

Original article

In print article

<https://doi.org/10.26565/2222-5617-2025-43-04>

UDC 538.971, 53.06, 537.322.1

PACS numbers: 68.35. –p, 72.15.Jf, 68.47.Fg

ГНУЧКІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ З ЙОДИДОМ МІДІ НА ТЕКСТИЛЬНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПІДКЛАДКАХ ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ НОСИМОЇ ЕЛЕКТРОНИКИ

Н. П. Клочко¹ , В. А. Барбаш² , С. І. Петрушенко^{3,4} , С. В. Дукаров⁴ ,
Р. В. Сухов⁴ , О. В. Яценко² 

¹Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", вул. Курпичова, 2, 61002 Харків, Україна

²Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського",
Берестейський проспект, 37, 03056 Київ, Україна

³Technical University of Liberec, Studentská 1402/2, 46117 Liberec, Czech Republic

⁴Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

E-mail: serhii.petrushenko@tul.cz

Надійшла до редакції 09 жовтня 2025 р. Переглянуто 15 листопада 2025 р.

Прийнято до друку 21 листопада 2025 р.

У роботі виконано аналіз результатів дослідження термоелектричних властивостей шарів йодиду міді, осаджених на гнучкі діелектричні підкладки, виготовлені з різних тканинних матеріалів. Основним об'єктом вивчення стали плівкові системи на основі йодиду міді, які отримували методом хімічного синтезу SILAR. Таке осадження відбувається з водних розчинів за атмосферного тиску, що забезпечує високу технологічність методу. Зразки, осаджені методом SILAR, було досліджено з використанням методів растрової електронної мікроскопії, аналізу характеристичного рентгенівського випромінювання, UV-VIS спектроскопії, рентгеноструктурного, а також термоелектричного аналізу. Показано, що осадження з водних розчинів дозволяє отримати плівки γ -йодиду міді, які мають внутрішні елементи наноструктури. У таких зразках спостерігається типова для йодиду ширина забороненої зони, що підтверджує отримання напівпровідникових шарів CuI. Окремо показано, що запропонований метод синтезу зразків забезпечує створення композиту, який складається з тканинної основи, шару наноцелюлози та власне йодиду міді. Показано високу ефективність створених структур, які, крім того, зберігають гнучкі властивості. Проаналізовано питання механічної стійкості плівкових систем та розробки методів підвищення їх стійкості до згинання та стирання. Розглянуто методики створення стійких функціональних шарів на поверхні кotonу та поліефірних волокон, а також встановлено можливість використання наноцелюлозного гідрогелю для перешкоджання розтріскуванню шару CuI під час реальної експлуатації. Максимальна питома вихідна термоелектрична потужність створених нанокompозитних зразків складає 15.6 мкВт/см². Отримана величина є однією з найкращих серед сучасних твердотільних мініатюрних, гнучких та текстильних термоелектричних матеріалів.

Ключові слова: термоелектрики, нанокompозит, йодид міді, наноцелюлоза, модифікований текстиль.

Як цитувати: Н. П. Клочко, В. А. Барбаш, С. І. Петрушенко, С. В. Дукаров, Р. В. Сухов, О. В. Яценко. Гнучкі термоелектричні матеріали з йодидом міді на текстильних діелектричних підкладках для живлення носимої електроніки. Вісник ХНУ імені В. Н. Каразіна. Серія «Фізика». Вип. 43, 2025, 40–54. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2025-43-04>

In cites: N. P. Klochko, V. A. Barbash, S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, R. V. Sukhov, O. V. Yashchenko. Flexible thermoelectric materials with copper iodide on textile dielectric substrates for powering wearable electronics. Journal of V. N. Karazin Kharkiv National University. Series Physics. Iss. 43, 2025, 40–54. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2025-43-04> (in Ukrainian).

ВСТУП

Носима електроніка охоплює новий клас пристроїв з великим потенціалом для перетворення мініатюрної електроніки на системи повсякденного використання. Для безперебійної та автономної роботи ці носимі пристрої в ідеалі повинні живитися енергією, отриманою від користувача або навколишнього середовища. Наприклад, пристрої для збору енергії можуть перетворювати тепло тіла на електрику з використанням термоелектричних (ТЕ) принципів. У контексті живлення носимої електрики термоелектричні збирачі енергії мають перевагу перед іншими варіантами живлення, бо покладаються на природне тепло тіла користувача в поєднанні з навколишнім середовищем меншої температури. На відміну, від, наприклад, трибоелектричних [1–4] чи фотовольтаїчних матеріалів [5–8], їм достатньо лише наявності градієнта температур, тобто вони функціонують без додаткових вимог, таких як рух або наявне сонячне світло. Носимі термоелектричні матеріали можуть бути розміщені на передпліччі, зап'ясті або лобі людини [9, 10] та в пасивному режимі забезпечувати необхідне живлення. З огляду на це, у спільноті матеріалознавців існує великий інтерес до розробки гнучкої електроніки, зокрема термоелектриків, на основі нетоксичних і навіть біосумісних термоелектричних матеріалів [9–11]. Йодид міді (CuI) – це екологічно чистий недорогий матеріал, поширений на Землі, який є предметом активних досліджень [12–14]. Він відрізняється високим термоелектричним показником добротності ZT, який може сягати 0.29 [11, 15, 16], та відносною простотою отримання. Одним із простих методів осадження плівок CuI, який може бути масштабовано від лабораторного осадження до промислового виготовлення, є метод послідовної іонної пошарової адсорбції та реакції (SILAR), який і став основним для отримання результатів, які проаналізовано в роботі. Проте, незважаючи на ефективність методики осадження, часто виявляється так, що плівки, отримані в такий спосіб, мають обмежену механічну стійкість та схильні до розтріскування чи відшаровування. Перешкодити цьому можна або обираючи відповідні режими SILAR осадження, або використовуючи додаткові компоненти, що виконуватимуть функцію армування. Зокрема, до таких речовин можна віднести наноцелюлозу, яка має органічну природу, самоклеючу активність [17] та внутрішню наноструктуру, яка є сприятливою для виконання функцій армування.

На сьогодні нами експериментально досліджено термоелектричні властивості широкого спектру зразків на основні йодиду міді, інтегрованого з тканинними матеріалами та осадженого на

різноманітні плівкові підкладки [22–28]. Однак розрізненість опублікованого матеріалу робить доцільною його спеціальну систематизацію та узагальнення.

Зважаючи на це в роботі виконано аналіз та систематичний огляд результатів дослідження термоелектричних шарів йодиду міді, осаджених на гнучкі підкладки різного типу. Систематично розглянуто як власне питання осадження йодиду міді на тканинну основу, так і можливість армування функціонального шару біополімерними наноструктурами, а також вплив біополімеру на термоелектричні властивості. Сформовано нові фізичні уявлення стосовно електричної, механічної та термоелектричної поведінки нанокомпозитів, розглянутих у попередніх експериментальних дослідженнях

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У дослідженні розглянуто функціональні шари йодиду міді, осаджені на поліефірні та котонові тканини, а також плівки поліетилентерефталату і поліімиду. В усіх випадках для осадження використано методику SILAR, яка полягає у наступному. На першому етапі відповідну підкладку (яка попередньо могла бути модифікована шляхом нанесення наноцелюлози) занурювали у водний розчин сульфату міді та тіосульфату натрію. Зазвичай використовували реакційне середовище, що містило 0.1 М кожного з компонентів, а типовий час занурювання складав 20 с. Після вказаної витримки підкладки переносили у склянку з дистильованою водою, в якій здійснювали її промивання упродовж 10 с. Наступний етап, що тривав від 10 с до 30 с, передбачав занурення підкладки у водний розчин йодиду натрію (в різних роботах використано розчини з концентрацією від 0.05 М до 0.1 М). Завершальним етапом циклу було промивання підкладки в дистильованій воді, після чого цикл повторювали необхідну кількість разів. У залежності від необхідної товщини цільового шару, здійснювали від 50 до 150 циклів SILAR.

Для власне проведення SILAR осадження використано два підходи. Перший з них передбачав ручне проведення всіх циклів. Цей підхід забезпечує високу гнучкість досліджень та був застосований під час початкових етапів роботи. Другий метод заснований на використанні автоматизованої системи, що базується на промисловій координатній платформі для 3d принтера. Такий підхід потребує програмування системи та є доцільним після формування попередніх результатів, отриманих з використанням ручного методу.

У випадку необхідності формування композитних структур виду «тканина/наноцелюлоза/йодид міді» використовували стабільні колоїдні дисперсії

наноцелюлози (гідрогелі), приготовлені з використанням ненаркотичної конопляної сировини. Ми використовували конопляне волокно з Хмельницької області України, яке піддавали обробці за такою схемою. Спочатку сировину нарізали на дрібні шматочки розміром 3–5 мм та поміщали в ексікатор для підтримки постійної вологості та хімічного складу. Отримання целюлози з конопляних волокон здійснювалося за методами, описаними раніше [18]. Коротко кажучи, подрібнені волокна конопель поміщали в конічну колбу, куди додавали розчин лугу для видалення більшої частини геміцелюлози та мінералів, а також часткового видалення лігніну з рослинної сировини. Для цього волокна конопель екстрагували лужним розчином з витратою 5% NaOH від маси абсолютно сухої сировини за співвідношення рідкої до твердої фази 10:1. Суміш кип'ятили в скляній колбі зі зворотним холодильником на електричній плитці протягом 180 хвилин. Після закінчення тривалості екстракції конопляну масу фільтрували на лійці Бюхнера та промивали гарячою дистильованою водою.

