца композита MWCNT/PANI, обработанного раствором буфера с $\text{pH} = 1,0$ при его нагреве и последующем охлаждении

График температурной зависимости коэффициента Зеебека исследуемых образцов, обработанных буферными растворами с различными pH , представлен на рис. 2, *b*. Значение α демонстрирует линейный рост во всем исследуемом температурном диапазоне для всех значений pH . Увеличение коэффициента Зеебека относительно начального значения при $T = 413$ К составило примерно 30 %. На графике видно, что самым большим коэффициентом Зеебека во всем диапазоне температур обладает образец с наибольшей проводимостью, обработанный раствором буфера с $\text{pH} = 1,0$. По мере увеличения показателя pH значение α снижается.

На основе полученных результатов измерений $\sigma(T)$ и $\alpha(T)$ были рассчитаны температурные зависимости коэффициента мощности для всех образцов (см. рис. 2, *c*). Видно, что вне зависимости от степени их допирования увеличение температуры приводит к возрастанию величины P по закону, близкому к линейному. Наибольшее значение коэффициента мощности характерно для композиционного материала, обработанного раствором буфера с $\text{pH} = 1,0$. У этого образца при комнатной температуре $P \approx 0,5$ мкВт/(м·К²), а при 413 К этот коэффициент возрастает до значения около 1 мкВт/(м·К²). Однако при столь высокой температуре его термоэлектрические характеристики будут постепенно ухудшаться со временем вследствие ухода допанта из образца. Поэтому, несмотря на значительное повышение коэффициента мощности, использование данного композита при температуре выше 370 К оказывается нецелесообразным.

Заключение

Таким образом, исследование влияния температуры на композиционный материал MWCNT/PANI при различной степени допирования PANI, выполненное в настоящей работе, показало, что наибольшим значением коэффициента мощности, равным 0,5 мкВт/(м·К²) при комнатной температуре, обладает композит с наибольшей проводимостью. Сопоставление полученных результатов с известными литературными данными

позволяет заключить, что коэффициент мощности данного образца, характеризующего хаотичным расположением нанотрубок, существенно превосходит значение P для композита MWCNT / PANI, полученного авторами работы [10] с применением значительно более сложной технологии – метода электроспиннинга, который обеспечивает упорядочение нанотрубок MWCNT друг относительно друга.

Несмотря на то, что величина P исследованных образцов возрастает при увеличении температуры (при $T = 370$ К величина $P \approx 0,8$ мВт/(м·К²)), использование данного композита при температуре свыше 370 К представляется нецелесообразным, поскольку, как можно полагать, при высокой температуре происходит постепенный уход из него допанта и снижение проводимости композита.

В качестве следующего шага, направленного на улучшение термоэлектрических характеристик композита MWCNT / PANI, предполагается разработка технологии изготовления образцов, обеспечивающей повышение пористости покрытия PANI на поверхности MWCNT.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булат Л. П., Сергиенко О. И., Савоскула В. А. Термоэлектрические преобразователи энергии: экологические аспекты // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 970–974.
2. Korotkov A. S., Loboda V. V. Thermoelectricity: From history to modernity through the CASS activity // IEEE Circuits and Systems Magazine. 2021. Vol. 21. No. 3. Pp. 57–65.
3. Wang H., Yu C. Organic thermoelectrics: materials preparation, performance optimization, and device integration // Joule. 2019. Vol. 3. No. 1. Pp. 53–80.
4. Beretta D., Neophytou N., Hodges J. M., et al. Thermoelectrics: From history, a window to the future // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2019. Vol. 138. October. P. 100501.
5. Buslaev R., Galitskaya A., Loboda V. Simulation of flexible thermoelectric generators based on Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ synthesized by electrochemical deposition method // Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). October 17–18, 2019. St. Petersburg. Peter the Great Polytechnical University, Institute of Electrical and Electronics Engineers. Pp. 54–57.
6. Chatterjee K., Ghosh T. K. Thermoelectric materials for textile applications // Molecules. 2021. Vol. 26. No. 11. P. 3154.
7. Mateeva N., Niculescu H., Schlenoff J., Testardi L. R. Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole // Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 83. No. 6. Pp. 3111–3117.
8. Zhang K., Davis M., Qiu J., Hope-Weeks L., Wang S. Thermoelectric properties of porous multi-walled carbon nanotube/polyaniline core/shell nanocomposites // Nanotechnology. 2012. Vol. 23. No. 38. P. 385701.
9. Yao Q., Chen L., Zhang W., Liufu S., Chen X. Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites // ACS (American Chemical Society) Nano. 2010. Vol. 4. No. 4. Pp. 2445–2451.
10. Wang Q., Yao Q., Chang J., Chen L. Enhanced thermoelectric properties of CNT/PANI composite nanofibers by highly orienting the arrangement of polymer chains // Journal of Materials Chemistry. 2012. Vol. 22. No. 34. Pp. 17612–17618.
11. Yao Q., Wang Q., Wang L., Chen L. Abnormally enhanced thermoelectric transport properties of SWNT/PANI hybrid films by the strengthened PANI molecular ordering // Energy & Environmental Science. 2014. Vol. 7. No. 11. Pp. 3801–3807.
12. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. 2006. Vol. 39. No. 16. Pp. 5194–5205.
13. Shishov M., Moshnikov V., Sapurina I. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure // Chemical Papers. 2013. Vol. 67. No. 8. Pp. 909–918.
14. Иванов В. Ф., Грибкова О. Л., Ванников А. В. Регулирование в широких пределах проводимости полианилина при межфазном допировании полианилинового слоя // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 3. С. 304–309.



