



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

ROZPRAWA DOKTORSKA

Materiały kompozytowe oparte na PEDOT:PSS z dodatkiem nanoproszków $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ dla zastosowań termoelektrycznych

Autor: Adrianna Anna Lis

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Krzysztof T. Wojciechowski
Promotor pomocniczy: dr Karolina Zazakowny

Praca wykonana: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Kraków, 2025

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi,
prof. Krzysztofowi Wojciechowskiemu,
za nieocenione wskazówki, cierpliwość oraz pomoc okazaną podczas pisania niniejszej pracy.
Jestem niezwykle wdzięczna za czas i wysiłek poświęcony na udzielanie cennych rad
i odpowiadanie na wszelkie pytania.

Pragnę również wyrazić moją głęboką wdzięczność Pani Promotor **dr Karolinie Zazakowny**,
dzięki której rozpoczęłam tę drogę naukową i z którą współpracuję już od dziesięciu lat.
Dziękuję za nieustanną wiarę we mnie, wsparcie w trudniejszych momentach,
a także za wyrozumiałość, życzliwość i uśmiech,
które towarzyszyły mi na każdym etapie tej podróży.

Serdeczne podziękowania kieruję do całego **zespołu Badań Termoelektrycznych**,
a w szczególności do **Mykoli, Sashy i Tarasa**,
za wzajemny szacunek, współpracę i wsparcie.
Dzięki Wam ta droga przebiegła w wyjątkowej atmosferze,
pełnej życzliwości i otwartości, w której mogły rozwijać się nie tylko pomysły naukowe,
ale także prawdziwe przyjaźnie.

Dziękuję również przyjaciółce **Paulinie** za wzajemne wsparcie i możliwość wspólnego
przejęcia tej drogi - bez Ciebie nie byłoby mnie tu, gdzie jestem dziś.

Wyrazy wdzięczności kieruję także do osób, które umożliwiły mi zdobycie nowych
doświadczeń i umiejętności podczas staży naukowych
– za ich otwartość i wsparcie w mojej pracy badawczej.

Z całego serca dziękuję także mojej Mamie **Ewie**,
za bezgraniczne wsparcie, poświęcenie i miłość, które ukształtowały mnie jako człowieka.
Dziękuję za cierpliwe wysłuchiwanie mnie w chwilach zwątpienia,
za dobre słowo, które zawsze potrafiło dodać mi otuchy,
oraz za mądrość i ciepło, które były dla mnie nieocenione.

Mojej wdzięczności nie sposób również nie wyrazić wobec Taty **Arka**,
za wiarę we mnie i wsparcie w ważnych etapach życia.
Dziękuję za Twoją mądrość, dzięki której potrafiłam spojrzeć na wiele spraw
z innej perspektywy i znaleźć właściwe rozwiązania,
a także za rady, które pomagały mi przetrwać trudne chwile.

Szczególne podziękowania kieruję do mojej siostry bliźniaczki **Iwony**,
za jej niezachwianą pomoc, miłość i zrozumienie.
Twoja siła i obecność zawsze dodawały mi odwagi,
by nie poddawać się i iść dalej, nawet w najtrudniejszych momentach.

Niniejszą rozprawę z wdzięcznością i miłością dedykuję mojej Mamie, Tacie i Siostrze.

Niniejsza rozprawa została przygotowana w ramach projektu **TEAM-TECH/2016-2/14** Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, „*New approach for development of efficient materials for direct conversion of heat into electricity*”.



Republic
of Poland



European Union
European Regional
Development Fund



Dodatkowo rozprawa została wsparta projektem **TECHMATSTRATEG2/408569/5/NCBR/2019** „*Development of a technology for the production of a new type of thermoelectric modules for the conversion of low parameter waste heat into electricity*”, finansowanym przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.



Republic
of Poland



The National Centre
for Research and Development

European Union
European Structural
and Investment Funds



Spis treści

I. Wstęp	6
II. Stan wiedzy	8
1. Termoelektryczna konwersja energii	8
1.1 Zjawiska termoelektryczne	8
1.2 Wskaźniki efektywności termoelektrycznej (<i>PF</i> i <i>ZT</i>)	11
2. Właściwości termoelektryczne materiałów	13
2.1 Przewodnictwo elektryczne	14
2.2 Przewodnictwo cieplne	21
2.3 Współczynnik Seebecka	24
3. PEDOT:PSS jako polimer przewodzący	27
3.1 Struktura i właściwości fizykochemiczne PEDOT i PEDOT:PSS	28
3.2 Modyfikacja właściwości termoelektrycznych	32
3.3 Metody formowania warstw polimerowych.....	37
4. Tetraedryt (TH) – $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	39
4.1 Charakterystyka struktury i składu chemicznego.....	39
4.2 Właściwości termoelektryczne	42
4.3 Metody otrzymywania	45
5. Kompozyty termoelektryczne	47
5.1 Kompozyty polimerowe z nanorurkami węglowymi.....	47
5.2 Kompozyty termoelektryczne z PEDOT:PSS	50
III. Teza i cele pracy	53
IV. Badania własne	56
1. Zastosowane materiały i metody ich przygotowania	58
1.1 Synteza nanocząstek TH.....	59
1.2 Metody przygotowania kompozytów	60
2. Metody badawcze	63
2.1 Skład fazowy	63
2.2 Mikrostruktura i skład chemiczny	64
2.3 Pomiar wielkości cząstek (DLS)	64
2.4 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)	65
2.5 Analizy spektroskopowe (FTIR, XPS, Raman)	65
2.6 Rozkład współczynnika Seebecka	65
2.7 Właściwości termoelektryczne	66
2.8 Obliczenia struktury elektronowej.....	67
3. Badania wstępne	67
4. Charakterystyka PEDOT:PSS	69
4.1 Właściwości strukturalne	70
4.2 Właściwości mikrostrukturalne.....	72
4.3 Właściwości termoelektryczne	73
5. Charakterystyka tetraedrytu – $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	75
5.1 Obliczenia struktury elektronowej.....	75
5.2 Wpływ długości trwania syntezy na właściwości tetraedrytów.....	79
5.2.1 Właściwości strukturalne.....	79