На другому етапі, для видалення залишків лігніну та екстрактивних речовин, проводили органосольвентне варіння з використанням розчину льодяної оцтової кислоти та 35% перекису водню в об'ємному співвідношенні 70:30 за співвідношення рідкої до твердої фази 10:1 за температури 97 ± 2 °C протягом 120 хвилин. Ці значення технологічних параметрів були попередньо визначені для екстракції целюлози з інших представників недеревної рослинної сировини, таких як пшенична солома, льон, кенаф та міскантус [18, 19]. Після закінчення часу варіння целюлозу кілька разів промивали дистильованою водою для забезпечення повного видалення залишкового лігніну та нецелюлозних компонентів. Отриману органосольвентну целюлозу (ОСЦ) зберігали вологою у герметичному пакеті. Наноцелюлозні гідрогелі готували з ОСЦ трьома способами.

Перший метод полягав у проведенні гідролізу ОСЦ розчином 50% сульфатної кислоти за 60 °C упродовж 60 хвилин. Після закінчення тривалості процесу гідролізу реакцію зупиняли додаванням 10-кратного надлишку охолодженої дистильованої води з подальшим центрифугуванням. Отриману наноцелюлозу тричі промивали дистильованою водою в лабораторній центрифугі за 4000 об/хв для видалення залишків кислоти. Осад збирали, ресуспендували в дистильованій воді та діалізували в дистильованій воді до досягнення нейтрального значення рН. Суспензію наноцелюлози обробляли ультразвуком при частоті 22 кГц (диспергатор UZDN-2t). Для уникнення перегріву, який може спричинити деструкцію наноцелюлози, диспергування проводили

в охолоджувальній ванні. Обробку здійснювали протягом однієї години з отриманням напівпрозорого гідрогелю наноцелюлози. У подальшому наноцелюлоза отримана таким чином позначена NCg.

Другий метод полягав у проведенні TEMPO-опосередкованого окислення ОСЦ, як це описано в [20], з метою отримання наноцелюлози з іншою мікроструктурою. Оптимальними умовами для приготування гідрогелю в цьому випадку були витрата TEMPO 1.6% від маси ОСЦ та тривалість окислення 24 години. Ультразвукову обробку суспензії наноцелюлози, окисленої TEMPO, проводили протягом 30 хвилин до утворення прозорого наноцелюлозного гідрогелю NCt.

У третьому методі для отримання напівпрозорого наноцелюлозного гідрогелю використовували термохімічну обробку ОСЦ глибокими евтектичними розчинниками (ГЕР), що передбачало використання дигідрату щавлевої кислоти, хлориду холіну та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у масовому співвідношенні 4:1:0.2. Процес синтезу NCd проводили при температурі 80°C протягом 7 годин згідно за методикою, описаною в [21].

Усі наноцелюлозні гідрогелі зберігали за кімнатної температури в закритому контейнері, а потім досліджували з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) на Selmi EMV-125 ТЕМ згідно з процедурою, описаною в [22]. Для досліджень з використанням ТЕМ наноцелюлозні гідрогелі попередньо розводили в 5 разів дистильованою водою і наносили на мідну сітку, покриту вуглецевою плівкою товщиною 5–10 нм, та сушили на повітрі. Для отримання нанокompatитів на основі тканини, шару CuI та наноцелюлози, попередньо очищені підкладки занурювали у відповідні наноцелюлозні гідрогелі на 30 хвилин для їх насичення суспензією. Потім тканини, насичені наноцелюлозними гідрогелями, переносили на чашку Петрі та сушили на повітрі за кімнатної температури упродовж дванадцяти годин.

Морфологію поверхні термоелектричних текстильних матеріалів досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) у режимі вторинних електронів. SEM-прилад «Tescan Vega 3 LMH» використовували за прискорювальної напруги 10 кВ. Хімічний аналіз зразків проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного (XRF) мікроаналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (EDS) «Bruker XFlash 5010». Енергодисперсійні спектри накопичували з ділянок розміром 50×50 мкм. Кількісну оцінку спектрів проводили в режимі самокалібрування детектора.

Для аналізу кристалічної структури плівок CuI в термоелектричному текстилі використовували рентгенівський дифрактометр Shimadzu XRD-6100 з фокусуванням Бреґга-Брентано (θ – 2θ) (фільтроване

$\text{CuK}\alpha$ випромінювання, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$). Аналогічно до результатів [23], середній розмір кристалітів CuI D визначали шляхом аналізу ширини рентгенівських ліній за формулою Шеррера. Розрахунок параметра кристалічної ґратки CuI a проводили методом графічної екстраполяції Нельсона–Рейлі ($N-R$) та уточнювали методом найменших квадратів за допомогою програмного забезпечення UnitCell (UC) [23].

Мікродеформації кристалічної ґратки визначали зі співвідношення $\epsilon = \Delta d/d$ (де d – міжплощинна відстань кристалів згідно з JCPDS, а Δd – різниця між відповідною експериментальною та еталонною міжплощинною відстанню). Густина дислокацій оцінювали за формулою $1/D^2$, як описано в [23].

Для вимірювання коефіцієнта термоЕРС S , який визначається як відношення термоелектричної напруги холостого ходу (V_{oc}) до різниці температур ΔT між гарячим і холодним кінцями зразка.

Схему саморобної установки для проведення термоелектричних досліджень наведено на рис. 1.

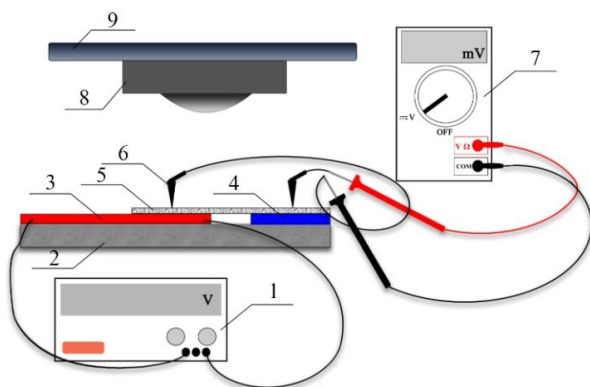


Рис. 1. Схеми установки для вимірювання термоелектричної напруги холостого ходу текстильного ТЕ: 1 – джерело живлення елемента Пельтьє; 2 – стіл; 3 – нагрівальна пластина модуля Пельтьє; 4 – холодний алюмінієвий радіатор; 5 – зразок текстильного ТЕ; 6 – затискний контакт Au; 7 – мультиметр для визначення напруги V_{oc} між гарячим та холодним кінцями зразка текстильного ТЕ; 8 – інфрачервона камера ThermApp@Hz; 9 – смартфон для керування тепловізійною камерою [28].

Fig. 1. Schematic diagram of equipment for measuring the thermoelectric voltage of a textile TE at no load: 1 – Peltier element power supply; 2 – table; 3 – Peltier module heating plate; 4 – cold aluminium radiator; 5 – textile TE sample; 6 – Au clamp contact; 7 – multimeter for determining the V_{oc} voltage between the hot and cold ends of the textile TE sample; 8 – ThermApp@Hz infrared camera; 9 – smartphone for controlling the thermal imaging camera [28].

Вона складається з нагрівного елемента (елемент Пельтьє або звичайний резистивний нагрівник), притисних або плівкових контактів для вимірювання електричних величин, цифрового мілівольметра з оптично-розв'язаним блоком передавання даних на ПК, модуля керування нагрівною системою та ІЧ камери, керування якою здійснюється з використанням мобільного телефону. Система дозволяє вимірювати як напругу холостого ходу термоелектрика, так і, шляхом приєднання до виходів термоелектричної тканини резистора, термоелектричний струм, який визначали за різних значень опору навантаження. Таким чином, з використанням описаної системи отримували залежності термоелектричної напруги від градієнта температур (зазвичай дослідження проводили за різниці температур від 5 до 50 K).

За залежностями V_{out} від I_{out} були отримані значення напруги холостого ходу V_{oc} , шляхом екстраполяції залежностей до нескінченного опору ($R_{load} \rightarrow \infty$) та струму короткого замикання I_{sc} , ($R_{load} \rightarrow 0$). Відповідно до [23], максимальну вихідну потужність на одиницю площі, тобто густину вихідної потужності P_{max}^* , було оцінено для отриманого термоелектричного елемента CuI р-типу як

$$P_{max}^* = P^*/(w \times t), \quad (1)$$

де w – ширина текстильної смуги ТЕ, t – товщина плівки CuI .

Для оцінки стійкості розроблених термоелектричних тканин до згинання використано саморобний пристрій, схему якого зображено на рис. 2.

