

Termoelektromos polimerek és polimerkompozitok

A villamos energia hőmérséklet-különbséggé vagy fordítva a hőmérséklet-különbség villamos energiává való közvetlen átalakítása bizonyos polimerekkel is megvalósítható. Ahhoz azonban, hogy termoelektromos elven pl. hűtőszekrények készüljenek, még számos problémát kell a kutatóknak megoldani.

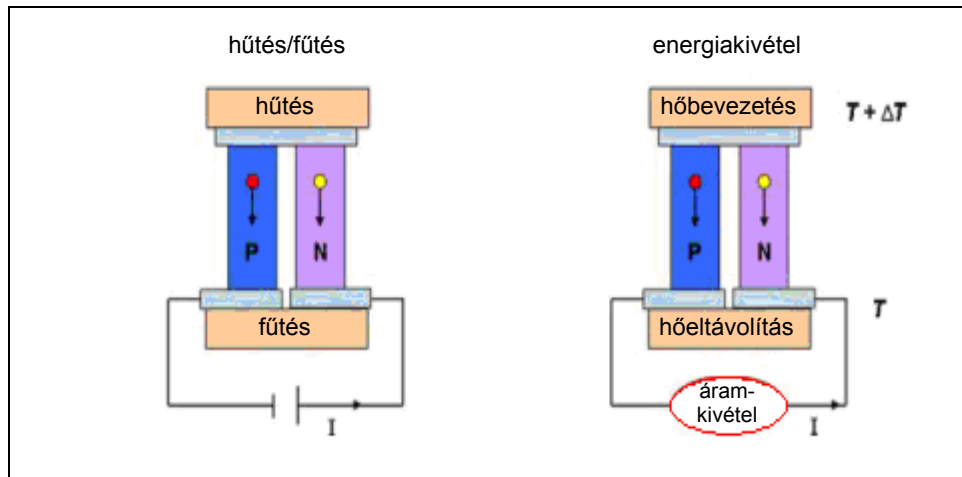
Tárgyszavak: termoelektromos polimerek; hulladékhő; polikonjugált polimerek; villamos vezetőképesség; dópolás; polimerkompozitok.

Termoelektromos jelenségek és anyagok

A termoelektromos jelenségek nagyon leegyszerűsítve lehetővé teszik a villamos energia hőmérséklet-különbséggé (*Peltier effektus*) vagy a hőmérséklet-különbség villamos energiává (*Seebeck effektus*) közvetlen átalakítását (1. ábra). A Peltier effektus esetében nem a jól ismert Joule-hőről van szó (amikor a villamos energia egy része elkerülhetetlenül hővé alakul), hanem arról, hogy a villamos energiával (hőerőgép felhasználása nélkül) hőt lehet vezetni egy hidegebb helyről melegebbre, vagyis a villamos energiával közvetlenül hűteni lehet. Ennek (különösen intenzív hőfejlődést produkáló) elektronikai rendszerek esetében igen nagy jelentősége van (ún. *Peltier modulok*). A Seebeck effektus pedig többek között a mindenhol jelen levő hulladékhő hasznosításában játszhat kulcsszerepet, legyen szó geotermikus vagy napenergiáról, vagy hőerőgépek hulladékhőjéről. A termoelektromosság nem igényel mozgó alkatrészeket és nincsenek meg a hőerőgépeknél megszokott veszteségek sem. A *termoelektromos hűtőberendezések* könnyűek, nem igényelnek olyan környezetkárosító vegyszereket, mint a perhalogénezett szénhidrogének. Annak ellenére, hogy a jelenlegi termoelektromos berendezések hatékonysága csak 10% körüli, előnyösebbek sok hagyományos technológiánál. A jelenlegi, kereskedelemben kapható Peltier modulok többségének alapanyaga a szervesetlen bizmut-tellurid (Bi_2Te_3), ill. annak ötvözött, szennyezett (dópolt) változatai. Ezek nehézelemként meglehetősen toxikusak és a tellur a földkéreg egyik legritkább eleme, ami akadálya a tömeges elterjedésnek. Próbálkoztak más különleges anyagcsoportokkal is, de a közös nehézség minden esetben az, hogy a jó termoelektromos anyagnak jó villamos vezetőnek és rossz hővezetőnek kell lennie (különben a hőmérséklet-különbség gyorsan kiegyenlítődik az anyagban). Ezt fejezi ki a termoelektromos anyagok ún. *jósági tényezője* (ZT), amelyet a következő egyenlet ír le:

