

CREATIVETIME

doktorant.com.pl



6

TOM II

# ZAGADNIENIA AKTUALNIE PORUSZANE PRZEZ MŁODYCH NAUKOWCÓW

**Redaktorzy Wydania:** Marcin Kuczera, Krzysztof Piech

**Skład tekstów i projekt graficzny okładki:** Marcin Kuczera

**Korekty:** Ilona Kuczera, Krzysztof Piech

Opracowanie pt. ZAGADNIENIA AKTUALNIE PORUSZANE PRZEZ MŁODYCH NAUKOWCÓW zawiera recenzowane prace naukowe Młodych Naukowców współpracujących z CreativeTime, którzy wzięli udział w Konferencji Młodych Naukowców nt. WPLYW MŁODYCH NAUKOWCÓW NA OSIĄGNIĘCIA POLSKIEJ NAUKI – IX edycja – Wrocław 9.01.2016 i Warszawa 16.01.2016. Skład opracowania wykonano na podstawie dostarczonych przez autorów tekstów. Wszystkie artykuły zostały opublikowane na odpowiedzialność ich autorów. Za treść odpowiadają autorzy poszczególnych tekstów.

**ISBN: 978-83-63058-58-6**

### **Opracowanie**

Niniejsza książka elektroniczna DVD ma służyć młodym naukowcom. Propagujemy podejmowane działania wśród młodych naukowców, wiedzę, innowacyjne badania oraz rozwój nauki. Nauka musi charakteryzować się ciągłym rozwojem. Dzisiejsi naukowcy korzystają z coraz to nowocześniejszych metod badawczych, prowadzą różnego rodzaju projekty, których efekty w nieodległej przyszłości mają służyć całej społeczności i otaczającemu nas środowisku. Niniejsze opracowanie zawiera zbiór zagadnień prezentujących zainteresowania naukowe młodych adeptów nauki

### **Młody naukowiec**

Absolwenci studiów drugiego stopnia coraz częściej podejmują decyzję o rozpoczęciu studiów doktoranckich. Decyzja ta często podyktowana jest chęcią pozostania na uczelni w charakterze naukowca i wykładowcy. Niestety po otrzymaniu dyplomu doktora nauk tylko część młodych naukowców pozostanie na uczelni macierzystej. Część młodych doktorów zasili inne uczelnie i jednostki naukowe, a zdecydowana większość rozpocznie kolejny etap swojego życia w instytucjach państwowych i firmach prywatnych. Dlatego też obok realizacji własnych badań naukowych i pisania pracy, doktoranci powinni podjąć wszelkie możliwe działania zmierzające do nawiązania współpracy z firmami prywatnymi, aby realizować dalszą karierę zawodową. Włączanie się doktorantów w różnego rodzaju projekty międzyuczelniane, współpracę w modelu naukowiec-firma, udział we wszelkich konferencjach i szkoleniach o charakterze biznesowo-naukowym zwiększa szanse doktorantów na rozwój naukowy i zawodowy, a przede wszystkim może przynieść upragnioną satysfakcję.

Młodzi naukowcy, którzy pozostali na uczelni wyższej w charakterze często asystenta, adiunkta mają również wiele możliwości nawiązania współpracy ze stale rozwijającym się polskim biznesem. Należy zastanowić się, w jaki sposób przenieść własne dokonania i pomysły naukowe do realizacji w biznesie.

### **Biznes**

Niewątpliwie szansą dla biznesu są innowacje, które niosą ze sobą między innymi młodzi naukowcy. Każdy dobry biznesmen powinien zdać sobie sprawę, że nie ma innowacji bez nowych pomysłów i badań naukowych.

Sami spróbujmy zachęcić właścicieli polskich firm, osoby decyzyjne, menedżerów do nawiązywania współpracy z nami - Młodymi Naukowcami.