5.2.2	Właściwości mikrostrukturalne	80
5.2.3	Właściwości termoelektryczne	82
5.3	Wpływ ilości Cu na właściwości tetraedrytów	86
5.3.1	Właściwości strukturalne.....	87
5.3.2	Właściwości mikrostrukturalne	94
5.3.3	Właściwości termoelektryczne	96
5.4	Podsumowanie	104
6.	Kompozyty PEDOT:PSS-TH	105
6.1	Kompozyty osadzone na podłożach i w formie pastylek	106
6.1.1	Właściwości strukturalne.....	108
6.1.2	Właściwości mikrostrukturalne	111
6.1.3	Właściwości termoelektryczne	114
6.2	Cienkowarstwowe kompozyty wolnostojące.....	120
6.2.1	Kompozyty dwuskładnikowe	120
6.2.1.1	Właściwości strukturalne.....	121
6.2.1.2	Właściwości mikrostrukturalne.....	123
6.2.1.3	Właściwości termoelektryczne	124
6.2.2	Kompozyty trójskładnikowe	126
6.2.2.1	Właściwości strukturalne.....	126
6.2.2.2	Właściwości mikrostrukturalne.....	131
6.2.2.3	Właściwości termoelektryczne	133
6.3	Prototypowy generator termoelektryczny	138
6.4	Podsumowanie	140
V.	Podsumowanie pracy i wnioski	142
	Spis Rysunków	145
	Spis tabel	148
	Bibliografia	149

I. Wstęp

Wzrost zapotrzebowania na energię, wynikający z rosnącej liczby ludności oraz intensyfikacji działalności przemysłowej, prowadzi do wyczerpywania klasycznych zasobów energetycznych i nasilenia problemów środowiskowych ¹. W odpowiedzi na te wyzwania rozwijane są alternatywne źródła energii, takie jak energia słoneczna, wiatrowa i ciepła, oraz technologie ich konwersji. Generatory termoelektryczne (TEG), które przekształcają odpadową energię ciepłą w energię elektryczną, stanowią obiecujące rozwiązanie w obliczu kryzysu energetycznego.

Większość przenośnych urządzeń elektronicznych, takich jak słuchawki, telefony czy zegarki, wykorzystuje baterie jako źródło zasilania. Sprzęty te wymagają jednak regularnego ładowania lub wymiany baterii, co bywa uciążliwe dla użytkownika. Do tej grupy należą również nowoczesne urządzenia medyczne takie jak biosensory, monitory parametrów życiowych czy przenośne systemy diagnostyczne, które wspierają opiekę zdrowotną i wymagają niezawodnego oraz długotrwałego źródła energii. Globalny rynek elastycznej elektroniki został wyceniony na ~ 28 miliardów USD w 2020 roku i oczekuje się, że osiągnie ~ 56 miliardów USD do 2026 roku ². Dlatego kluczowym wyzwaniem jest zaprojektowanie odpowiednich i zrównoważonych źródeł zasilania dla tego typu urządzeń ³. Jednym z rozwiązań umożliwiających zapewnienie stałej i nieprzerwanej energii jest pozyskiwanie jej z ludzkiego ciała. Codzienne czynności osoby dorosłej o masie 68 kg mogą wygenerować ponad 100 W mocy w procesach takich jak oddychanie, termoregulacja, transport krwi czy chodzenie ⁴. Wystarczy przetworzyć zaledwie 1% tej energii, aby zasilić większość przenośnych urządzeń elektronicznych.

Spośród dostępnych technologii pozyskiwania energii, termoelektryczne generatory (TEG) stanowią obiecujące rozwiązanie, ponieważ potrafią przekształcać energię ciepłą w użyteczną energię elektryczną i mogą działać w sposób ciągły ^{5,6}. Ponadto TEG funkcjonują bez ruchomych części mechanicznych, reakcji chemicznych oraz hałasu, co zapewnia ich stabilną pracę ³. Wykorzystanie TEG stało się jedną z najbardziej obiecujących metod gromadzenia i przetwarzania energii w przenośnych urządzeniach elektronicznych. Jednakże wysokowydajne generatory termoelektryczne są wykonane z materiałów nieorganicznych, a podłoża są sztywne, co znacznie ogranicza możliwości zastosowania TEG w urządzeniach przenośnych. Dlatego tak ważny jest rozwój elastycznych generatorów termoelektrycznych. Ponadto, stosowane w TEG półprzewodniki nieorganiczne wykazują istotne ograniczenia, obejmujące obecność rzadkich i toksycznych pierwiastków, znaczną masę, kruchość oraz

złożoność procesów przetwórczych. Alternatywną opcją mogą być materiały organiczne, takie jak polimery przewodzące, które charakteryzują się elastycznością, są lekkie, mniej toksyczne i łatwe w przetwarzaniu, co stwarza nowe możliwości w projektowaniu urządzeń. Pomimo dużego postępu w badaniach nad polimerowymi materiałami termoelektrycznymi, ich wartości ZT są nadal dość niskie. Jedną ze strategii osiągnięcia lepszej wydajności termoelektrycznej jest tworzenie kompozytów polimerowo-nieorganicznych łączących najlepsze cechy obu tych materiałów - niskich wartości przewodnictwa cieplnego pochodzącego od polimerów i wysokiego przewodnictwa elektrycznego lub współczynnika Seebecka z nieorganicznych materiałów termoelektrycznych.

W niniejszej pracy skupiono się na opracowaniu i charakterystyce nowego kompozytu PEDOT:PSS/Cu_{12+x}Sb₄S₁₃ w celu uzyskania materiału o zwiększonych właściwościach termoelektrycznych, umożliwiającego konstrukcję funkcjonalnego, elastycznego generatora termoelektrycznego. Tetradryty otrzymano nową metodą solwotermalną w postaci nanocząstek, które następnie szczegółowo scharakteryzowano pod względem strukturalnym i termoelektrycznym. Analizie poddano również sam polimer PEDOT:PSS, modyfikując go za pomocą surfaktantów. Na dalszych etapach badań opracowano metody wytwarzania kompozytów w różnych formach: pastylek, cienkich warstw na podłożach szklanych oraz wolnostojących filmów. Zsyntetyzowano szereg wariantów materiałów, badając wpływ udziału poszczególnych składników na właściwości termoelektryczne. Ostatecznie opracowano także trójskładnikowe kompozyty z dodatkiem nanorurek węglowych, co pozwoliło uzyskać materiały o jeszcze lepszych parametrach termoelektrycznych. Aby zweryfikować możliwość praktycznego zastosowania opracowanych kompozytów, wykonano również prototyp generatora termoelektrycznego, który pozwolił ocenić jego funkcjonalność i efektywność działania w warunkach rzeczywistych. Otrzymane wyniki otwierają drogę do zastosowania nowych kompozytów termoelektrycznych jako niezależnych i zrównoważonych źródeł energii dla przyszłych przenośnych urządzeń elektronicznych.

II. Stan wiedzy

1. Termoelektryczna konwersja energii

Konwersja energii termoelektrycznej odnosi się do bezpośredniego przekształcania energii cieplnej w energię elektryczną lub odwrotnie, bez konieczności wykorzystania ruchomych części czy procesów mechanicznych. Kluczową rolę w tym procesie odgrywają zjawiska termoelektryczne, które stanowią podstawę działania materiałów i urządzeń termoelektrycznych. W tym rozdziale przedstawione zostaną zarówno fizyczne mechanizmy tych efektów, jak i wskaźniki charakteryzujące efektywność konwersji.