$$ZT = \frac{(S^2 \sigma) T}{\kappa} \quad (1)$$

ahol S az ún. Seebeck-együttható, σ a villamos vezetőképesség, T az abszolút hőmérséklet, κ a hővezető képesség. Ha egy anyag $ZT > 1$ értéket mutat, versenyképes más technológiákkal – annak ellenére, hogy a hatásfoka még így is csak kb. 10%-a a Carnot ciklus által megszabott elméleti határértéknek. Az 1990-es évek óta számos elméleti és kísérleti vizsgálat rámutatott, hogy az alacsony dimenziószámú termoelektromos anyagoktól (pl. szuperrácsok vagy nanodrótok) az várható, hogy javítják a ZT értéket.

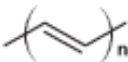
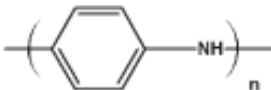
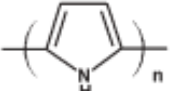
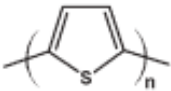
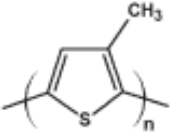
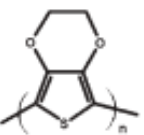


1. ábra A Peltier (a) és a Seebeck (b) effektus elvének bemutatása.

Ha áram halad át a termoelektromos páron,
akkor hűt vagy fűt a Peltier effektus révén (az áram irányától függően).
Ha hő áramlik át a termoelektromos páron, villamos áram képződik
a Seebeck effektus révén

Termoelektromos polimerek

Annak a reményében, hogy egyesíthetik a termoelektromos jellemzőket a polimerek könnyű alakíthatóságával, a kutatók számos polimert megvizsgáltak ennek az alkalmazásnak a szempontjából, különösen a *polikonjugált vezetőképes polimerek* közül. Ezeknek több csoportja ismert. Az első ilyen csoport a poliacetiléneké volt, amelyek dópolt állapotban jól vezetnek, de levegőn elvesztik vezetőképességüket, és sem oldatban, sem olvadékban nem dolgozhatók fel. Azóta számos újabb polimercsoportot fedeztek fel és szintetizáltak (2. ábra), amelyek könnyebben kezelhetők, bár azt nem lehet mondani, hogy minden velük kapcsolatos probléma megoldódott volna, vagy hogy feldolgozásuk olyan egyszerű lenne, mint pl. a közönséges hőre lágyuló műanyagoké. A szerves szerkezetek szintézise és módosítása olcsóbb, mint a szervetlen félvezetőké és a polimerek $0,2 \text{ W/mK}$ nagyságrendjébe eső hővezető képessége is vonzó a termoelektromos alkalmazások szempontjából.

| név | szerkezet |
|------------------------------|--|
| poliacetilén |  |
| polianilin |  |
| polipirrol |  |
| politiofén |  |
| poli(3-metiltifén) |  |
| poli(3,4-etilén-dioxitiofén) |  |

2. ábra A vezető polimerek főbb típusai

Vezető polimerek szerkezetének módosítása

A bemutatott vezető polimerek alapszerkezetükben sok előnyös tulajdonságot mutatnak ugyan, de az (1) egyenlet által definiált ZT értékük meglehetősen kicsi. *A polimerek vezetőképessége (a szervetlen félvezetőkhez hasonló módon) javítható szennyezéssel (dópolással), ami történhet p irányban (lyukvezetésnél) vagy n irányban (elektronvezetésnél). A Seebeck tényező (S) előjele megegyezik a töltéshordozóéval. A szennyezés történhet elektrokémiai vagy kémiai módszerekkel. Korábban a ZT értéket a szennyezés mértékének növelésével próbálták javítani, de kiderült, hogy a Seebeck tényező a túl erős szennyezés esetében csökkenni kezd, ezért kompromisszu-*