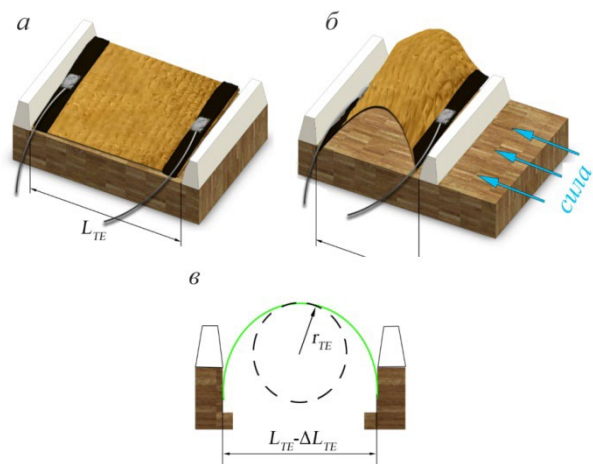


Рис. 2. Схеми вимірювання механічної стійкості термоелектричних тканин [26].

Fig. 2. Diagram of measuring the mechanical resistance of thermoelectric fabrics [26].

Дерев'яна основа забезпечує направлений рух двох полімерних тримачів, у яких було закріплено досліджуваній термоелектричний матеріал. До такого текстилю з використанням електропровідного клею було приєднано гнучкі компактні електричні провідники, які використовували для вимірювання електричного опору тканини в процесі її згинання. Згинання виконували таким чином, щоб емулювати умови реальної експлуатації, яка передбачається для термоелектричних текстильних матеріалів, що розробляються в дослідженнях. Як кількісну міру ступеня деформації використовували радіус кривизни текстилю, вимірний за різного положення полімерних тримачів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Синтез наноцелюлози та її використання для створення наноцелюлозно-тканинних композитів

Наноцелюлоза, отримана з ненаркотичної рослинної сировини, разом з шаром йодиду міді стала одним з основних аспектів дослідження, що об'єднує роботи [24–28]. Як вже зазначено, нами досліджено наноцелюлози трьох типів, приклади TEM зображень яких наведено на рис. 3. Зразки для TEM досліджень готували за стандартною методикою: водний розчин гідрогелю наносили на електронно-мікроскопічну сіточку, з тонкою плівкою вуглецю та висушували на повітрі за кімнатної температури.

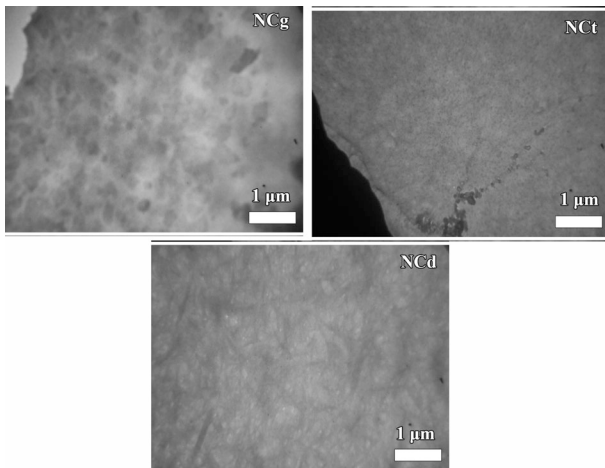


Рис. 3. TEM зображення гідрогелів наноцелюлози, отриманих з конопляної сировини шляхом гідролізу сірчаною кислотою (NCg), окислення в TEMPO середовищі (NCt) та термохімічної обробки у глибоких евтектичних розчинниках (NCd) [28].

Fig. 3. TEM images of nanocellulose hydrogels obtained from hemp raw materials by sulphuric acid hydrolysis (NCg), oxidation in a TEMPO environment (NCt) and thermochemical treatment in a deep eutectic solvent environment (NCd) [28].

З наведених на рис. 3 TEM зображеннях видно відмінності у мікроструктурі наноцелюлози, отриманої за різними методиками. Гідрогель NCg містить приблизно рівносторонні полікристалічні частинки, що складаються із зерен NCg, які відповідно до [22, 29, 30] зв'язані між собою водневими зв'язками, типовими для розбавлених гідрогелів. Гідрогель NCt (рис. 3) складається з дуже дрібних, добре диспергованих нанокристалів целюлози. Згідно з даними TEM мікроскопії агломерація наночастинок у наноцелюлозі типу NCt не відбувається. Це, відповідно до [22, 31], пояснюється залишками аніонно заряджених карбоксильних груп у наноцелюлозі, яку отримують шляхом TEMPO опосередкованого окислення. Згідно з [32], отримання в цьому випадку наноцелюлози з елементами нанометрового розміру можна пояснити використанням в реакції синтезу гідратованого глибокого евтектичного розчинника в поєднанні з ультразвуковою обробкою середовища. Згідно з результатами [32], така обробка забезпечує не лише нанометровий розмір наноцелюлозних частинок, а й високу ступінь їх кристалічності та термічної стабільності. Попередньо оброблені глибоким евтектичним розчинником стрижнеподібні наноцелюлозні частинки гідрогелю NCd з вузькою гістограмою розподілу частинок за діаметрами (рис. 3) подібні до тих, що представлені в [32]. Із загальних міркувань можна очікувати, що саме ця форма має надати найкращі армуючі властивості створеному нанокompозиту.

Окремим технічним аспектом створення нанокompозитів на основі наноцелюлози стало забезпечення ефективного та надійного покриття відповідної тканинної підкладки гідрогелем з тією чи іншою мікроструктурою. Так, на рис. 4 наведено приклади SEM зображень природних та синтетичних тканин, які перед осадженням шару CuI були модифіковані шляхом нанесення концентрованого гідрогелю наноцелюлози. Візуально можна бачити, що наноцелюлоза не лише вкриває волокна тканинного матеріалу, а й створює між окремими волокнами та нитками органічну плівку, яка втім виявляється відносно крихкою. Наявність такого крихкого компоненту негативно відзначається на армуючих властивостях біополімеру.

Натомість, використання розведеного гідрогелю змінює умови покриття тканини. Так, як видно з рис. 5, модифікація котону шляхом занурення у розведений гідрогель забезпечує повне покриття волокон. Це спостерігається морфологічно за фактом зменшення неоднорідностей тканинних волокон та за даними EDS спектроскопії, які вказують на рівномірне покриття

тканин атомами натрію та хлору – ознакою наноцелюлозної структури (рис. 4). При цьому модифікація тканини відбувається без утворення додаткових крихких покриттів, які є характерними для використання більш концентрованих гідрогелів.

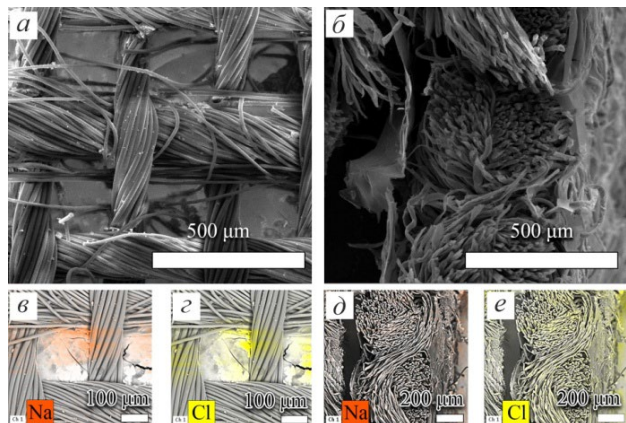


Рис. 4. SEM зображення (а, б) та елементні карти (в, г, д, е) природних (а, в, г) та синтетичних (б, д, е) тканин, модифікованих концентрованим гідрогелем наноцелюлози [26].

Fig. 4. SEM images (a, б) and elemental maps (в, г, д, е) of natural (a, в, г) and synthetic (б, д, е) fabrics modified with concentrated nanocellulose hydrogel [26].

Зазначимо, що однією з основних ідей використання біополімерного армування є створення на поверхні тканини липкого шару, який вкрис волокно. Завдяки липким властивостям наноцелюлози функціональний шар, осаджений на її поверхню, буде надійно зв'язано з тканинною основою. Крім того проміжний біополімерний компонент зменшить вплив локальних механічних напружень, обумовлених неоднорідностями тканинної основи. Додатковим фактором армування може стати формування зв'язної структури, що об'єднуватиме окремі елементи функціонального шару між собою.

Таким чином, систематизуючи результати дослідження формування наноцелюлозно-тканинного композиту [19, 22, 23, 25] можна зробити висновок про те, що запропоновані методики синтезу забезпечують осадження наноцелюлози, мікроструктура якої залежить від використаної методики. Під час занурення тканинних матеріалів у відповідні гідрогелі відбувається формування тканино-біополімерного композиту, який у подальшому може бути використано у SILAR осадженні. При цьому структура такого композиту може бути досить просто змінена шляхом варіювання ступеня розведення модифікуючого гідрогелю.

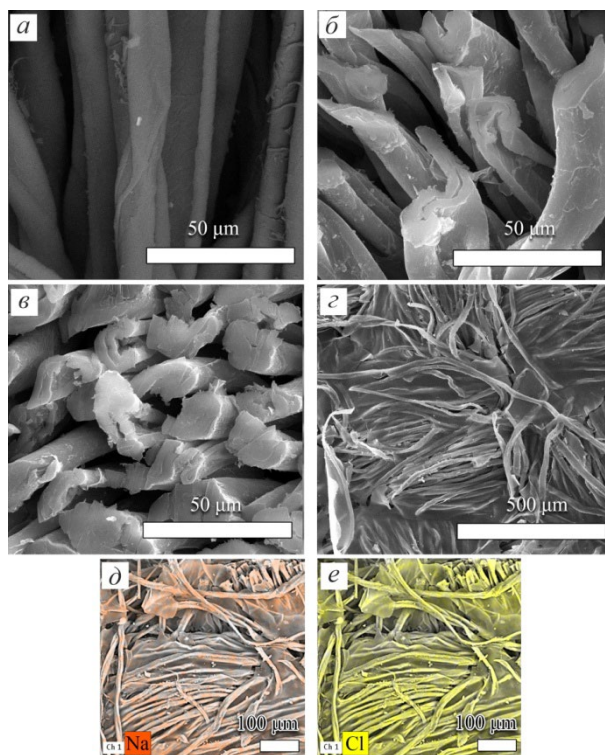


Рис. 5. SEM зображення (а, б, в, г) та елементні карти (д, е) вихідної (а, в) та модифікованої (б, г, д, е) бавовняної тканини модифікованої розведеним гідрогелем [26].