15. **McManus P. M., Cushman R. J., Yang S. C.** Influence of oxidation and protonation on the electrical conductivity of polyaniline // *Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91. No. 3. Pp. 744–747.
16. **Moučka R., Kazantseva N., Sapurina I.** Electric properties of MnZn ferrite/polyaniline composites: the implication of polyaniline morphology // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. No. 3. Pp. 1995–2004.
17. **Prokeš J., Stejskal J.** Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity // *Polymer Degradation and Stability*. 2004. Vol. 86. No. 1. Pp. 187–195.

REFERENCES

1. **Bulat L. P., Sergiyenko O. I., Savoskula V. A.,** Thermoelectric energy converters: Environmental aspects, *Semiconductors*. 51 (7) (2017) 932–935.
2. **Korotkov A. S., Loboda V. V.,** Thermoelectricity: From history to modernity through the CASS activity, *IEEE Circ. Syst. Mag.* 21 (3) (2021) 57–65.
3. **Wang H., Yu C.,** Organic thermoelectrics: Materials preparation, performance optimization, and device integration, *Joule*. 3 (1) (2019) 53–80.
4. **Beretta D., Neophytou N., Hodges J. M., et al.,** Thermoelectrics: From history, a window to the future, *Mater. Sci. Eng. R*. 138 (October) (2019) 100501.
5. **Buslaev R., Galitskaya A, Loboda V.,** Simulation of flexible thermoelectric generators based on Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ synthesized by electrochemical deposition method, *Proc. 2019 IEEE Int. Conf. on Elect. Eng. Photonics (EExPolytech)*, Oct. 17–18, 2019. St. Petersburg. Peter the Great Polytechnical University, Institute of Electrical and Electronics Engineers (2019) 54–57.
6. **Chatterjee K., Ghosh T. K.,** Thermoelectric materials for textile applications, *Molecules*. 26 (11) (2021) 3154.
7. **Mateeva N., Niculescu H., Schlenoff J., Testardi L. R.,** Correlation of Seebeck coefficient and electric conductivity in polyaniline and polypyrrole, *J. Appl. Phys.* 83 (6) (1998) 3111–3117.
8. **Zhang K., Davis M., Qiu J., et al.,** Thermoelectric properties of porous multi-walled carbon nanotube/polyaniline core/shell nanocomposites, *Nanotechnol.* 23 (38) (2012) 385701.
9. **Yao Q., Chen L., Zhang W., et al.,** Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites, *ACS Nano*. 4 (4) (2010) 2445–2451.
10. **Wang Q., Yao Q., Chang J., Chen L.,** Enhanced thermoelectric properties of CNT/PANI composite nanofibers by highly orienting the arrangement of polymer chains, *J. Mater. Chem.* 22 (34) (2012) 17612–17618.
11. **Yao Q., Wang Q., Wang L., Chen L.,** Abnormally enhanced thermoelectric transport properties of SWNT/PANI hybrid films by the strengthened PANI molecular ordering, *Energy & Environ. Sci.* 7 (11) (2014) 3801–3807.
12. **Moniruzzaman M., Winey K. I.,** Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromol.* 39 (16) (2006) 5194–5205.
13. **Shishov M., Moshnikov V., Sapurina I.,** Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure, *Chem. Papers*. 67 (8) (2013) 909–918.
14. **Ivanov B. F., Gribkova O. L., Vannikov A. V.,** Wide-range regulation of polyaniline conduction by interphase doping of a polyaniline film, *Russian Journal of Electrochemistry*. 42 (3) (2006) 263–267.
15. **McManus P. M., Cushman R. J., Yang S. C.,** Influence of oxidation and protonation on the electrical conductivity of polyaniline, *J. Phys. Chem.* 91 (3) (1987) 744–747.
16. **Moučka R., Kazantseva N., Sapurina I.,** Electric properties of MnZn ferrite/polyaniline composites: the implication of polyaniline morphology, *J. Mater. Sci.* 53 (3) (2018) 1995–2004.
17. **Prokeš J., Stejskal J.,** Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity, *Polym. Degr. Stab.* 86 (1) (2004) 187–195.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТРЕТЬЯКОВ Артем Александрович – аспирант Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
tretartem@gmail.com
ORCID: 0000-0003-1009-8016

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kapralova2006@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

ЛОБОДА Вера Владимировна – кандидат физико-математических наук, директор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vera_loboda@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3103-7060

САПУРИНА Ирина Юрьевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия.

199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31
sapurina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7579-7577

СУДАРЬ Николай Тобисович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sudar53@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7380-7727.

THE AUTHORS

TRETYAKOV Artem A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
tretartem@gmail.com
ORCID: 0000-0003-1009-8016

KAPRALOVA Viktoria M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
kapralova2006@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

LOBODA Vera V.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia
vera_loboda@mail.ru
ORCID: 0000-0003-3103-7060



SAPURINA Irina Yu.

Institute of Macromolecular Compounds RAS

31 Bolshoy Ave. V. Isl., St. Petersburg, 199004, Russia

sapurina@mail.ru

ORCID: 0000-0001-7579-7577

SUDAR Nikolay T.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

sudar53@mail.ru

ORCID: 0000-0001-7380-7727.

*Статья поступила в редакцию 31.05.2022. Одобрена после рецензирования 19.06.2022.
Принята 19.06.2022.*

Received 31.05.2022. Approved after reviewing 19.06.2022. Accepted 19.06.2022.