1.1 Zjawiska termoelektryczne

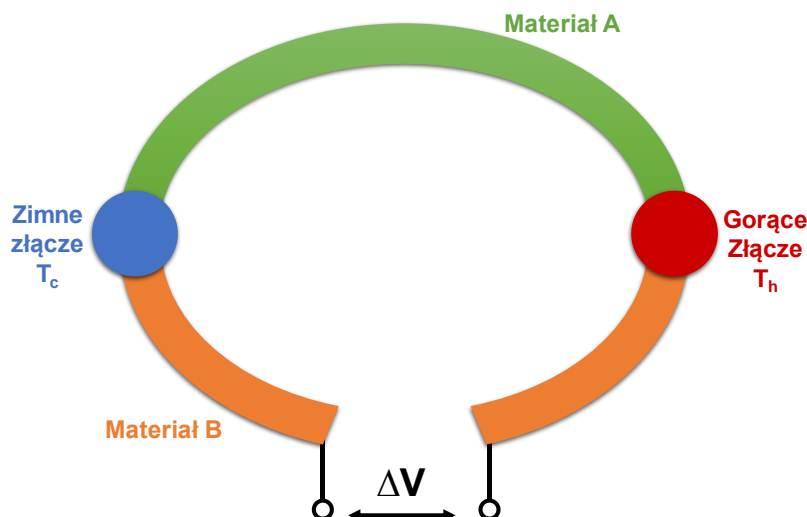
Efekty termoelektryczne opisują zjawiska fizyczne leżące u podstaw działania materiałów umożliwiających konwersję energii cieplnej i elektrycznej. Najważniejszym zjawiskiem, które należy wziąć pod uwagę przy opracowywaniu materiałów termoelektrycznych jest efekt Seebecka. Odnosi się on do termopary, która może generować różnicę potencjałów pod wpływem gradientu temperatury. Kolejnym efektem odwrotnym do efektu Seebecka jest efekt Peltiera, opisujący absorpcję/wytwarzanie ciepła w wyniku przepływu prądu przez termoparę. Ostatnim zjawiskiem jest efekt Thomsona, polegający na wytwarzaniu lub absorpcji ciepła w jednorodnym przewodniku, w którym występuje gradient temperatury i przepływa prąd. Efekt Thomsona przy projektowaniu urządzeń termoelektrycznych jest zwykle ignorowany ze względu na jego stosunkowo niewielki udział w konwersji energii termoelektrycznej. Poniżej wspomniane zjawiska zostaną szerzej omówione, w celu dokładnego zrozumienia procesów fizycznych i chemicznych, które odpowiadają za właściwości termoelektryczne materiałów.

Efekt Seebecka

Efekt Seebecka został po raz pierwszy odkryty przez Alessandro Voltę w 1794 r. i niezależnie ponownie odkryty przez Thomasa J. Seebecka w 1821 r. Zjawisko to mówi że, kiedy pomiędzy dwoma końcami materiału termoelektrycznego występuje gradient temperatury, pomiędzy tymi dwoma końcami generowane jest napięcie. W warunkach obwodu otwartego współczynnik Seebecka termopary zbudowanej z materiałów A i B (Rysunek 1) wynosi ⁷:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (1)$$

gdzie ΔT to różnica temperatur pomiędzy złączami, a ΔV jest spadkiem napięcia mierzonym na końcach materiału B.



Rysunek 1. Obwód elektryczny, w którym występuje efekt Seebecka.

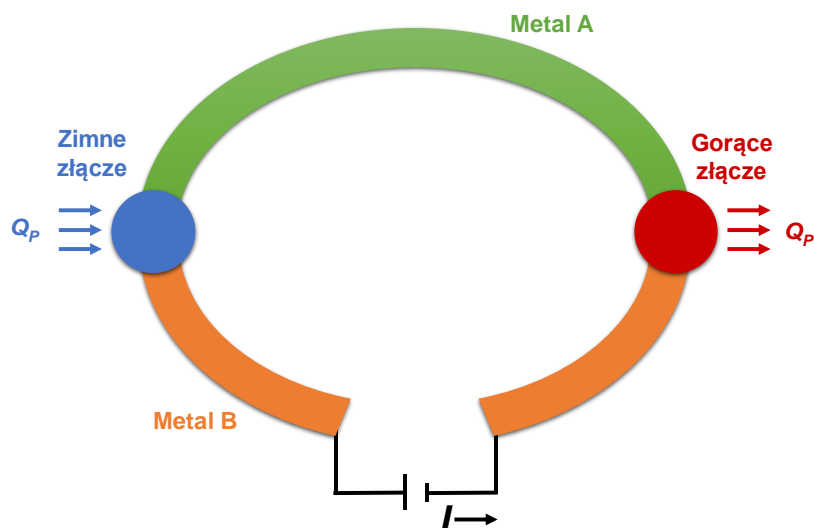
Współczynnik Seebecka może przyjmować wartości dodatnie lub ujemne w zależności od akumulacji nośników ładunku na dwóch końcach materiału pod wpływem gradientu temperatury. Materiał termoelektryczny typu p wykazuje dodatni współczynnik Seebecka (S), a dominującymi nośnikami prądu są dziury elektronowe. Z kolei materiał termoelektryczny typu n posiada ujemny S , a dominującymi nośnikami ładunku są elektrony. Wielkość współczynnika Seebecka dla zoptymalizowanego materiału termoelektrycznego mieści się zwykle w zakresie od $-200 \mu\text{VK}^{-1}$ do $200 \mu\text{VK}^{-1}$, jednakże współczynnik Seebecka dla niektórych materiałów może sięgać wartości nawet powyżej 1 mV.

Efekt Peltiera

Efekt Peltiera jest efektem odwrotnym do efektu Seebecka i polega na odprowadzeniu ciepła poprzez przyłożenie prądu elektrycznego do materiału termoelektrycznego. Nośniki ładunku przemieszczają się ze strony zimnej do strony gorącej, przenosząc ciepło, co umożliwia obniżenie temperatury zimnej strony. Równanie określające ilość ciepła wytworzonego w jednostce czasu w termoparze ma postać:

$$\dot{Q}_P = \Pi_{AB} \cdot I, \quad (2)$$

gdzie Π to współczynnik Peltiera termopary, a I to prąd przepływający przez termoparę (Rysunek 2).



Rysunek 2. Obwód elektryczny, w którym występuje efekt Peltiera.

Efekt Peltiera jest wykorzystywany w tak zwanych chłodnicach Peltiera, które są szeroko stosowane w wielu obszarach przemysłu (klimatyzacja, elektronika, inkubatory) lub w urządzeniach codziennego użytku, gdzie wymagane jest chłodzenie, np. chłodziarki do napojów lub przenośne lodówki.