### **Wydawca:**

CREATIVETIME  
Ul. Mehoffera 10,  
31-322 Kraków,  
biuro@creativetime.pl

Nakład 180 egzemplarzy

**Wydanie ISBN**

**ZAGADNIENIA AKTUALNIE  
PORUSZANE PRZEZ MŁODYCH  
NAUKOWCÓW  
6**

**Tom 2**

**Wydawca: CREATIVETIME**

**Kraków 2016**

## KOMPOZYTY TERMIELEKTRYCZNE Z NANOSTRUKTURAMI WĘGLOWYMI

Bartosz Trawiński

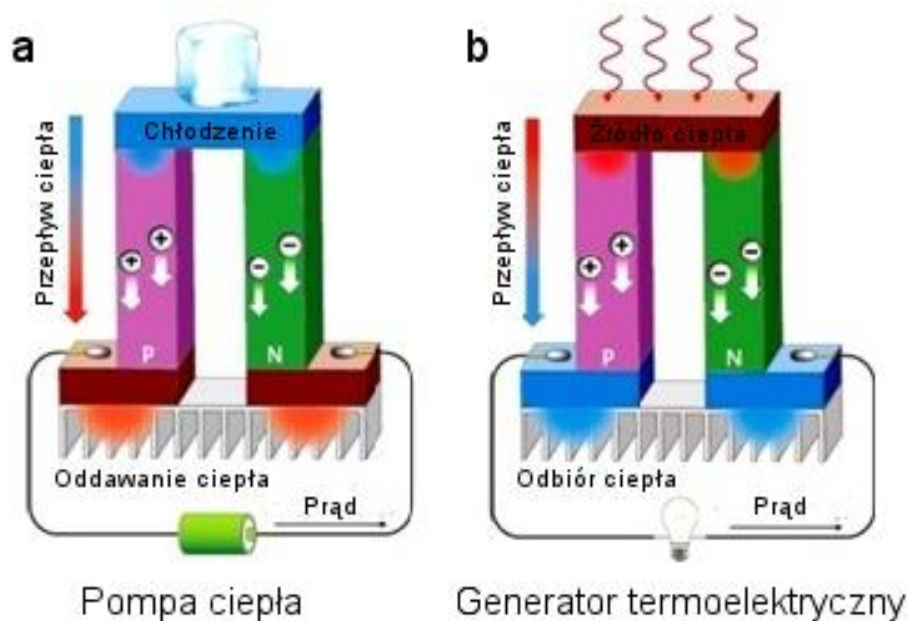
**Streszczenie:** Jedną z badanych możliwości poprawy własności materiałów termoelektrycznych jest wytwarzanie kompozytów zawierających nanostrukturalne formy węgla. Opiszano najważniejsze wnioski z doniesień naukowych nad takimi materiałami. Oczekuje się, że w wyniku rozpraszania na granicach węgiel - materiał termoelektryczny nastąpi rozpraszanie prowadzące do zmniejszenia przewodności cieplnej. Jednocześnie obserwuje się zmniejszenie przewodności elektrycznej, jednak udaje się uzyskać poprawę współczynnika dobroci termoelektrycznej ( $zT$ ) materiałów. Dodatek węgla wpływa też na energię i koncentrację nośników ładunku. Istotną dla właściwości kompozytu jest jego struktura wynikająca ze sposobu wytwarzania. Dobre efekty daje mieszanie nanorurek z gotowym materiałem termoelektrycznym. Zawarto również opis przeprowadzonego doświadczenia, w którym potwierdzono, że wielkość i dystrybucja nanorurek ma kluczowe znaczenie dla wartości przewodnictwa cieplnego.