Fig. 5. SEM images (a, б, в, г) and elemental maps (д, е) of the clean (a, в) and modified (б, г, д, е) cotton fabric modified with diluted hydrogel [26].

Плівки йодиду міді, осаджені на тканинні та плівкові матеріали

SEM зображення тканин різного типу, на поверхню яких нанесено шар йодиду міді, наведено на рис. 6. Можна бачити, що тканинні матеріали при SILAR осадженні дозволяють сформувати досить складні та слабоорганізовані структури CuI, які мають дуже розвинуту поверхню. Поряд з тим використання плівкової чи наноцелюлозної підкладки робить осаджені структури більш рівноважними. Разом з тим, у всіх випадках SILAR осадження забезпечує повне покриття тканини суцільним функціональним шаром, що необхідно для досягнення електричної суцільності.

Для підтвердження відповідності отриманих шарів стехіометричному йодиду міді нами використано метод рентгеноструктурних досліджень, відповідні рентгенограми наведено на рис. 7. Можна бачити, що незалежно від підкладки на дифрактограмах спостерігаються чіткі дифракційні рефлекси, які були співставлені з дифракційними відбиттями від площин γ -CuI (JCPDS #06-0246).

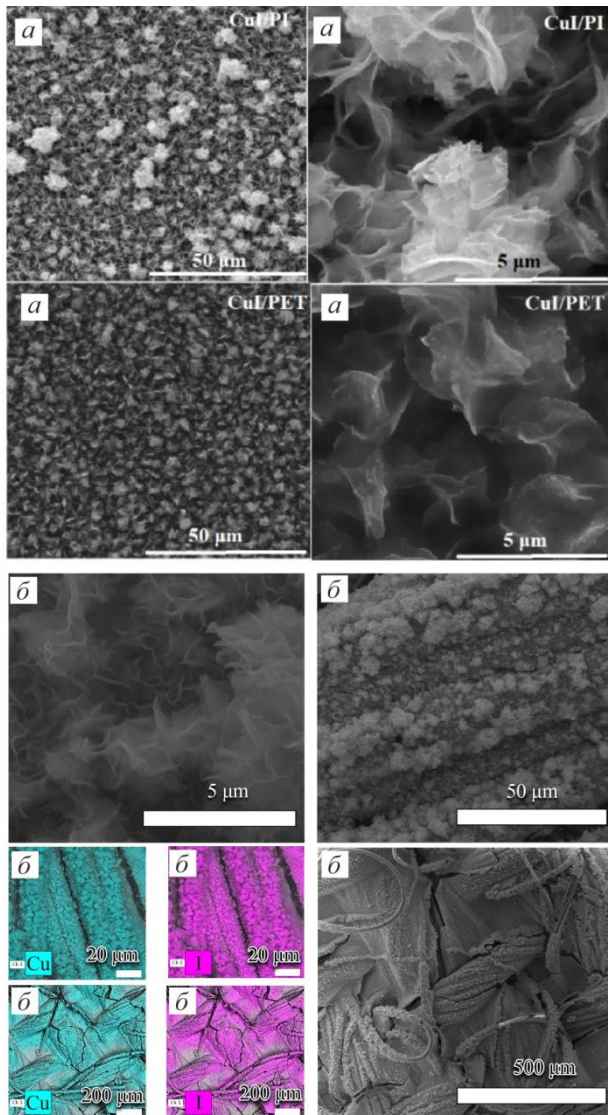


Рис. 6. SEM зображення та елементні карти плівок, осаджених на підкладки поліетилентерефталату (а), полііміду (б) та наноцелюлози (в). Рисунок адаптовано з [24, 26, 27].

Fig. 6. SEM images and elemental maps of films deposited on polyethylene terephthalate (a), polyimide (b) and nanocellulose (v) substrates [24, 26, 27].

Таким чином, шляхом XRD досліджень встановлено, що всі досліджені функціональні шари відповідають γ йодиду міді та не мають якісних кристалографічних відмінностей. У той же час досліджувані структури мають суттєві відмінності у мікроструктурі (рис. 6), які можуть позначитись як на термоелектричних властивостях, так і на стійкості плівок до механічного впливу.

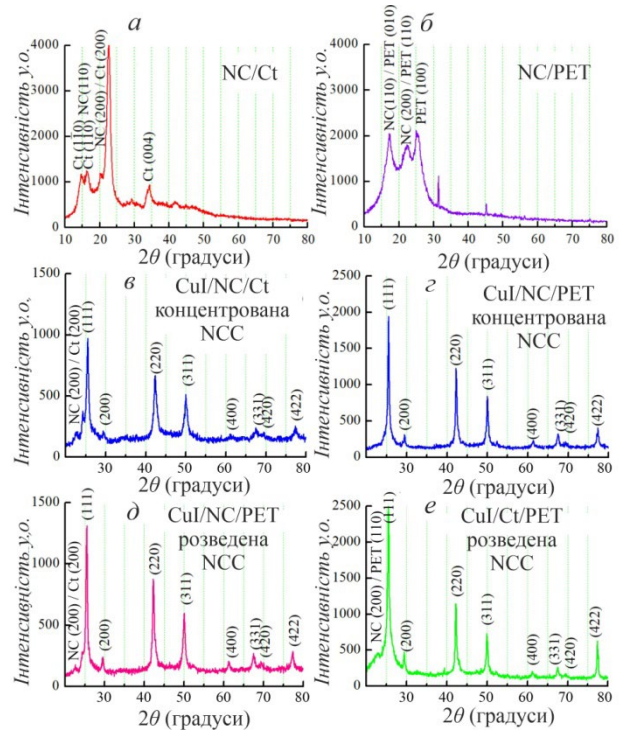


Рис. 7. Дифрактограми плівок йодиду міді, осаджених на підкладки різного типу [26].

Fig. 7. XRD patterns of copper iodide films deposited on different types of substrates [26].

Додатковим фактором встановлення відповідності отриманих шарів цільовим структурам стала UV-VIS спектроскопія (рис. 8), в рамках якої визначали коефіцієнт дифузного відбиття (R). Аналіз відповідних експериментальних залежностей виконано в моделі Кубелки – Мунка для чого розраховували функцію виду:

$$F = \left(\frac{(1-R)^2}{2R} hv \right)^2 \quad (2)$$

та будували її залежність від енергії квантів (рис. 8). Ширину забороненої зони в цьому випадку визначали як точку перетину лінійної екстраполяції функції (2) з віссю енергій. Ширина забороненої зони, визначена в такий спосіб, виявилась фактично

незалежно від підкладки, а її середнє значення становило близько 3 еВ.

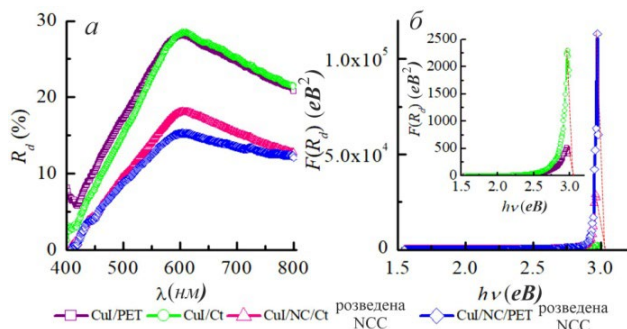


Рис. 8. Результати UV-VIS спектроскопії плівок йодиду міді (а) та їх обрахунок у моделі Кубелки – Мунка (б) [26].

Fig. 8. Results of UV-VIS spectroscopy of copper iodide films (a) and their calculation in the Kubelka – Munk model (b) [26].

Цікаво зазначити, що найбільш рівноважними виглядають структури, осаджені на плівку nanoцелюлози (знімки позначені CuI/PET на рис. 6). Натомість, як це видно з рис. 6а та рис. 6б і систематизації отриманих нами результатів [22–28], мікроструктура шарів, осаджених на тканинні матеріали, модифіковані біополімером, залежить від використаної тканини. Це є дещо неочікуваним, оскільки розумно припустити, що мікроструктура плівки CuI має головним чином визначатись станом поверхні, на яку вона осаджується. Однак, у наших роботах, незважаючи на те, що усі тканини були модифіковані nanoцелюлозою, спостерігаються помітні відмінності у мікроструктурі осадженого функціонального шару [22–26].