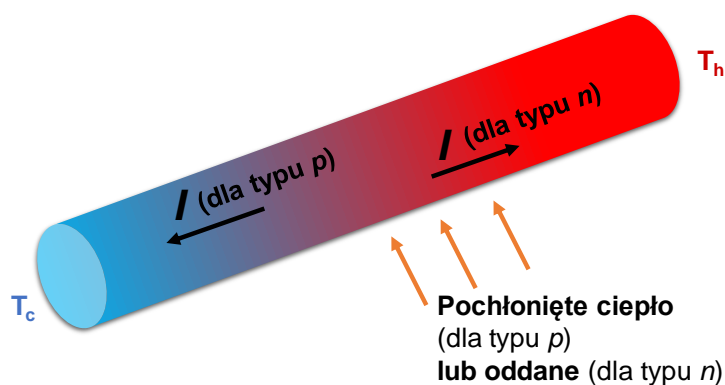
Efekt Thomsona

W przeciwieństwie do efektów opisanych powyżej, efekt Thomsona nie odnosi się do termopary, ale do pojedynczego kawałka materiału przewodzącego. W 1851 roku William Thomson (późniejszy Lord Kelvin) opisał proces chłodzenia i nagrzewania przewodnika wystawionego na działanie gradientu temperatury, w którym płynie prąd (Rysunek 3). Szybkość wytwarzania ciepła na jednostkę objętości jest proporcjonalna do strumienia prądu i gradientu temperatury. Gdy Prąd I przepływa przez jednorodny przewodnik z gradientem temperatury (ΔT), przewodnik musi absorbować lub uwalniać ciepło, aby utrzymać pierwotny gradient temperatury ΔT . Szybkość absorpcji lub uwalniania ciepła Thomsona ($\frac{dQ}{dt}$) przez jednorodny przewodnik wynosi:

$$\frac{dQ}{dt} = \beta \cdot I \cdot A \cdot T, \quad (3)$$

gdzie β to współczynnikiem Thomsona, natomiast A to pole przekroju poprzecznego przewodnika.

Jeżeli kierunek prądu pokrywa się z gradientem temperatury, a przewodnik pochłania ciepło, wówczas współczynnik Thomsona jest dodatni.



Rysunek 3. Schemat przedstawiający występowanie zjawiska Thomsona w przewodniku poddanym gradientowi temperatury.

1.2 Wskaźniki efektywności termoelektrycznej (PF i ZT)

Zdolność materiałów TE do przekształcania energii charakteryzuje się bezwymiarową wartością współczynnika oznaczoną jako:

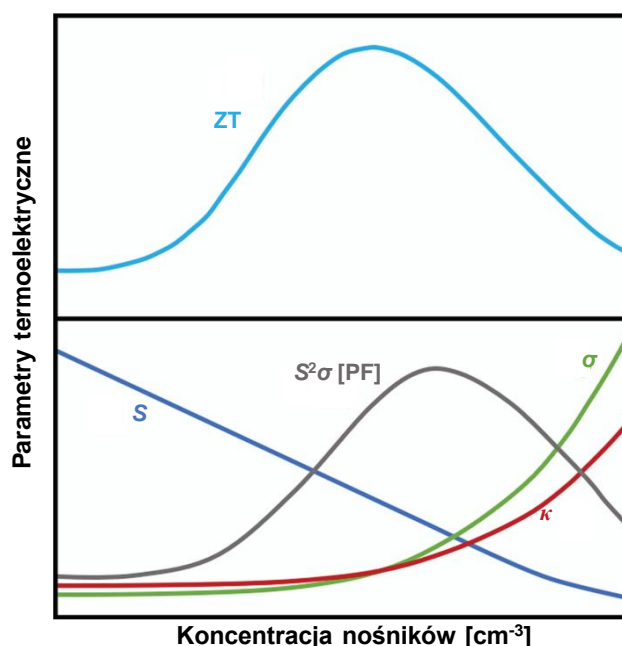
$$ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1}, \quad (4)$$

gdzie σ oznacza przewodnictwo elektryczne, S jest współczynnikiem Seebecka, κ oznacza przewodnictwo cieplne, a T oznacza temperaturę bezwzględną. W celu uproszczenia oceny właściwości termoelektrycznych materiałów, często wykorzystuje się współczynnik mocy (*power factor*, PF), który definiowany jest zgodnie z następującym równaniem:

$$PF = S^2 \cdot \sigma, \quad (5)$$

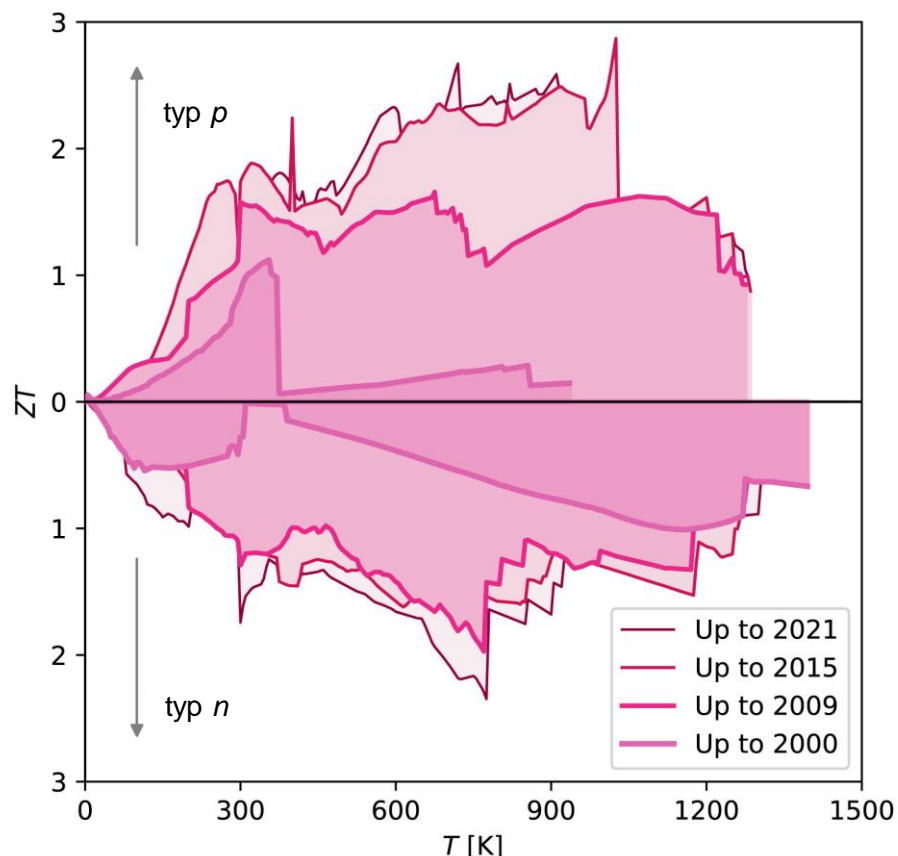
Jednostką PF jest $\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. W porównaniu z konwencjonalnymi nieorganicznymi materiałami termoelektrycznymi, przewodnictwo cieplne materiałów organicznych jest zwykle niskie, a różnica κ między poszczególnymi organicznymi materiałami termoelektrycznymi jest stosunkowo niewielka. Dodatkowo, charakterystyka przewodnictwa cieplnego materiałów organicznych jest złożona i trudna do precyzyjnego pomiaru. Dlatego często do porównywania poszczególnych organicznych materiałów termoelektrycznych stosuje się współczynnik mocy. Mimo to, współczynnik ZT nadal pozostaje najbardziej wszechstronnym parametrem stosowanym do oceny właściwości materiałów termoelektrycznych. Aby osiągnąć bardzo dobre parametry termoelektryczne, istotne jest jednocześnie osiągnięcie wysokiego współczynnika mocy PF i niskiego przewodnictwa cieplnego κ ^{8,9}. Jednak parametry te są ze sobą powiązane poprzez między innymi koncentrację nośników, strukturę pasm i mechanizmy rozpraszania nośników ładunku, co sprawia, że osiągnięcie wysokiej wartości ZT jest trudnym przedsięwzięciem¹⁰. Rysunek 4 przedstawia zależność trzech parametrów materiałów