**Słowa kluczowe:** materiały termoelektryczne, fulereny, nanorurki węglowe, kompozyty

## 1. Wstęp

Emisja szkodliwych gazów ciepłarnianych oraz perspektywa wyczerpywania się konwencjonalnych nośników energii skłania do poszukiwania nowych rozwiązań w energetyce. Jednym z rozwiązań może być stosowanie ogniw termoelektrycznych. Można je wykorzystać do zamiany ciepła, szczególnie traconej energii ciepła odpadowego na energię elektryczną (ogniwa termoelektryczne). Innym zastosowaniem takich ogniw może być chłodzenie lub ogrzewanie (pompy ciepła) [Królicka i in. 2012].

Działanie urządzeń typu pompa ciepła polega na przeniesieniu ciepła przez płynący prąd elektryczny. Natomiast ogniwa termoelektryczne mogą wytwarzać energię elektryczną kosztem różnicy temperatur. Na ryc. 1. pokazano zasadę działania pompy ciepła (ryc. 1a) i ogniwa termoelektrycznego (ryc. 1b).



Ryc. 1. Pompa ciepła i ogniwo termoelektryczne.

<http://www.otepower.dk/Introduction>, 20.02.2016

Do budowy ogniw stosuje się materiały zwane termoelektrycznymi. Ich przydatność określa współczynnik dobroci  $zT$  definiowany równaniem  $zT = S^2 \sigma T / \kappa$ , gdzie:  $S$  – współczynnik Seebecka,  $\sigma$  – przewodność elektryczna,  $T$  – temperatura pracy,  $\kappa$  – przewodność cieplna. Powszechne zastosowanie będą mogły znaleźć materiały o  $zT$  ok. 3. Obecnie w materiałach komercyjnych wartość ta jest bliska 1.

Jednym z kierunków badań nad materiałami termoelektrycznymi jest zastosowanie nanotechnologii. Obiecujące wyniki daje np. stosowanie supersieci struktur kwantowych, jednak jest to podejście kosztowne i trudno skalowalne [Gothard i in. 2011]. Łatwiejsze w praktycznym zastosowaniu są materiały o nanorozmiarowych ziarnach lub kompozyty zawierające nanostruktury. Oczekuje się, że takie modyfikacje doprowadzą przede wszystkim do zmniejszenia przewodności cieplnej. W tej pracy omówiono kompozyty zawierające nanostruktury węglowe: fulereny i nanorurki (CNT).

## 2. Opis zagadnienia

### Wpływ nanostruktur węglowych - przegląd literatury

Głównym celem dodawania struktur węglowych jest wprowadzenie dodatkowych granic, a których zachodzi rozpraszanie fononów. Rozpraszanie jest najskuteczniejsze, kiedy rozmiar wtrąceń jest dopasowany do długości fali fononów przenoszących najwięcej energii. Struktura wprowadzanego dodatku powinna być różna od struktury matrycy [Cook i in. 1996]. Obserwuje się zmniejszenie przewodności cieplnej nawet o więcej niż połowę dzięki dodaniu fulerenów  $C_{60}$  do materiału termoelektrycznego [Gothard i in. 2011, Nandihalli i in. 2013, Kulbachinskii i in. 2012]. Takie rezultaty autorzy osiągnęli dodając nanowęgiel w ilości od 3 do 7,5%. W przypadku nanorurek również uzyskuje się znaczne zmniejszenie tej wielkości, jednak dla mniejszych zawartości dodatku. W badaniach [Yeo, Oh 2014] przewodność cieplna spadła prawie 40% w kompozycie tellurku bizmutu antymonu zawierającym 0,12% wagowych CNT. W podobnych badaniach selenku tellurku bizmutu [Park i in. 2011] stwierdzono tylko 10% przy podobnej zawartości węgla (0,15%). Podobną przewodność cieplną miał również kompozyt o 10-krotnie mniejszej koncentracji dodatku. Duże (6% wag.) zawartości węgla skutkują nawet sześciokrotnym zmniejszeniem przewodności cieplnej tlenku wapniowo-kobaltowego [Tang i in. 2015]. Z kolei badając kompozyt oparty na tellurku bizmutu [Zhang i in. 2012] wykazano, że 5% zawartość dodatku powoduje zwiększenie przewodności cieplnej powyżej temperatury 150 K. Autorzy przypisują to wysokiej przewodności cieplnej nanorurek węglowych. Inną tezę dotyczącą zmniejszenia przewodności cieplnej i elektrycznej zaproponowano w [Nandihalli i in. 2015], gdzie przypisuje się to zwiększeniu porowatości. Jednocześnie autorzy twierdzą, że w ich wcześniejszej pracy dotyczącej fulerenów [Nandihalli i in. 2013] dla takich samych zawartości węgla jego wpływ polegał na rozpraszaniu fononów na granicach ziaren.