Вірогідно ці особливості пов'язані з тим, що на морфологію плівок, осаджених методом SILAR впливають не тільки стан підкладок, а й кінетика осадження, зокрема час, за який концентрація реакційного середовища знижується під час циклу промивання [33, 34]. Вочевидь на це впливає як інтенсивність проведення циклів осадження (особливо тих етапів, що відповідають очищенню підкладки від залишків аніонного чи катіонного прекурсору), так й об'єм розчинів, що захоплюється тканиною після завершення відповідного циклу. Вірогідно саме останній фактор і є ключовим у наших дослідженнях та пояснює відмінності в морфології плівок, осаджених на плівкові та тканинні матеріали.

Загалом, завершуючи аналіз цього аспекту досліджень, можна стверджувати, що нами розроблено методику створення композитів на основі

тканинного матеріалу (як природного, так і штучного походження), nanoцелюлози та функціонального шару. Шари йодиду міді, отримані, в такий спосіб, відповідають γ -CuI, а їх мікроструктура помітним чином змінюється в залежності від тканинної підкладки. Зважаючи на те, що останній фактор спостерігається для тканин, модифікованих шаром nanoцелюлози, він був пояснений кінетичними аспектами SILAR осадження.

Армуючі властивості біополімерів на основі nanoцелюлози

Як видно з SEM зображень (рис. 4, 5), nanoцелюлоза добре вкриває поверхню тканинних матеріалів, залежно від концентрації утворюючи, чи не утворюючи додаткові крихіткі плівки. Разом з тим, як це впливає з аналізу TEM зображень (рис. 3), різні варіанти синтезу nanoцелюлози забезпечують суттєві відмінності в мікроструктурі елементів, які створюють її плівки. Таким чином окрему увагу слід приділити армуючим властивостям nanoцелюлози, яка є одним з основних компонентів створених функціональних композитів.

На рис. 9 наведено SEM зображення тканин, що були модифіковані розведеними гідрогелями nanoцелюлози, виготовленої за різними процесами. Можна бачити, що зразки, що включають nanoцелюлозний компонент різного типу, демонструють в цілому подібну морфологію на оглядових SEM зображеннях. Однак, як видно на рис. 9б, у зразку CuI/NCg/PET є тріщини, які обумовлені розтріскуванням nanoцелюлозного покриття. Невеликі тріщини також спостерігаються й у зразку текстилю CuI/NCt/PET TE (рис. 9б). Вони вказують на те, що покриття nanoцелюлозою (NCt типу) тканинних волокон має суттєві недоліки. В обох випадках (плівки на основі NCg та NCt целюлози) для зразків властива значна крихкість, яку можна пояснити приблизно рівносторонньою формою наночастинок целюлози NCg та NCt. Навпаки, стрижнеподібні нанокристали целюлози NCd забезпечують міцність нанокompозиту NCd/PET, завдяки чому у зразках термоелектричного текстилю CuI/NCd/PET на рис. 9с та рис. 9ж спостерігається мінімальна інтенсивність утворення тріщин.

Як окремий результат цього етапу досліджень варто відзначити дані рентгеноструктурного аналізу, систематизовані в таблиці 1. Можна бачити, що тип nanoцелюлози, власне як і її наявність на поверхні тканинного матеріалу, помітним чином впливає на кристалографічну структуру йодиду міді. Так, якщо відмінності у параметрах кристалічної ґратки у різних зразках

знаходяться на рівні точності методу, застосованого для тканинного матеріалу, то розмір ОКР, та, що особливо важливо для міцнісних властивостей, концентрація дислокацій та рівень мікронапружень помітним чином залежать від наявності nanoцелюлози та її типу. Так, найменша кількість дислокацій, та найменший рівень мікронапружень спостерігаються в шарах CuI, осаджених на nanoцелюлозу зі стрижнеподібною структурою, для якої, за даним SEM досліджень, характерною є висока стійкість до тріщиноутворення.

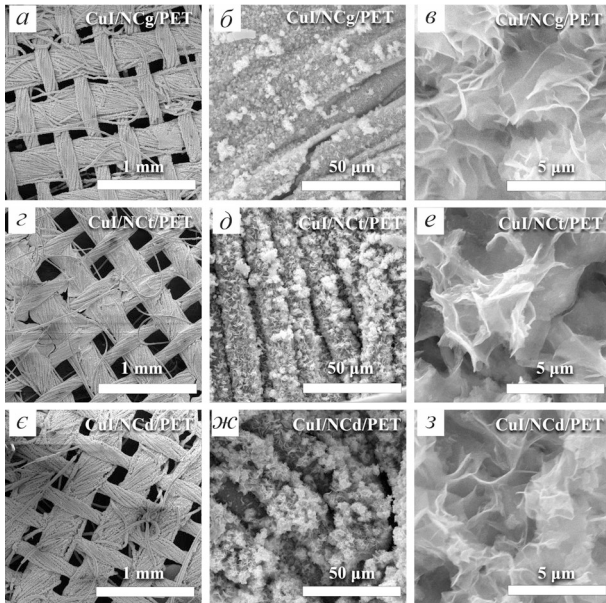


Рис. 9. SEM зображення зразків ТЕ текстилю за трьох різних збільшень: CuI/NCg/PET (а, б, в); CuI/NCt/PET (г, д, е); CuI/NCd/PET (є, ж, з) [28].

Fig. 9. SEM images of TE textile samples with three different magnifications: CuI/NCg/PET (a, б, в); CuI/NCt/PET (г, д, е); CuI/NCd/PET (є, ж, з) [28].

Таблиця 1.

Результати систематизації даних рентгеноструктурних досліджень наноконкомпозитів типу «CuI/nanoцелюлоза/тканинний матеріал».

Table 1.

Results of systematization of data from XRD studies of CuI/nanocellulose/fabric nanocomposites.

Термоелектричний текстиль	D, нм	$\varepsilon \cdot 10^3$, у.о.	$1/D^2$, нм ⁻²	a, Å за методом N-R
CuI/PET	18	10	$3.1 \cdot 10^5$	6.043
CuI/NCg/PET	16	11	$3.9 \cdot 10^{15}$	6.044
CuI/NCt/PET	14	12	$5.1 \cdot 10^{15}$	6.046
CuI/NCd/PET	20	9	$2.5 \cdot 10^{15}$	6.049

Загалом, співставляючи між собою дані про стійкість до згинання плівок CuI, осаджених на тканинні матеріали без використання nanoцелюлози та з попередньо осадженим шаром цього біоконкомпозиту, можна стверджувати про ефективність використання рослинного матеріалу для покращення стійкості функціональних шарів. При цьому виявляється, що використання розведеного гідрогелю (що перешкоджає утворенню додаткових крихких елементів) та частинок nanoцелюлози у формі нанострижнів, забезпечує найкращі армуючі ефекти.

При цьому можна зробити висновок про подвійний вплив nanoцелюлози на основі нанострижнів (фактично нановусів) на покращення міцнісних властивостей конкомпозиту. З одного боку, варто відзначити, що нановуси різних типів є класичним армуючим матеріалом, що довів свою ефективність [35–39]. Таким чином стрижнеподібні частинки nanoцелюлози можуть забезпечувати класичне зміцнення, обумовлене власне їх формою. Додатковий фактор варто пов'язати з особливостями кристалографічної будови в зразках, осаджених на такі шари (табл. 1). Детальне з'ясування механізму виникнення стану зі зниженим рівнем мікронапружень, вимагає окремого розгляду. Тут варто лише відзначити, що сумірність розміру нановолокна та кристаліту CuI забезпечує в цілому однакові умови осадження усім зернам, що осаджуються на нановолокна. Натомість, у випадку nanoцелюлози з більш масивними частинками, більша частина кристалітів CuI осаджуються на неоднорідностях, тобто в особливих умовах, порівняно з рештою. До таких особливих ділянок можна віднести злами NC частинок чи місця, де завдяки капілярним ефектам накопичується реакційне середовище. Зерна CuI, осаджені на таких ділянках, матимуть деякі особливості (як мінімум інший розмір та орієнтацію), які порушуватимуть однорідність усього шару. Вірогідно саме такі неоднорідності сприяють підвищенню дефектності плівок, осаджених на інші типи nanoцелюлози (табл. 1). Варто відзначити, що класичний армуючий вплив має проявлятися, в першу чергу, зниженням кількості макроскопічних тріщин. Однак більш вірогідним ефектом зниження макронапружень та концентрації дислокацій має стати покращення міцності матеріалу на субмікронному рівні. Саме цей аспект є ключовим фактором електропровідності, покращення якої в свою чергу має сприяти більш високим термоелектричним властивостям. Таким чином можна зробити висновок, що саме комбінація CuI/NCd виглядає найбільш перспективним варіантом для створення ефективних та надійних термоелектричних матеріалів.

Термоелектричні властивості нанокомпозитів на основі йодиду міді та тканинних матеріалів

Аналіз загальних тенденцій стосовно покращення термоелектричних властивостей наноматеріалів дозволяє стверджувати, що основні шляхи покращення термоелектричних властивостей полягають, з одного боку, у збільшенні електричної провідності, а з іншого – у зниженні теплопровідності матеріалу [40–42]. Таким чином, аналіз цих аспектів є необхідним попереднім кроком для дослідження термоелектричних характеристик нанокомпозитів.

Електропровідність напівпровідників є складним та багатофакторним явищем. Особливо важливою ця проблема стає для наноструктур, у яких до класичних факторів, що визначають електропровідність (стехіометрія напівпровідника, його легування) додається розмірний ефект.