termoelektrycznych (S , σ , κ) od koncentracji nośników. Chociaż wzrost koncentracji nośników sprzyja wysokim wartościom przewodnictwa elektrycznego, doprowadza to do zmniejszenia współczynnika Seebecka i jednocześnie zwiększa przewodnictwo cieplne. Z tego powodu, maksymalna wydajność materiału termoelektrycznego osiągana jest jedynie przy złożonych relacjach kompromisowych wszystkich parametrów i tylko przy określonych wartościach koncentracji nośników. W rezultacie bardzo ważna jest precyzyjna regulacja koncentracji nośników w kierunku zrównoważonego transportu elektrycznego i cieplnego, co jest kluczem do osiągnięcia wysokich wartości parametru ZT .



Rysunek 4. Zależność przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Seebecka, przewodnictwa cieplnego, współczynnika mocy i współczynnika ZT od koncentracji nośników. Źródło: ¹¹.

Przez dziesięciolecia rozwój materiałów termoelektrycznych koncentrował się na zwiększaniu wartości współczynnika ZT . Rysunek 5 ilustruje, jak najlepsze osiągnięte wartości ZT ewoluowały w czasie ¹². Przełom nastąpił w 2000 roku, kiedy po raz pierwszy przekroczone wartość 1, głównie dzięki nanostrukturyzacji i obniżeniu wartości przewodnictwa cieplnego ¹³. Kolejne postępy, wynikające z synergicznego efektu transportu elektronów i fononów, doprowadziły do osiągnięcia $ZT = 2$ ^{14,15}, szczególnie w zakresie temperatur 600 – 950 K. Najnowsze badania donoszą o rekordowych wartościach przekraczających 2,5, na przykład dla GeTe ¹⁶. Rekordowy współczynnik $ZT \approx 3,1$ osiągnięto dla materiałów opartych na selenku cyny, przy 783 K, a średnia wartość ZT w zakresie 400 – 783 K wyniosła aż 2,0 ^{17,18}.



Rysunek 5. Ewolucja maksymalnych wartości współczynnika ZT w materiałach termoelektrycznych w latach 2000–2021. Źródło: ¹².

Mimo tych spektakularnych wyników, większość materiałów nieorganicznych wykazuje swoje maksymalne wartości ZT dopiero w zakresie wysokich temperatur (500 – 1000 K). To istotne ograniczenie w kontekście zastosowań w temperaturze pokojowej, takich jak elektronika przenośna czy odzysk niskotemperaturowego ciepła odpadowego. Co więcej, wiele z tych materiałów zawiera metale ciężkie (np. Pb, Te) lub pierwiastki toksyczne i kosztowne (np. Sb, Ge). Ich synteza bywa skomplikowana, a produkcja urządzeń o wysokiej sprawności często napotyka na technologiczne ograniczenia.

2. Właściwości termoelektryczne materiałów

Właściwości termoelektryczne materiałów są silnie zależne od ich budowy chemicznej, struktury oraz charakteru przewodnictwa, dlatego znacząco różnią się pomiędzy materiałami nieorganicznymi, organicznymi i kompozytowymi. W niniejszym rozdziale przedstawiono porównanie podstawowych parametrów termoelektrycznych, czyli przewodnictwa elektrycznego, przewodnictwa cieplnego oraz współczynnika Seebecka dla poszczególnych

klas materiałów. Celem analizy jest lepsze zrozumienie mechanizmów i zależności, które determinują właściwości termoelektryczne w każdej z tych grup.

2.1 Przewodnictwo elektryczne

Omawiając zjawiska termoelektryczne nie można pominąć podstawowych praw dotyczących transportu ładunku. Rezystancja właściwa materiału (ρ) wyrażana jest jako stosunek natężenia pola elektrycznego do gęstości prądu w sytuacji, gdy gradient temperatury wynosi zero ¹⁹. Przewodnictwo elektryczne (σ), które jest odwrotnością rezystywności, służy do opisu zdolności transportu elektrycznego w materiałach. Najpowszechniej stosowanymi jednostkami przewodnictwa elektrycznego są $S \cdot m^{-1}$ oraz $S \cdot cm^{-1}$, a druga z nich będzie stosowana w niniejszej pracy.

W ujęciu klasycznym przewodnictwo elektryczne materiałów zależy od koncentracji (gęstości) nośników ładunku (p) i ruchliwości nośników ładunku (μ):

$$\sigma = p \cdot e \cdot \mu, \quad (6)$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym.

Przewodnictwo elektryczne w materiałach nieorganicznych

Metale charakteryzują się wysoką koncentracją nośników ładunku, a co za tym idzie wysokim przewodnictwem elektrycznym. Koncentracja nośników ładunku zależy od rozmieszczenia i liczby elektronów walencyjnych w atomach metali. Półprzewodniki samoistne mają bardzo niską koncentrację nośników ładunku, a nośniki te mogą być generowane poprzez wzbudzenie termiczne lub wzbudzenie wywołane światłem. Przewodnictwo elektryczne półprzewodników może zostać zwiększone o kilka rzędów wielkości poprzez domieszkowanie ²⁰. Na przykład, gdy krzem (Si) zostaje domieszkowany pierwiastkiem pięciwartościowym, takim jak fosfor (P), elektrony są generowane w paśmie przewodnictwa. W ten sposób powstaje półprzewodnik typu n . Natomiast, gdy pierwiastkiem domieszkującym jest pierwiastek trójwartościowy, taki jak bor (B) lub glin (Al), dziury są generowane w paśmie walencyjnym, a półprzewodnik staje się półprzewodnikiem typu p . Domieszkowanie może zwiększyć koncentrację nośników ładunku, a dodatkowo powoduje również przesunięcie poziomu Fermiego. Domieszkowanie typu n przesuwa poziom Fermiego w górę, w kierunku pasma przewodnictwa, natomiast domieszkowanie typu p przesuwa poziom Fermiego w dół, w kierunku pasma walencyjnego ²¹.