Zmiana struktury materiału przez dodawanie innych substancji prowadzi do zmian innych właściwości. Wraz ze zmniejszaniem przewodności cieplnej następuje niepożądany wzrost oporu elektrycznego również w wyniku zwiększonego rozpraszania na granicach. Taki wniosek wynika z obserwacji, że zależność przewodności elektrycznej od temperatury ma taki sam kształt w materiałach czystych oraz zmieszanych z węglem [Nandihalli i in. 2013]. Jednak w badaniach nad dodatkiem nanorurek węglowych [Zhang i in. 2012] zaobserwowano inny przebieg przewodności elektrycznej i cieplnej kompozytu zawierającego 5% nanorurek węglowych niż w czystym materiale. Szczególnie duży był wzrost oporu poniżej temperatury 50 K. Wyniki uzyskane w [Pang i in. 2013] wskazują na możliwość zwiększenia przewodności elektrycznej kompozytu zawierającego dużą ilość – rzędu 10% nanorurek węglowych. Autorzy przypisują to tworzeniu się sieci stykających się nanorurek dobrze przewodzących prąd.

Dodanie fulerenów lub CNT do materiału termoelektrycznego wpływa na własności nośników ładunku. Na granicach między materiałem termoelektrycznym a nanowęglem może zachodzić filtrowanie nośników o niskiej energii [Gothard i in. 2011, Kim i in. 2013, Nandihalli i in. 2013]. To prowadzi do zmniejszenia koncentracji nośników i wzrostu ich średniej energii, a zatem do zwiększenia wartości bezwzględnej współczynnika Seebecka. Istotne są nośniki wprowadzane do kompozytu ze struktur węglowych, zmieniające całkowitą koncentrację nośników. W przypadku nanorurek węglowych obserwuje się, że działają jak domieszka typu p, zwiększając koncentrację dziur lub zmniejszając elektronów [Bark i in. 2013, Kim i in. 2013, Tang i in. 2015, Zhang i in. 2012]. Współczynnik Seebecka CNT jest dodatni [Bark i in. 2013]. Z kolei badania nad dodatkiem fulerenów wskazują, że są one domieszką typu n [Cook i in. 1996, Gothard i in. 2011]. Jednak w innych badaniach [Kulbachinskii i in. 2012] fulereny okazały się być typu p.

Istotny jest wybór metody mieszania składników kompozytu. Najczęściej stosuje się mieszanie w młynie, chociaż w [Cook i in. 1996] skutecznie wykorzystano ręczne mielenie materiału termoelektrycznego z fulerenami w moździerzu z dodatkiem acetonu. Z kolei w publikacjach [Bark i in. 2103, Pang i in. 2013, Tang i in. 2015] zastosowano mieszanie w ultradźwiękach w etanolu. Ciekawą technikę zaprezentowano w pracy [Kim i in. 2013]. Tellurek bizmutu został otrzymany z reakcji soli rozpuszczonych w cieczy zawierającej nanorurki, co spowodowało, że znalazły się one wewnątrz ziaren materiału. W [Cook i in. 1996] fulereny dodano do mieszaniny pierwiastków (krzem, german, bor) przed mechanicznym procesem wytwarzania stopu (*mechanical alloying*). Pod wpływem tego procesu fulereny zostały zniszczone i powstał węgiel krzemu.