На відміну від металів, для яких основною запорукою високої електропровідності є чистота, відхилення стану напівпровідників від стехіометрії часто зумовлює покращення їх електропровідності.

Приклади результатів аналізу атомарного складу зразків термоелектричних тканин, виконаного методом аналізу спектрів характеристичного рентгенівського випромінювання, наведено на рис. 10. Можна бачити, що крім міді, йоду та компонентів nanoцелюлози й тканини, зразки містять сірку, джерелом якої є нестабільна сполука – тіосульфат натрію, який є компонентом катіонного прекурсору [15, 22, 44].

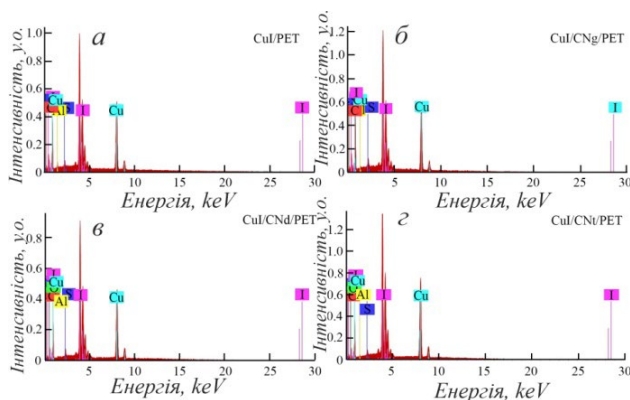


Рис. 10. EDS графіки зразків ТЕ текстилю: CuI/PET (а); CuI/NCg/PET (б); CuI/NCd/PET (в); CuI/NCt/PET (г). [28].

Fig. 10. EDS graphs of TE textile samples: CuI/PET (a); CuI/NCg/PET (b); CuI/NCd/PET (c); CuI/NCt/PET (d). [28].

Квантифікація EDS спектрів, наведених на рис. 10, вказує, що домішкова сірка, в різних зразках заміщує різні компоненти цільової сполуки. Так, у плівках CuI, осаджених на ПЕТ тканину, виникає дефіцит

йоду (тобто надлишок міді). Натомість у зразках, осаджених на тканину, модифіковану nanoцелюлозою, спостерігається зниження концентрації міді порівняно зі стехіометричним станом. Фізична інтерпретація цього факту потребує окремих досліджень та моделювання потенціалів електричної взаємодії на границі підкладка-плівка, проте сам по собі цей експериментальний факт є важливим для аналізу термоелектричних властивостей функціоналізованих тканин.

Так, відповідно до [11], вакансії міді надають γ -CuI власну провідність p -типу з високою рухливістю дірок завдяки їхній низькій ефективній масі. Відповідно до загальних підходів до аналізу термоелектричних властивостей, це має сприяти покращенню коефіцієнта термоЕРС та термоелектричної добротності ZT напівпровідників.

Додатковим фактором, який має викликати покращення термоЕРС шарів CuI, осаджених на nanoцелюлозу NCd типу, є збільшення розміру зерна в таких структурах. Відзначимо, що, зміна розміру зерна є відомим способом покращення термоЕРС [45–48], який, втім, є більш актуальним для мікронних та субмікронних кристалітів. У той же час у нанорозмірному стані, що є типовим для наших плівок (табл. 1), спрощення генерації носіїв струму, обумовлене розмірним ефектом, стає менш значимим фактором, порівняно з погіршенням електропровідності, обумовленим границями зерен [43].

Таким чином, наявність nanoцелюлозного шару, особливо у випадку, коли використано структуру на основі нанострижнів, дозволяє реалізувати два фактори покращення електропровідності, що, в свою чергу, забезпечить подвійний вплив на термоелектричні властивості.

Теплопровідність є ще одним аспектом, який визначає термоелектричну ефективність, а її зниження є дієвим способом покращення термоелектричних властивостей. Саме для оцінки такого фактору ми використовували інфрачервону камеру для візуалізації теплопередачі в різних ТЕ матеріалах. Результати такого аналізу наведено на рис. 11. Можна бачити, що для зразків CuI, осаджених на плівки nanoцелюлози, термографічні картини є найбільш рівномірними, тобто перехід від нагрітого до холодного кінця є досить плавним. Найбільш чітким та різким є перехід у плівках йодиду міді, осаджених на ПЕТ тканину. Це вказує що за тепловими властивостями саме вони є найбільш перспективними, проте й плівки з наявним армуючим шаром nanoцелюлози все ще демонструють різку термографічну картину. Таким чином можна зробити висновок про те, що nanoцелюлозний компонент має кращу теплопровідність, порівняно з типовими значеннями теплопровідності тканинних

матеріалів. Отже для збереження прийнятних термоелектричних властивостей його використання має бути обмеженим задля перешкодження надмірному фоновому тепловому потоку.

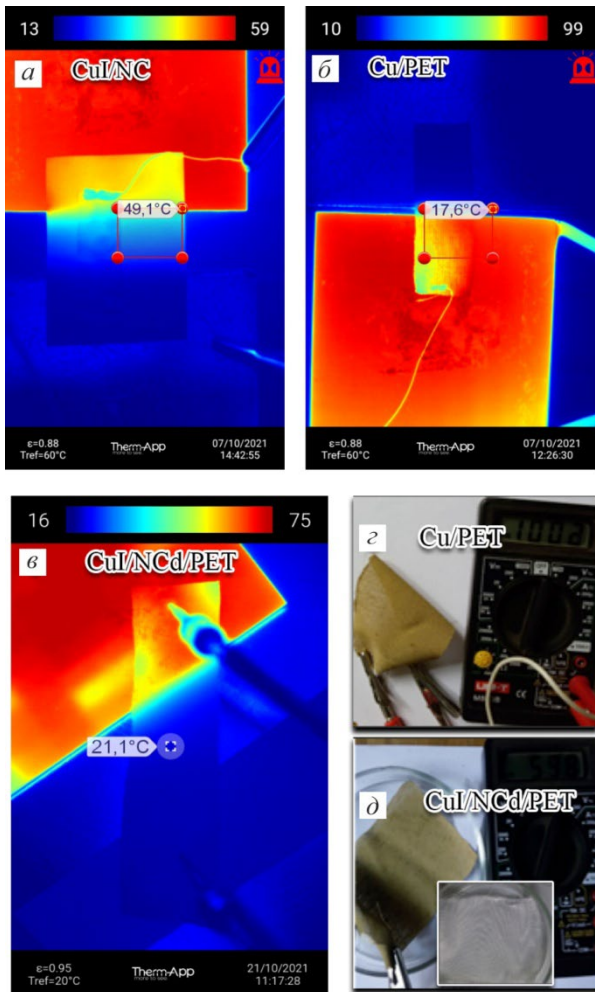


Рис. 11. Теплові зображення зразків ТЕ CuI/NC (а), ТЕ Cu/PET (б) та CuI/NCd/PET (в), розміщених між гарячою пластиною модуля Пельтьє (джерело тепла) та алюмінієвою пластиною (холодний злив), отримані за допомогою ІЧ камери ThermApp®Hz. (г) – Фотографія зразка текстилю ТЕ Cu/PET, прикріпленого до мультиметра. (д) – Фотографія зразка текстилю ТЕ CuI/NCd/PET, прикріпленого до мультиметра затискачами-крокодилами. Вставка (д) – фотографія нанокompозиту NCd/PET.

Fig. 11. Thermal images of the TE CuI/NC (a) and the TE Cu/PET (b) and CuI/NCd/PET (c) samples placed between the hot plate of the Peltier module and the cold aluminium plate (d) – Photograph of the TE Cu/PET textile sample attached to a multimeter. (e) – Photograph of the TE CuI/NCd/PET textile sample attached to a multimeter. Insert (e) – Photograph of the NCd/PET nanocomposite.

Незважаючи на дещо знижені теплові властивості тканинного матеріалу, модифікованого шаром наноцелюлози, покращення трищиностійкості, електропровідності, та, що особливо важливо, збереження електропровідності при згинанні (рис. 11г, рис. 11д) робить саме такі структури найбільш перспективним об'єктом дослідження.

Збереження електропровідності при згинанні стало окремим предметом дослідження. Загалом створені зразки за умови модифікації тканини шаром наноцелюлози є стійкими до такого механічного впливу. Це проілюстровано на рис. 11г, на якому наведено зображення мультиметра та показано, що електропровідність плівки не зникає навіть при її значній та нерегулярній деформації. Кількісні дослідження цього питання виконано з використанням вимірювальної системи, зображеної на рис. 2. В рамках таких досліджень плівки піддавали серії згинань (радіус кривизни 15 см), які супроводжували вимірюванням електричного опору. Як бачимо (табл. 2) композити йодиду міді та тканинного матеріалу є відносно стійкими до згинання у такий спосіб. Досить неочікуваним є те, що в деяких випадках внесення наноцелюлози викликає не покращення, а, навпаки, погіршення механічної стійкості нанокompозитів. Це спостерігається при використанні висококонцентрованого гідрогелю та має місце як у випадку синтетичних, так і природних волокон. При цьому в останньому випадку цей ефект є настільки значним, що він, після менше ніж 100 циклів згину, викликає повне руйнування електричної суцільності зразка (табл. 2). Натомість використання розведених гідрогелів забезпечує помітне покращення електричної стійкості, що має стати більш значним фактором при екстремальному згинанні.