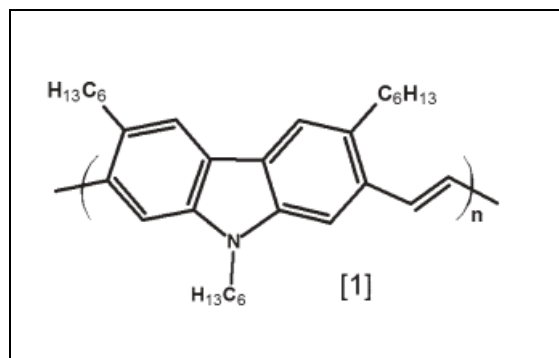
mot kell keresni a vezetőképesség és a Seebeck koefficiens között. (A Seebeck tényező az állapotsűrűség energia szerinti deriváltjával arányos az ún. Fermi szint közelében. A töltéshordozó-koncentráció növekedésével a villamos és a hővezető képesség nő, de a Seebeck tényező csökken. A kis dimenziószámú szerkezetek /kvantumgödrök, kvantumpöttyök, nanodrótok/ éppen a nagy Seebeck tényező miatt jelentettek nagy ígéretet a fejlesztés során.) Sok jól ismert p szennyező (oxidálószer) áll rendelkezésre [jó, vas (III) klorid, szerves szulfonsavak, arzén-pentafluorid, hexafluor-foszfát stb.]. A szennyezés kivitelezése eltér a szerves félvezetőkétől, itt vagy elektrokémiai, vagy kémiai módszert használnak: a polimert a szennyező gőze vagy oldata hatásának teszik ki. Az ún. vezető polimerek általában fémesen vezető doménekből és rendezetlen (csökkent vezetőképességű) köztes fázisokból állnak. A kérdés az, hogy miként tudják a fémesen vezető domének közti összeköttetést javítani vagy mennyiségüket szelektíven növelni. A fémesen vezető doméneken belül a töltéshordozók egy viszonylag szűk energiasávban diffúzióval terjednek, a vezető/rendezetlen határfelületen viszont csak hőaktivált ugrásokkal (hopping).

Különböző vezető polimerek termoelektromos jellemzői

A szennyezett poliacetilének vezetőképessége eléri ugyan a 10^4 S/cm nagyságrendet, de a ZT értéke csak 10^{-3} – 10^{-4} nagyságrendű és levegőben nem stabilak. Metánszulfonsavval és/vagy sósavval szennyezett polianilineknél azt figyelték meg, hogy a mikroszerkezettől függően javítani lehet a Seebeck tényező értékét: a nanocső szerkezetű polimernél hétszeres növekedést észleltek. Mivel ez együtt járt a vezetőképesség növekedésével és a hővezető képesség csökkenésével, a *ZT érték két nagyságrenddel javult*. A szennyezett polipirrol és a polianilin esetében az ún. ambipoláris vezetés (vagyis az a tény, hogy mindkét előjelű töltéshordozó egyszerre van jelen) csökkenti a termoelektromos határfokot. Ez a hátrány nincs meg a poliacetiléneknél, amelyek csak egyfajta töltéshordozót tartalmaznak. Polianilin esetében azt is megfigyelték, hogy pl. a nem vezető ún. emeraldin bázis és a vezető (kámforszulfonsavval szennyezett) emeraldin sőrétégek váltogatásával olyan szerkezeteket lehetett létrehozni, amelynek *ZT értéke hatszor akkora volt*, mint a tömbben szennyezett polianilinek – és még további javulást lehetett elérni a filmek nyújtásával (orientációjával). Politiofénből és 3-metil-politiofénből elektrokémiai úton előállított filmeknél 10^2 nagyságrendű ZT értéket lehetett elérni. Fóliáknál sokkal jobbák voltak az eredmények, mint a granulátumból préselt mintáknál, mert a polimerláncok orientációja előnyösnek bizonyult az alkalmazás szempontjából. PF_6^- ionnal szennyezett poli(hexil-tiofén) esetében azt figyelték meg, hogy a szennyezés szintje (vagyis az ellenionok koncentrációja) érzékenyen befolyásolja a vezetőképességet és a Seebeck tényezőt azáltal, hogy változtatják a polimerláncok rendezettségét és a töltéshordozó lokalizáció mértékét. Itt is kompromiszsumot kell találni a növekvő vezetőképesség és a csökkenő Seebeck tényező között. A rendezettség a vezetés aktiválási energiáját (vagyis hőmérsékletfüggését) is befolyásolja, ezért 20–30%-os szennyezési szintnél a termoelektromos jósági tényező széles maximumot mutat. Egy újonnan kidolgozott poli(alikil-tiofén) keverékben a lyukveze-