Ze względu na znacznie wyższą koncentrację nośników ładunku w metalach niż w półprzewodnikach nieorganicznych, metale zazwyczaj charakteryzują się znacznie niższą ruchliwością nośników ładunku. Ruchliwość nośników w półprzewodnikach nieorganicznych jest głównie zależna od zanieczyszczeń, defektów oraz drgań sieci krystalicznej. Atom domieszkowy może być traktowany jako zanieczyszczenie i tworzy centrum rozpraszania dla nośników ładunku. Dlatego ruchliwość nośników w półprzewodnikach nieorganicznych zazwyczaj maleje wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania.

Zależność przewodnictwa od temperatury jest związana z mechanizmem transportu ładunku. Zmiana temperatury nie wpływa na koncentrację nośników ładunku, ale wpływa na ruchliwość nośników w metalach. Wraz ze wzrostem temperatury drgania sieci stają się silniejsze, co prowadzi do intensywniejszego rozpraszania elektronów przewodnictwa przez drgania sieci. To obniża ruchliwość nośników ładunku. Przewodnictwo metali zatem maleje wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku półprzewodników temperatura wpływa zarówno na koncentrację nośników ładunku, jak i na ruchliwość nośników. Zależność przewodnictwa półprzewodników od temperatury jest bardziej złożona niż w przypadku metali. W niskim i wysokim zakresie temperatur (poniżej temperatury nasycenia (T_s) oraz powyżej temperatury samoistnej (T_i)), przewodnictwo półprzewodników rośnie wraz ze wzrostem temperatury. W średnim zakresie przewodnictwo może być mniej wrażliwe na zmiany temperatury, a nawet maleć. Zależność przewodnictwa od temperatury jest często wykorzystywana do określenia, czy dany materiał jest metalem, czy półprzewodnikiem. Jeśli przewodnictwo maleje wraz ze wzrostem temperatury, materiał ma właściwości metaliczne. Z kolei jeśli przewodnictwo rośnie wraz ze wzrostem temperatury, oznacza to zachowanie charakterystyczne dla półprzewodników.

Przewodnictwo elektryczne w polimerach przewodzących

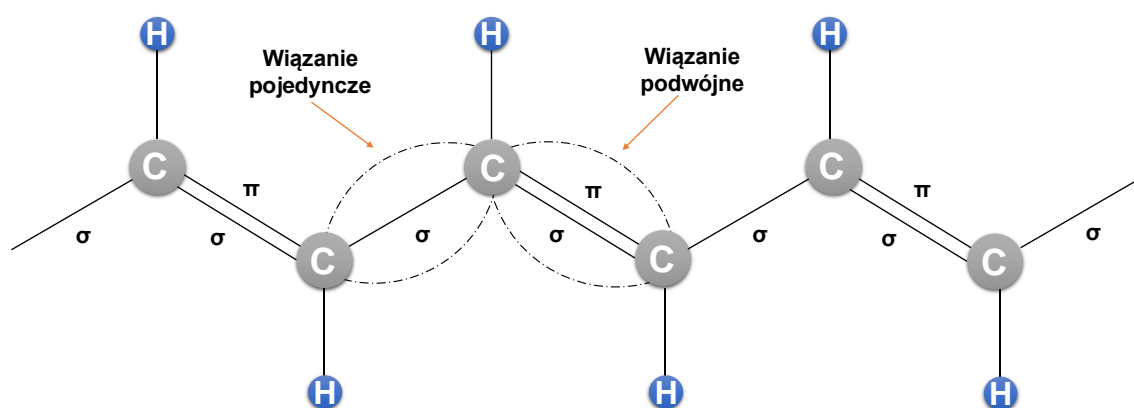
Polimery od dawna były uważane jako izolatory, aż do odkrycia w 1977 roku elektrycznie przewodzącego poliacetyleny (PAC) przez profesorów A.J. Heeger, Alan G. MacDiarmid i H. Shirakawa. Naukowcy uzyskali wysokie przewodnictwo wynoszące $38 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ w utlenionym poliacetylenie domieszkowanym jodem^{22,23}. Odkrycie to przyciągnęło ogromną uwagę naukowców i zapoczątkowało rozwój polimerów przewodzących, chociaż sam PAC nie znalazł zastosowania praktycznego.

Powszechnie wiadomo, że o przewodnictwie elektrycznym materiału decyduje głównie jego struktura elektronowa. W tradycyjnych polimerach, takich jak polietylen, elektrony walencyjne są związane wiązaniami kowalencyjnymi (hybrydyzacja sp^3), tworząc wiązania

sigma (σ). Takie elektrony nie uczestniczą w przewodnictwie elektrycznym. Inaczej jest w polimerach skoniugowanych (*conjugated polymers*), których szkielet zbudowany jest z atomów węgla zhybrydowanych sp^2 , co umożliwia powstanie zdelokalizowanych wiązań π . Na Rysunku 6 przedstawiono poliacyetylen jako przykład polimeru zawierającego sprzężony układ wiązań podwójnych. Każdy atom węgla tworzy trzy wiązania sigma (σ), a czwarty elektron znajduje się w orbitalu p_z prostopadłym do płaszczyzny wiązań σ . Orbital p_z może nakładać się z orbitalami sąsiadujących atomów, tworząc zdelokalizowany układ wiązań π , który umożliwia przemieszczanie się zdelokalizowanych elektronów wzdłuż łańcucha ²⁴.

Struktura elektronowa polimerów skoniugowanych może być opisana za pomocą różnych form rezonansowych układu wiązań podwójnych. W szczególności kluczową rolę odgrywa równowaga pomiędzy formą benzoidową a chinoidową. Forma benzoidowa, z naprzemiennymi wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi, jest bardziej stabilna, lecz mniej sprzyja delokalizacji elektronów. Natomiast struktura chinoidowa charakteryzuje się większym wyrównaniem długości wiązań, co zwiększa sprzężenie π i ułatwia transport ładunku.