Крім власне факту покращення електричної стійкості окремої уваги вимагає порівняння впливу розведеного та нерозведеного гідрогелю. Як встановлено SEM дослідженнями (рис. 4), концентровані гідрогелі, крім вкриття волокон, створюють додаткові шари, що з'єднують між собою як окремі волокна, так і ниті, що знаходяться одна від одної на макроскопічній відстані. Такі елементи є крихкими, та легко руйнуються при згинанні. Розумно припустити, що під час руйнування таких додаткових елементів деструктивний процес залучає до себе й ті ділянки CuI, що знаходяться безпосередньо на волокнах. Такий ефект сам по собі є негативним у зразках, отриманих з використанням висококонцентрованих гідрогелів, проте він свідчить про утворення зв'язної структури, що підтримується наноцелюлозним компонентом. За умови відсутності

додаткових морфологічних елементів, тобто тоді, коли вплив наноцелюлози обмежується виключно покриттям волокон тканин, саме цей ефект має забезпечити покращення стійкості зразків до механічного впливу, що й спостерігається в дослідженнях (табл. 2).

Таблиця 2.

Параметри стійкості зразків до механічного впливу.

Table 2.

Parameters of resistance of samples to mechanical stress.

Термоелектричний текстиль	r , кОм	r_5 , кОм, опір після 5 циклів	$(r_5 - r)/r$, %	r_{100} , кОм, опір після 100 циклів	$(r_{100} - r)/r$, %
CuI/Ct	2.64	2.69	1.9	2.79	5.7
CuI/NC/Ct (розбавлена NCC)	5.20	5.28	1.5	5.39	3.6
CuI/NC/Ct (концентрована NCC)	30.49	35.12	15.2	–	–
CuI/PET	1.83	1.85	1.1	1.94	6.0
CuI/NC/PET (розбавлена NCC)	1.95	1.97	1.0	2.03	4.1
CuI/NC/PET (концентрована NCC)	2.44	2.55	4.5	2.93	20.1

Результати дослідження термоелектричної ефективності плівкових систем наведено на рис. 12. Можна бачити, що в усіх випадках коефіцієнт Зеебека є досить високим та знаходиться в інтервалі 80–130 мкВ/К. При цьому модифікація тканини наноцелюлозою, на жаль, дещо знижує термоелектричну ефективність матеріалу. І якщо у випадку використання наноцелюлози у вигляді нанострижнів, зниження коефіцієнту Зеебека знаходиться на рівні точності вимірювань, то в інших варіантах модифікації, ефект є значним. Тобто, саме варіант модифікації функціональної тканини, заснований на використанні розведеного гідрогелю стрижнеподібних NC частинок, є найбільш ефективним не тільки в плані покращення механічної стійкості, а й в контексті збереження термоелектричних характеристик матеріалу.

Вірогідно, відмінності між впливом наноцелюлози на тканинні матеріали різного типу можна пояснити на основі даних SEM досліджень (рис. 4, рис. 5). Можна бачити, що найбільше зниження коефіцієнта Зеебека має місце в зразках, в яких наноцелюлоза не лише вкриває поверхню волокон, а й забезпечує формування додаткових крихких структур (рис. 4).

Природа цього ефекту є багатofакторною, а одним з її аспектів є підвищення теплопровідності за рахунок наноцелюлози, на що вказують дані термографічних досліджень (рис. 11). У той же час ці ефекти є незначними для випадків, коли вплив наноцелюлози обмежується виключно покриттям

тканинних волокон. Однак цього виявляється цілком достатньо для ефективного армування матеріалу та значного покращення його стійкості до циклічного згинання (табл. 2).

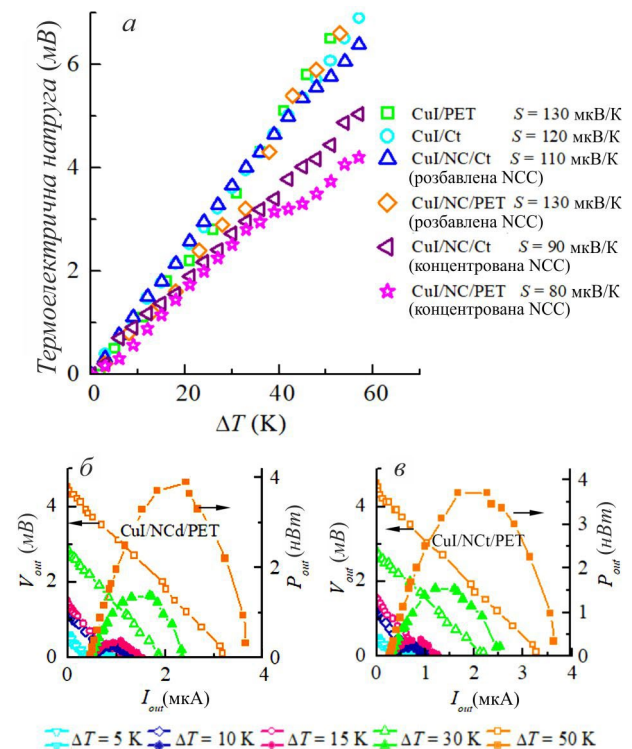


Рис. 12. Приклад термоелектричної напруги, індукованої різницею температур ΔT (а) та приклади залежності вихідної напруги V_{out} (порожні символи) та вихідної потужності P (суцільні символи) від сили струму I_{out} при різних значеннях ΔT для зразків ТЕ текстилів різного типу [26].

Fig. 12. An example of thermoelectric voltage induced by a temperature gradient ΔT (a) and examples of the dependence of the output voltage V_{out} (empty symbols) and output power P (solid symbols) on the current I_{out} at different values of ΔT for samples of TE textiles of different types. [26].

Приклади залежностей термоелектричної напруги від термоелектричного струму наведено на рис. 12. Вони дозволяють надати інформацію, що кількісно характеризує термоелектричну ефективність запропонованих термоелектричних матеріалів. Вказані залежності знімали для п'яти випадків різниці температур гарячого та холодного кінців (5, 10, 15, 30 або 50 K) та різних комбінацій матеріалів. Як бачимо, в цілому наведені графіки є подібними для всіх термоелектричних тканин, проаналізованих у наших дослідженнях. Однак зразок, в якому використано плівку наноцелюлози з нанострижнів, показав

найкращі вихідні характеристики, що робить його найбільш перспективним для прикладного використання.

Таким чином, було оцінено внутрішній опір термоелектрика (R_{int}) як джерела струму. Відповідно до [15, 49] для цієї величини можна записати:

$$R_{\text{int}} = V_{\text{oc}}^2 / 4P_{\text{max}}, \quad (3)$$

де V_{oc} – напруга холостого ходу, а P_{max} – максимальна величина термоелектричної потужності, що розраховується за даними залежностей $V(I)$. Встановлено, що ця величина дещо розрізняється у тканинних зразках з різною структурою. Так, для плівок CuI/NCg/PET та CuI/NCt/PET довжиною 3 см та шириною 0.5 см внутрішній опір становить 1.5 кОм, в той же час він знижується до 1.3 кОм в плівках CuI/NCd/PET. Відповідно, схожий ефект спостерігається й по відношенню до максимального значення термоелектричної потужності. Так, якщо для плівок CuI/NCd/PET максимальна питома термоелектрична потужність (для температурного градієнту 50 К) становить 15.6 мкВт/см², то у зразках CuI/NCg/PET та CuI/NCt/PET вона знижується до 14.4 мкВт/см².

Отримані таким чином значення максимальної термоелектричної потужності є одними з найкращих серед твердотільних мініатюрних та гнучких термоелектричних матеріалів, представлених у [10], а також гнучких та текстильних ТЕ пристроїв, наведених у [50–52]. Наприклад, густина вихідної потужності зразка CuI/NCd/PET утричі вища, ніж у термоелектричного текстилю на основі ниток вуглецевих нанотрубок, описаного в [53].

ВИСНОВКИ

У роботі виконано аналіз та систематизацію експериментальних даних, отриманих для термоелектричних тканин природного та синтетичного типу, створених на основі шарів йодиду міді. Показано перспективність використання таких термоелектричних матеріалів для розвитку термоелектриків. Встановлено, що розроблена методика синтезу nanoцелюлози забезпечує можливість створення біополімерних шарів з різною мікроструктурою. Запропоновано методики модифікації тканинних матеріалів, що використовують вказані nanoцелюлозні гідрогелі та забезпечують ефективне покращення механічної стійкості функціонального шару. Показано, що тканинні матеріали, модифіковані йодидом міді, за умови попереднього нанесення на них nanoцелюлози, зберігають термоелектричні властивості при згинанні, що емулює експлуатацію в умовах реального носіння. Встановлено термоелектричні властивості розроблених тканин та

показано, що вони відповідають параметрам, типовим для кращих представників гнучких термоелектриків на основі йодиду міді.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interests.