téshez szükséges töltéshordozókat egy kisebbségi komponens szennyezésével hozzák létre, de a vezetés a többségi komponensben történik. Ezzel elérik azt, hogy *a vezetőképesség és a Seebeck együttható egyszerre növelhető*. Noha az aktuális rendszerben nem sikerült különösen nagy ZT értéket elérni, az elv nagy lehetőségeket hordoz a további fejlesztés számára. A vezető polimerekkel foglalkozó kutatók egyik kedvence a poli(3,4-etilén-dioxitiofén)/poli(4-sztirol-szulfonát) (PEDOT/PPS) rendszer, amely aprotikus oldószerből (dimetil-szulfoxid, DMSO) lehetővé teszi a fóliaöntést és lágyítóként a polimerben is maradhat. Sajnos itt csak a vezetőképességet tudták hatékonyan változtatni, a Seebeck együttható széles összetétel-tartományban kicsi maradt. Így is sikerült 10^{-2} nagyságrendű ZT értéket elérni szobahőmérséklet közelében.

Az eddig felsorolt polimerek vagy instabilak, vagy korlátozottan javítható a ZT értékük, ezért tovább folyik a megfelelő polimerek kidolgozása/fejlesztése. Ilyen új polimerosztályt jelentenek a poli(2,7-karbazol) és ennek indolszármazékai. Ebben a polimerben az oxidáció során a N-atom előbb oxidálódik a főláncnál, ami hasznos a Seebeck együttható szempontjából, csökkenti viszont a vezetőképességet. Ennek a problémának a kiküszöbölésére vezették be a poli(2,7-karbazolilén-vinilén) szerkezetet (3. ábra), amely *úgy növeli a vezetőképességet, hogy közben nem csökken a Seebeck együttható*. Az oldhatóság növelése érdekében a 3,6 pozíciókban alkilcsoportokat helyeztek el, aminek hatására a polimer kloroformban vagy tetrahidrofuránban oldhatóvá vált. Sajnos ez a polimer viszont nem túl stabil levegőben, sőt még száraz nitrogénben sem, ezért megpróbálták a vinilén-csoportot más konjugált egységekkel, pl. tiofénnel vagy bisz(3,4-etilén-dioxitiofénnel) kicserélni, de indolkopolimerekkel is sikerült viszonylag nagy vezetőképességet elérni. Általánosságban elmondható, hogy a vezető polimerek esetében két stratégiát használnak a vezetőképesség és a termoelektromos jellemzők javítására: a polimerláncok közti kontaktusok javítását és a polimerláncok orientációját.



3. ábra Poli(2,7-karbazolilén-vinilén) kopolimer szerkezete

Polimerkompozitok mint termoelektromos anyagok

Az egy- (SWNT) és többfalú (MWNT) szénnanocsöveket különleges villamos tulajdonságaik miatt felfedezésük óta intenzíven vizsgálják. Az SWNT-k (amelyek a

ma ismert legmerevebb anyagok) egydimenziós nanodrótoknak tekinthetők, amelyek lehetnek fémes vezetők vagy félvezetők. A szénnanocsövek jól használhatók vezető polimerláncok közti töltésátvitelre, mivel maguk is polikonjugált rendszerek, amelyek könnyen vesznek fel és adnak le elektronokat. A szigetelő polimerekkel képzett CNT nanokompozitok vizsgálata rámutatott, hogy sokkal kisebb koncentrációban vezetővé teszik a rendszert, mint a hagyományosan használt vezető kormok (vagyis kisebb a perkolációs küszöbük). Az adalék nagymértékben növeli a kompozit merevségét, de rideggé is teszi (lecsökken a szakadási nyúlás). A vezetőképesség határfoka tovább növelhető, ha a szénnanocsövek a szemcsehatárok mentén dúsulnak fel (pl. ha a poli(vinil-acetát) alapú kompozitot vizes emulzióból készítik). 20% CNT tartalmú PVAc kompozit villamos vezetőképessége 48 S/cm volt, a hővezető képessége 0,34 W/mK, a ZT értéke pedig 6×10^{-3} szobahőmérsékleten.