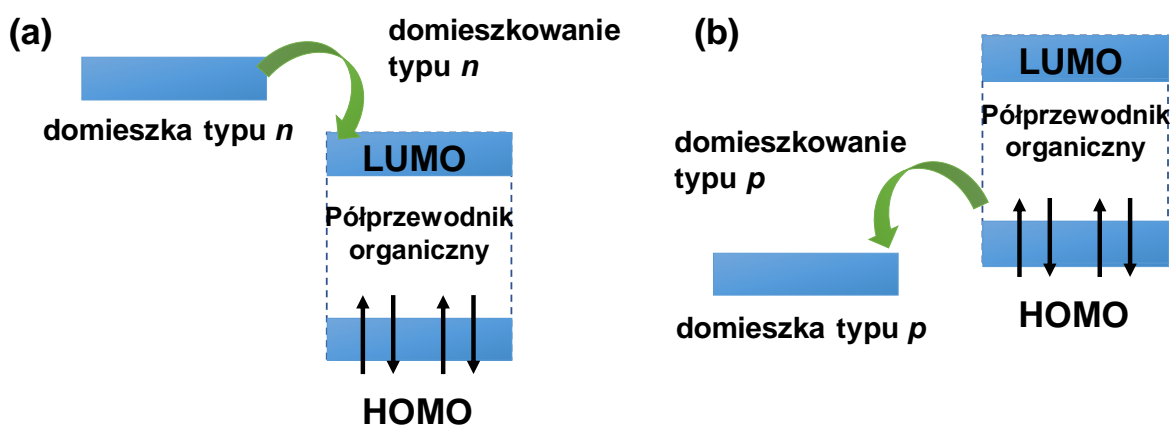
Na skutek tak zwanej niestabilności Peierlsa, pasmo wiązań π ulega rozszczepieniu na wypełnione pasmo wiążące π oraz puste pasmo antywiążące π^* . Pomiędzy nimi tworzy się przerwa energetyczna w strukturze elektronowej, analogiczna do tej występującej w klasycznych półprzewodnikach ²⁵. Górna krawędź pasma wiążącego π odpowiada najwyżej położonemu zapełnionemu orbitalowi molekularnemu (HOMO), natomiast dolna krawędź pasma antywiążącego π^* odpowiada najniżej położonemu niezapełnionemu orbitalowi molekularnemu (LUMO) ²⁶.



Rysunek 6. Schemat budowy poliacyetylen z wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi wzdłuż łańcucha.

Polimery skoniugowane charakteryzują się niskim przewodnictwem elektrycznym, jednakże przewodnictwo polimerów można zwiększyć poprzez domieszkowanie lub inne metody wzbudzenia ^{27,28}. Procesy te umożliwiają generowanie dziur w paśmie energetycznym

polimeru. Elektron znajdujący się w sąsiedztwie może przeskoczyć i wypełnić dziurę, jednocześnie tworząc nową, co umożliwia przepływ ładunku wzdłuż łańcucha polimerowego. Charakter domieszkowania polimerów przewodzących zasadniczo różni się od charakteru domieszkowania półprzewodników nieorganicznych. W przypadku polimerów przewodzących domieszkowanie polega na utlenianiu lub redukcji sprzężonego szkieletu, co prowadzi do powstania polaronów lub bipolaronów odpowiedzialnych za przewodnictwo. Domieszkowanie polimerów realizowane jest głównie poprzez dodanie odpowiednich odczynników chemicznych, które inicjują reakcje utleniania lub redukcji. Z kolei w półprzewodnikach nieorganicznych proces ten polega na wprowadzaniu domieszek, których atomy ulegają jonizacji, generując dodatkowe nośniki ładunku ²⁴. W zależności od rodzaju dominujących nośników ładunku (elektronów lub dziur), domieszkowanie dzieli się na typu *n* i typu *p*. Dla skutecznego domieszkowania wymagane jest korzystne dopasowanie poziomów energetycznych pomiędzy sprzężonym polimerem a domieszką, jak pokazano na Rysunku 7 ²⁹.

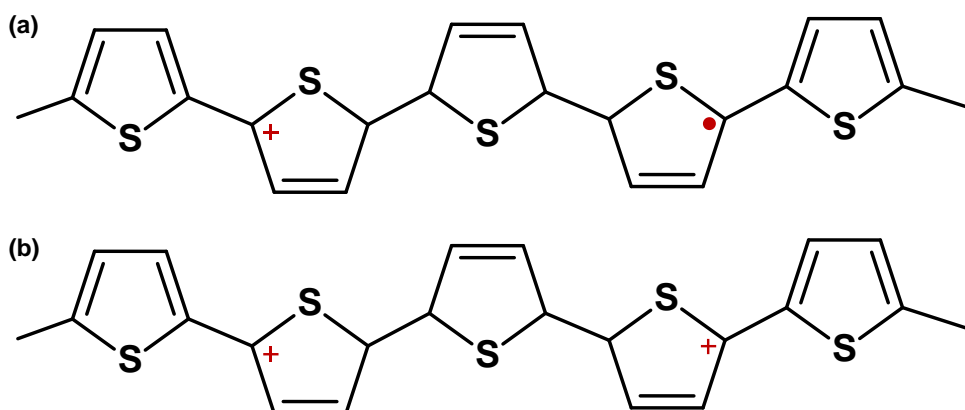


Rysunek 7. Mechanizm domieszkowania półprzewodników organicznych typu *n* (a), typu *p* (b). Rysunek własny na podstawie źródła ²⁴.

Domieszki typu *p* działają jako akceptory elektronów, czyli elektrony przemieszczają się z półprzewodnika organicznego do cząsteczki domieszkującej, pozostawiając dziury w strukturze materiału. Domieszki typu *n* to z kolei donory elektronów, czyli wprowadzają dodatkowe elektrony do pasma przewodnictwa. Zgodnie z literaturą, domieszki typu *p* można podzielić na kilka kategorii, takich jak: cząsteczki dwuatomowe (np. I₂, Br₂), tlenki metali (np. MoO₃, V₂O₅), kwasy Brønsteda i kwasy Lewisa, a także małe cząsteczki organiczne (np. F4TCNQ).