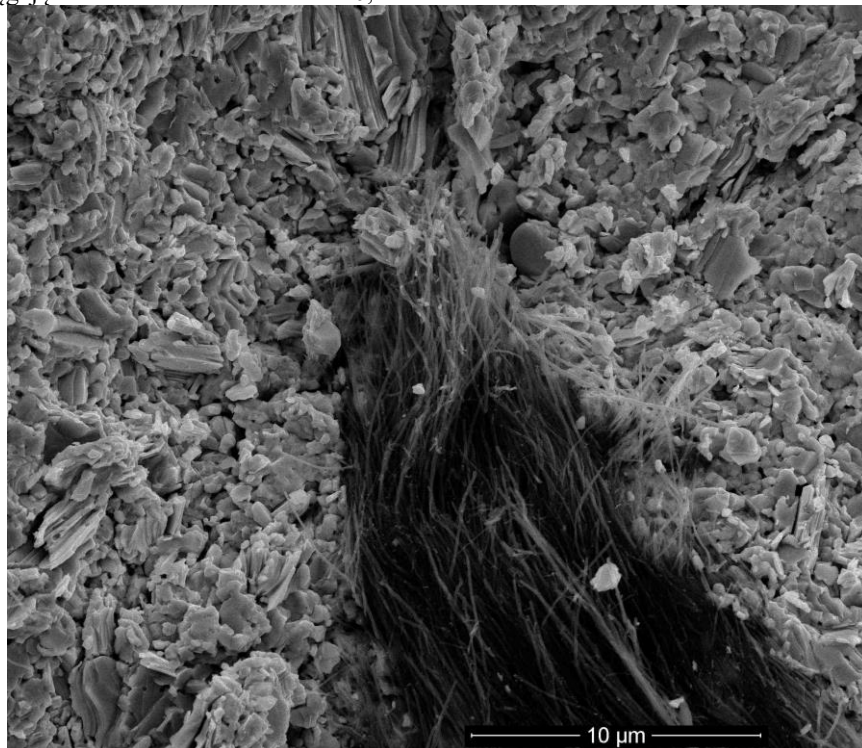
### Doświadczenie

Wykonano badanie właściwości termoelektrycznych kompozytu  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  (BST) z nanorurkami węglowymi. Materiał termoelektryczny przygotowano metodą redukcji szkła tlenkowego. Nanorurki otrzymano metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) z zastosowaniem roztworu ferrocenu jako źródła węgla i katalizatora, otrzymując CNT o długości 230  $\mu m$  i maksymalnej średnicy 90 nm. Nanorurki były dłuższe od stosowanych w innych badaniach (1 – 20  $\mu m$ ) np. [Nandihalli i in. 2015, Park i in. 2011]. Przygotowano materiały zawierające od 0 do 0,5% CNT. Proszek BST mieszano z nanorurkami metodą mielenia w moździerzu z dodatkiem etanolu. Po wysuszeniu materiał prasowano ciśnieniem 0,7 GPa i poddano dodatkowej redukcji przez wygrzewanie w atmosferze wodoru.