A CNT-t poli(3-oktil-tiofénnel) (tehát eleve vezető polimerrel) kombinálva *a vezetőképesség hat nagyságrenddel növelhető*, ami a vezető hálózat kialakulásának köszönhető. A CNT-k közti kontaktust PEDOT/PSS hozzáadásával javítva 400 S/cm vezetőképességet lehetett elérni anélkül, hogy közben lényegesen csökkent volna a Seebeck együttható. A legjobb ZT érték szobahőmérsékleten kb. 2×10^{-2} volt, ami egy nagyságrenddel jobb, mint a tömbszilíciumé. Szisztematikus vizsgálatokat végeztek egy 2,7-karbazolilén és benzotiadiazol egységeket tartalmazó kopolimer CNT kompozitjaival is, ahol a konjugált polimer komponenst FeCl_3 -dal szennyezték. a vizsgálatok szerint 5 és 10% CNT hozzáadása javítja vezetőképességet, de 20% fölött már csökkenni kezd a vezetőképesség az inhomogén eloszlás miatt.

A szénnanocsövek mellett más szénalapú töltőanyagok is felhasználhatók a vezetőképesség növelésére, így pl. grafit vagy grafén (amely egyedi grafitrétegek halmazának tekinthető).

Szerves-szervetlen kompozitok termoelektromos alkalmazásra

Megvizsgálták hagyományos, szervetlen termoelektromos anyagok (Bi_2Te_3) és vezető polimerek (pl. PEDOT/PSS) kombinációjának lehetőségét is, amelyek ígéretes próbálkozásnak bizonyultak. Mind p, mind n szennyezett Bi_2Te_3 porok kombinálhatók a PEDOT/PSS mátrixszal, vagyis előállíthatók Seebeck vagy Peltier modulok. Egy másik vizsgálatban Te nanokristályokat funkcionálisítottak PEDOT/PSS-sel, és az így kapott anyagok jobb vezetőképességet mutattak, mint a PEDOT/PSS vagy a nem funkcionálisított Te-nanocső, *igen jónak mondható 0,1-es ZT értéket kaptak szobahőmérsékleten*. A szervetlen alapú vezetőképes polimerkompozitok előállításánál felhasználják a mechanikai őrlést, az oldatos módszereket, *in situ* oxidatív polimerizációt. A bizmut-tellurid alapú kompozitok előállításakor vigyázni kell, hogy a Bi_2Te_3 komponens ne oxidálódjon a polimer előállítása során, és ne reagáljon (szennyeződjön) a polimerkomponensek által a préselés során. Részletesen vizsgálták az oldószerek (lágítók, aprotikus oldószerek /DMSO/ és egyéb oldószerek /pl. etilén-glikol/) hatását is a vezetőképességre, mert ez megkönnyíti a polimermolekulák orientációját és az elektronátadást.

Összefoglalás

Összefoglalóan elmondható, hogy a polikonjugált vezető polimerek nagy fejlődésen mentek keresztül, de ahhoz, hogy megbízható termoelektromos anyagokká váljanak, még további problémákat kell megoldani. *A legtöbbet tanulmányozott és legmegbízhatóbban feldolgozható és manipulálható vezető polimer a polianilin (PANI), ez után jön a poli(3,4-etilén-dioxitiofén)/poli(4-sztírol-szulfonát) PEDOT/PSS rendszer.* A poliacetilénekre (PA) vonatkozóan sok elméleti számítás készült és vannak kísérleti adatok is, de gyakorlati célokra nem elég stabil és megbízható. A polipirrol hátránya viszonylag kis vezetőképessége. A polikarbazol és származékai ugyancsak nagy fejlődési potenciált mutatnak.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Dubey, N.; Leclerc, M.: Conducting polymers: Efficient thermoelectric materials = Journal of Polymer Science, Part.B, Polymer Physics, 49. k. 2011. p. 467–475.

Du, Y., Shen, S. Z., Cai, K., Casey, P. S.: Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials = Prog. Polym. Sci., 2011. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.11.003, p. 1-22.