REFERENCES

1. J. Kim, J. Yoo, H. Seo et al. *Sci. Adv.*, 11(17), eadu5919 (2025). <https://doi.org/10.1126/sciadv.adu5919>
2. J. He, X. Wang, Y. Nan, & H. Zhou. *Small*, 21(6), 2411074 (2025). <https://doi.org/10.1002/smll.202411074>
3. X. Kang, P. Li, Y. Wang et al. *Green Energy Intell. Transp.*, 5(4), 100363 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.geits.2025.100363>
4. Z. Gao, Y. Zhou, Z. Sha et al. *Nano Energy*, 142(A), 111211 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2025.111211>
5. K. Xian, K. Zhang, T. Zhang et al. *Energy Environ. Sci.*, 18(5), 2570 (2025). <https://doi.org/10.1039/D4EE05893C>
6. W. A. Khan, S. N. Kazi, Z. Z. Chowdhury et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 185, 108929 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108929>
7. S. B. Khan, S. Irfan. *Surf. Interfaces*, 58, 105768 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.surf.2025.105768>
8. L. Chu, J. Cao, C. Wu. *ACS nano*, 19(14), 13527 (2025). <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c18089>
9. A. Lund, Y. Tian, S. Darabi, C. Müller. *J. Power Sources*, 480, 228836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228836>
10. X. L. Shi, J. Zou, Z. G. Chen. *Chem. Rev.*, 120(15), 7399 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00026>
11. C. Yang, D. Souhay, M. Kneiß et al. *Nat. Commun.*, 8, 16076 (2017). <https://doi.org/10.1038/ncomms16076>
12. M. M. R. Al-Fartoos, A. Roy, T. K. Mallick, A. A. Tahir. *ACS Appl. Energy Mater.*, 8(3), 1864 (2025). <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c03130>
13. S. M. Rekha, S. V. Bhat. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 192, 109418 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109418>
14. M. Wang, H. Zhu, A. Liu. *Mater. Today Electron.*, 12, 100149 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.mtelec.2025.100149>
15. N. P. Klochko, V. A. Barbash, K. S. Klepikova et al. *Sol. Energy*, 212, 231 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.10.081>
16. F. F. Jaldurgam, Z. Ahmad, F. Touati. *Nanomaterials*, 11, 895 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11040895>
17. R. Saremi, N. Borodinov, A. M. Laradji et al. *Molecules*, 25, 3238 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25143238>
18. V. Barbash, O. Yashchenko. In *Novel nanomaterials*, ed by K Krishnamoorthy, IntechOpen, London (2020), p. 23. <https://doi.org/10.5772/intechopen.94272>
19. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, A. S. Gondovska, I. M. Deykun. *Appl. Nanosci.*, 12, 835 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01749-z>

- 20 V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, O. S. Yakymenko, R. M. Zakharko. KPI Sci. News, 3, 83 (2021). <https://doi.org/10.20535/kpissn.2021.3.251456>
- 21 X. Yang, H. Xie, H. Du et al. ACS Sustainable Chem. Eng., 7(7), 7200 (2019). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00209>
- 22 N. P. Klochko, V. A. Barbash, K. S. Klepikova et al. Sol. Energy, 220, 852 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.04.014>
- 23 N. P. Klochko, V. A. Barbash, S. I. Petrushenko et al. J. Mater. Sci. Mater. Electron., 32, 23246 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06810-9>
- 24 N. P. Klochko, V. A. Barbash, S. I. Petrushenko et al. J. Nano- Electron. Phys., 15(4), 04003 (2023) [https://doi.org/10.21272/jnep.15\(4\).04003](https://doi.org/10.21272/jnep.15(4).04003)
- 25 N. P. Klochko, V. A. Barbash, V. R. Kopach et al. Cellulose, 31(9), 5947 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10570-024-05953-2>
- 26 N. P. Klochko, V. A. Barbash, K. S. Klepikova et al. J. Mater. Sci. Mater. Electron., 33(20), 16466 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08538-6>
- 27 N. P. Klochko, V. R. Kopach, S. I. Petrushenko et al. Ukr. J. Phys., 69(2), 115 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.2.115>
- 28 N. P. Klochko, K. S. Klepikova, V. R. Kopach In 2022 IEEE 3rd KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), IEEE (2022), p. 9916480. <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek57572.2022.9916480>
- 29 S. Maiti, J. Jayaramudu, K. Das et al. Carbohydr. Polym., 98, 562 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.029>
- 30 H. Sosiati, D. A. Wijayanti, K. Triyana, B. Kamiel. AIP Conf. Proc., 1877, 030003 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4999859>
- 31 X. Sun, Q. Wu, S. Ren, T. Lei. Cellulose, 22(2), 1123 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0574-6>
- 32 Y. Ma, Q. Xia, Y. Liu et al. ACS Omega, 4(5), 8539 (2019). <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00519>
- 33 S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov. Russ. Chem. Rev., 74, 489 (2005). <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH000897>
- 34 S. P. Ratnayake, J. Ren, E. Colusso et al. Small, 17(49), 2101666 (2021). <https://doi.org/10.1002/smll.202101666>
- 35 S. H. Park, K. W. Oh, S. H. Kim. Compos. Sci. Technol., 86, 82 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.006>
- 36 J. A. Otte, J. Zou, R. Patel et al. Nanomaterials, 10(12), 2480 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10122480>
- 37 F. Sabet, Z. Daneshfar. Cellulose, 33, 251 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10570-025-06868-2>
- 38 C. Muñoz-Núñez, V. Hevilla, J. Zágora et al. J. Polym. Environ., 33(1), 96 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10924-024-03413-3>
- 39 Z. Xu, A. Bonnin, B. Watts et al. Mater. Charact., 227, 115300 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2025.115300>
- 40 J. Yuan, M. Li, H. Wang. Phys. Rev. B, 109(23), 235202 (2024). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.235202>
- 41 F. Zhang, H. Zhang, M. Zhang et al. Chem. Eng. J., 529, 173091 (2026). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.173091>
- 42 O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, O. Klymov et al. Mater. Sci. Semicond. Process., 194, 109548 (2025). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109548>
- 43 Y. V. Sharvin. J. Exp. Theor. Phys. 21 655 (1965).
- 44 N. P. Klochko, K. S. Klepikova, D. O. Zhadan et al. Thin Solid Films, 704, 138026 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138026>
- 45 M. Kockert, R. Mitdank, A. Zykov et al. J. Appl. Phys., 126(10), 105106 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5101028>
- 46 L. Yang, J. S. Wu, L. T. Zhang. J. Alloys Compd., 375(1-2), 114 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.12.032>
- 47 S. J. Mason, A. Hojem, D. J. Wesenberg et al. J. Appl. Phys, 127(8), 085101 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5143447>
- 48 Y. Gao, Y. He, L. Zhu. Chin. Sci. Bull., 55(1), 16 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0705-2>
- 49 B. M. M. Faustino, D. Gomes, J. Faria et al. Sci. Rep., 8, 6867 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25106-3>
- 50 Z. Fan, Y. Zhang, L. Pan et al. Renew. Sustain. Energy Rev., 137, 110448 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110448>
- 51 S. Yang, P. Qiu, L. Chen, X. Shi. Small Sci., 1(7), 2100005 (2021). <https://doi.org/10.1002/smssc.202100005>
- 52 Y. Shen, C. Wang, X. Yang et al. Materials, 14, 6306 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14216306>
- 53 Y. Zheng, Q. Zhang, W. Jin et al. J. Mater. Chem. A., 8, 2984 (2020). <https://doi.org/10.1039/C9TA12494B>

FLEXIBLE THERMOELECTRIC MATERIALS WITH COPPER IODIDE ON TEXTILE DIELECTRIC SUBSTRATES FOR POWERING WEARABLE ELECTRONICS

N. P. Klochko¹, V. A. Barbash², S. I. Petrushenko^{3,4}, S. V. Dukarov⁴, R. V. Sukhov⁴,
O. V. Yashchenko²

¹National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute', 2 Kirpichova Street, 61002 Kharkiv, Ukraine

²National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', 37 Beresteyskyi Avenue, 03056 Kyiv, Ukraine

³Liberec Technical University, 1402/2 Studentska Street, 46117 Liberec, Czech Republic

⁴V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

E-mail: serhii.petrushenko@tul.cz

Received on October 09, 2025. Reviewed on November 15, 2025.

Accepted for publication on November 21, 2025.

The paper analyses the results of research into the thermoelectric properties of copper iodide layers deposited on flexible dielectric substrates made from various fabric materials. The main object of study was film systems based on copper iodide obtained by the SILAR chemical synthesis method. Such deposition occurs from aqueous solutions at atmospheric pressure, which ensures high technological efficiency of the method. Samples deposited by the SILAR method were studied using scanning electron microscopy, characteristic X-ray radiation analysis, UV-VIS spectroscopy, X-ray structural and thermoelectric studies. It has been shown that precipitation from aqueous solutions allows the production of copper γ -iodide films with internal nanostructure elements. In such samples, the band gap width typical for iodide is observed. Its confirming the production of CuI semiconductor layers. Separately, it is shown that the proposed method of sample synthesis provides the creation of a composite consisting of a fabric base, a layer of nanocellulose, and copper iodide itself. The high efficiency of the created structures is demonstrated, which also retain their flexible properties. Issues of mechanical stability of film systems and the development of methods to increase their resistance to bending and abrasion are analysed. Methods for creating stable functional layers on the surface of cotton and polyester fibres are considered, and the possibility of using nanocellulose hydrogel to prevent CuI cracking during actual operation is established. The maximum specific thermoelectric power output of the created nanocomposite samples is $15.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. This value is one of the best among modern solid-state miniature, flexible, and textile thermoelectric materials.

Keywords: *thermoelectricity, nanocomposite, copper iodide, nanocellulose, modified textiles*