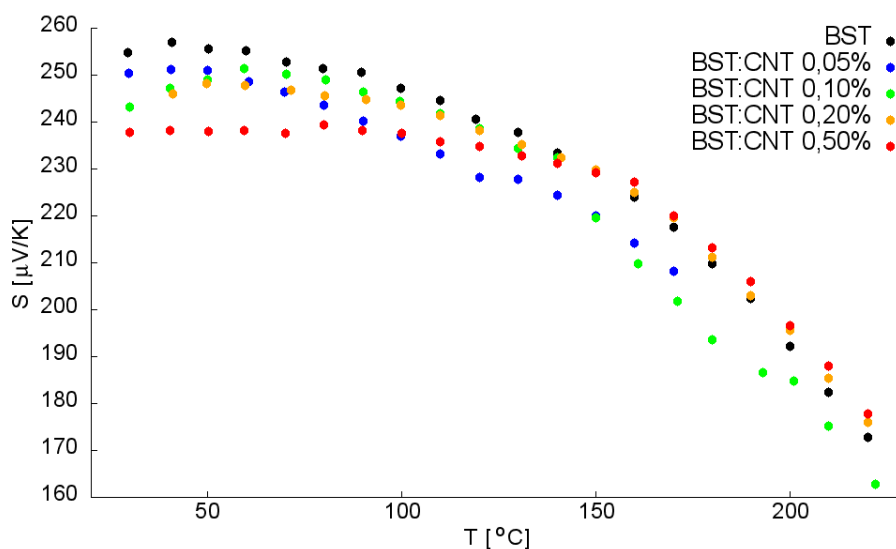
Na ryc. 2. przedstawiono obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) kompozytu BST: CNT 0,50%, który jest reprezentatywny dla pozostałych materiałów zawierających CNT. Widać, że wybrana metoda mieszania proszku z nanorurkami nie doprowadziła do ich rozdzielania i ułożenia pojedynczych CNT między ziarnami.

Wykonano pomiary współczynnika Seebecka z niepewnością 15% i przewodności elektrycznej materiałów z niepewnością 5% w zakresie temperatur od 30 do 220°C. Wyniki przedstawiono odpowiednio na ryc. 3. i 4.

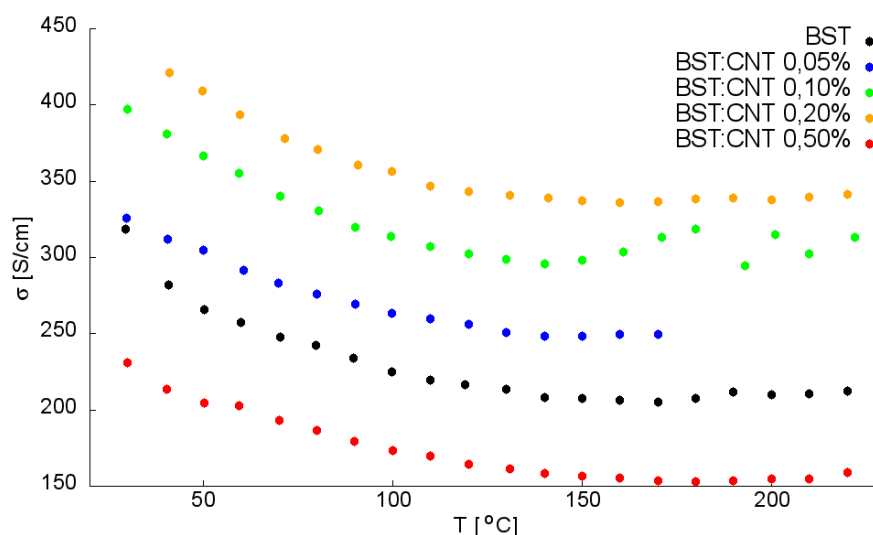
Wyniki badań pokazują, że dodatek CNT nie wpływa znacząco na współczynnik Seebecka, który ma wysoką wartość 250  $\mu\text{V}/\text{K}$  w temperaturze pokojowej. Zależność przewodności elektrycznej od temperatury odpowiada modelowi półprzewodnika zdegenerowanego. Kształt charakterystyki nie zmienia się z zawartością nanorurek, zatem nie wprowadzają one innego rodzaju przewodnictwa. Wartość przewodności elektrycznej zwiększa się osiągając maksimum dla zawartości 0,2%



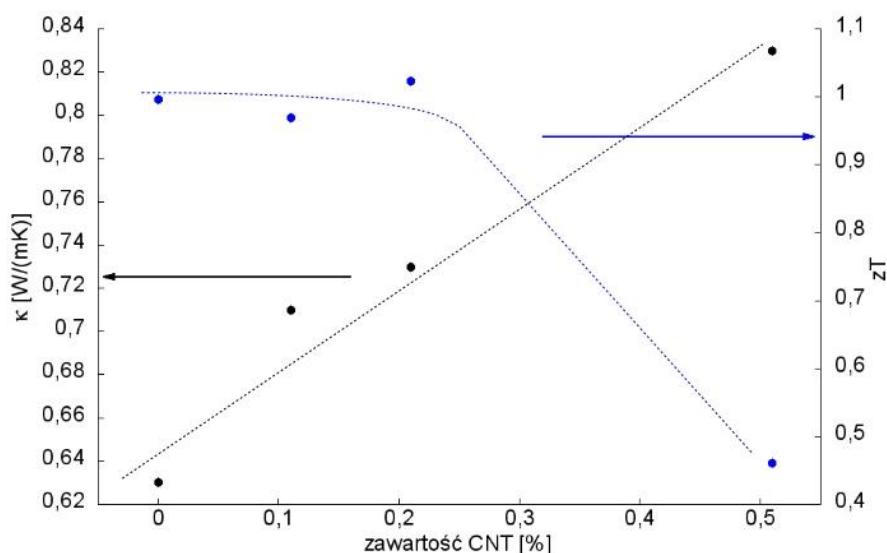
Ryc. 2. Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego próbki BST:CNT 0,50%.



Ryc. 3. Współczynnik Seebecka w funkcji temperatury badanych materiałów.



Ryc. 4. Przewodność elektryczna w funkcji temperatury badanych materiałów.



Ryc. 5. Przewodność cieplna i współczynnik zT kompozytów w funkcji koncentracji CNT.

Wykonano pomiary przewodności cieplnej w temperaturze 30°C, z dokładnością 15%. Na podstawie wyników pomiarów obliczono współczynnik zT w tej temperaturze. Wartości przedstawiono na ryc. 5.

Badania wskazują, że wraz ze wzrostem koncentracji nanorurek wzrosła przewodność elektryczna i cieplna. Należy sądzić, że niejednorodności w rozkładzie CNT w materiale spowodowały lokalny wzrost obydwu parametrów transportu. Jednocześnie zabrakło oczekiwanego mechanizmu rozpraszania na granicach ziarno - nanorurka, które nie powstały w znacznej ilości. We współczynniku zT zmiany obydwu przewodnictw skompensowały się w zakresie do 0,2% CNT i nie nastąpiła zmiana współczynnika dobroci.

Na podstawie tych wyników można przypuszczać, że zastosowanie krótkich CNT będzie bardziej skuteczne. Długie struktury węglowe mogą „mostkować” ziarna materiału termoelektrycznego i granice, przeciwdziałając oczekiwanemu mechanizmowi ograniczania transportu ciepła. Teorię potwierdzają przytoczone wcześniej wyniki pomiarów kompozytów z fulerenami, które można traktować jak najkrótsze możliwe nanorurki węglowe. Ich dodatek kilkukrotnie zwiększał współczynnik dobroci.

### 3. Podsumowanie

Dodatek nanorurek węglowych lub fulerenów do krystalicznych materiałów termoelektrycznych jest jednym z badanych sposobów poprawy ich właściwości przez zmniejszenie przewodzenia ciepła w wyniku rozpraszania na powstałych granicach. Rozpraszanie to wpływa na zwiększenie oporu elektrycznego. Poza tym nanorurki zmieniają właściwości nośników – energię, ruchliwość i koncentrację. Zmiany te są różne w doniesieniach naukowych. Na zachodzenie opisanych procesów wpływ ma sposób wytwarzania przewodzący do różnej struktury kompozytów. Dokładniejsze poznanie wpływu nanowęgla na materiały termoelektryczne wymaga dalszych systematycznych badań. Warto ustalić w nich wpływ długości i grubości nanorurek na

własności kompozytu. Innym zagadnieniem jest rozmiar ziaren materiału krystalicznego, który jest mieszany z nanorurkami.

Wykonano badanie kompozytu tellurku bizmutu antymonu z nanorurkami węglowymi, których zawartość wynosiła od 0 do 0,5%. Otrzymano materiał, w którym nanorurki nie zostały rozdzielone, ale tworzyły aglomeraty. Taka struktura doprowadziła do wzrostu przewodności elektrycznej i cieplnej. W rezultacie współczynnik dobroci nie uległ poprawie. W dalszych badaniach należy zmienić metodę mieszania składników kompozytu.

#### 4. Literatura

**Bark H., Kim J.-S., Kim H., Yim J.-H., Lee H.** 2013. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the thermoelectric properties of a bismuth telluride matrix. *Current Applied Physics* 13: S111-S114.

**Cook B. A., Harringa J. L., Loughin S.** 1996. Fullerite additions as a phonon scattering mechanism in p-type Si-20 at% Ge. *Materials Science and Engineering B* 41: 280-288.

**Gothard N. W., Tritt T. M., Spowart J. E.** 2011. Figure of merit enhancement in bismuth telluride alloys via fullerene-assisted microstructural refinement. *Journal of Applied Physics* 110: 023706.

**Kim K. T., Choi S. I., Shin E. H., Moon K. S., Koo H. Y., Lee G.-G. Ha G. H.** 2013. The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composite. *Carbon* 52: 541-549.

**Królicka A., Hruban A., Mirowska A.** 2012. Nowoczesne materiały termoelektryczne – przegląd literaturowy. *Materiały elektroniczne* 40(4): 19-34.

**Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Popov M. Yu., Buga S. G., Stepanov P. B., Blank V. D.** 2012. Composites of Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> nanocrystals and fullerene molecules for thermoelectricity. *Journal of Solid State Chemistry* 193: 64-70.

**Nandihalli N., Lahwal A., Thompson D., Holgate T. C., Tritt T. M., Dassylva-Raymond V., Kiss L. I., Sellier E., Gorsse S., Kleinke H.** 2013. Thermoelectric properties of composites made of Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>3</sub>Sb<sub>5,4</sub>Te<sub>1,6</sub> and fullerene. *Journal of Solid State Chemistry* 203: 25-30.

**Nandihalli N., Gorsse S., Kleinke H.** 2015. Effects of additions of carbon nanotubes on the thermoelectric properties of Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>3</sub>Sb<sub>5,4</sub>Te<sub>1,6</sub>. *Journal of Solid State Chemistry* 226: 164-169.

**Pang H., Piao Y.-Y., Tan Y.-Q., Jiang G.-Y., Wang J.-H., Li Z.-M.** 2013. Thermoelectric behaviour of segregated conductive polymer composites with hybrid fillers of carbon nanotube and bismuth telluride. *Materials Letters* 107: 150-153.

**Tang G., Yang W., Wen J., Wu Z., Fan C., Wang Z.** 2015. Ultralow thermal conductivity and thermoelectric properties of carbon nanotubes doped Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+δ</sub>. *Ceramics International* 41: 961-965.

**Yeo T. H., Oh T. S.** 2014. Thermoelectric properties of p-type (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanocomposites dispersed with multiwall carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin* 58: 54-58.

**Zhang Y., Wang X. L., Yeoh W. K., Zheng R. K., Zhang C.** 2012. Electrical and thermoelectric properties of single-wall carbon nanotube doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters* 101: 031909.

**Nazwa instytucji:** Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Katedra Fizyki Ciała Stałego

**Opiekun naukowy:** prof. dr hab. inż. Bogusław Kusz, dr inż. Beata Bochentyn

**Adres do korespondencji:** trawinski.bartek@gmail.com