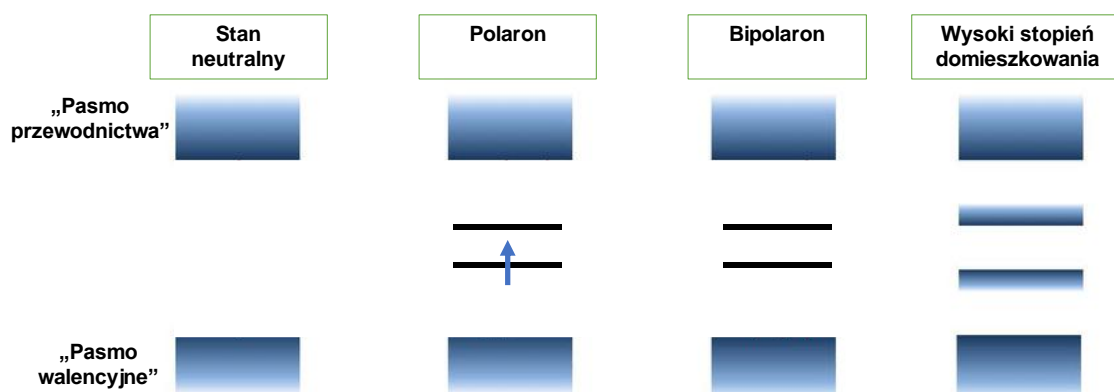
W odróżnieniu od nieorganicznych półprzewodników, w których domieszkowanie nie prowadzi do powstania nowych pasm energetycznych, w polimerach przewodzących mogą się tworzyć nowe poziomy lub pasma energetyczne. Wynika to z faktu, że nośniki ładunku

(elektrony i dziury) w nieorganicznych półprzewodnikach zachowują się jak swobodne elektrony, natomiast w polimerach przewodzących są one silnie sprzężone z drganiami sieci (fononami) i powiązane ze strukturą chemiczną materiału. W domieszkowanym poliacetylenie, który charakteryzuje się wysoką symetrią, nośnikami ładunku są solitony. W polimerach o niższej symetrii strukturalnej, takich jak polipirol (PPy), politiofen (PTh) oraz polianilina (PANi), dominującymi nośnikami ładunku są polarony, szczególnie przy niskim stopniu domieszkowania (Rysunek 8).



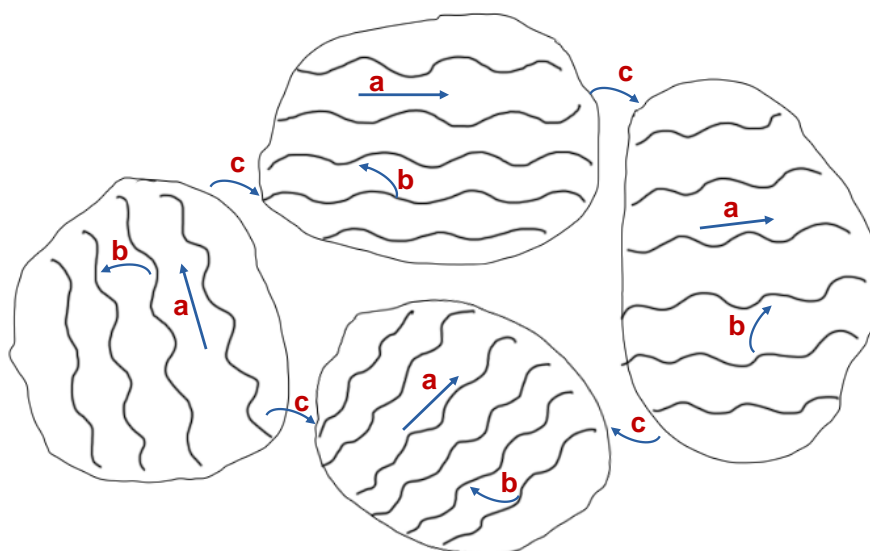
Rysunek 8. Politiofen z polaronem (a) i bipolaronem (b).

Jak pokazano na rysunku 8, polaron posiada ładunek dodatni i elektron. Struktura polaronu obejmuje głównie dwa atomy, dlatego pomiędzy pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym pojawiają się dwa odrębne poziomy energetyczne przypisane polaronowi (Rysunek 9). Elektron zajmuje niższy poziom energetyczny polaronu. Przy średnim stopniu domieszkowania, polarony mogą ze sobą oddziaływać, w wyniku czego dwa polarony łączą się, tworząc bipolaron. Taka cząstka posiada dwa ładunki dodatnie, lecz nie zawiera elektronu. W warunkach wysokiego domieszkowania bipolarony mogą agregować, a odpowiadające im poziomy energetyczne przekształcają się w ciągłe pasma, określane jako pasma bipolaronowe.



Rysunek 9. Struktura pasmowa polimerów przewodzących (o niskiej symetrii strukturalnej) w stanie neutralnym (a), niskim stopniu domieszkowania (b), średnim stopniu domieszkowania (c) i wysokim stopniu domieszkowania (d). Strzałka przedstawia elektron. Rysunek własny na podstawie źródła ²¹.

W przeciwieństwie do materiałów nieorganicznych, które mogą tworzyć silnie uporządkowane struktury krystaliczne, przewodzące polimery zawierają zarówno domeny krystaliczne, jak i amorficzne (Rysunek 10). Domena amorficzna cechuje się znacznie niższym przewodnictwem, dlatego też transport ładunku w polimerach przewodzących zależy od trzech mechanizmów: transportu wewnątrzłańcuchowego, międzyłańcuchowego oraz międzydomenowego. Zwykle dominującym jest mechanizm międzyłańcuchowy, a więc przewodnictwo silnie zależy od stopnia uporządkowania struktury. Wyższa krystaliczność sprzyja transportowi międzyłańcuchowemu i zwiększa przewodnictwo elektryczne. Dlatego też polimer przewodzący o tym samym składzie chemicznym może wykazywać przewodnictwo różniące się nawet o kilka rzędów wielkości, w zależności od swojej mikrostruktury.



Rysunek 10. Wewnątrzłańcuchowy (a), międzyłańcuchowy (b) i międzydomenowy (c) transport ładunków w polimerach przewodzących. Rysunek własny na podstawie źródła ²¹.

Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury w przypadku przewodzących polimerów różni się od tej obserwowanej dla materiałów nieorganicznych, ponieważ polimery są materiałami częściowo nieuporządkowanymi. Zjawisko to można opisać za pomocą jednowymiarowego modelu skoków o zmiennym zasięgu (*variable range hopping*) ²¹:

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp \left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right]. \quad (7)$$

Model ten przewiduje, że rezystywność (ρ) maleje wraz ze wzrostem temperatury. Charakterystyczna temperatura T_0 związana jest z barierą energetyczną dla skoków ładunku, przy czym wraz ze wzrostem stopnia krystaliczności wartość tej bariery maleje.

Warto zaznaczyć, że łatwo pomylić mechanizm skokowego transportu ładunku z klasyczną strukturą pasmową o charakterze metalicznym szczególnie w przypadku silnie domieszkowanych polimerów przewodzących. W takich warunkach struktura pasmowa może przypominać metaliczną, ale jest to prawdziwe jedynie w obrębie pojedynczego łańcucha. W rzeczywistości, transport ładunku jest nadal zdominowany przez skoki międzyłańcuchowe. Mimo to, dla niektórych przewodzących polimerów o wysokim stopniu domieszkowania, takich jak polianilina³⁰ czy PEDOT:PSS³¹, zaobserwowano półmetaliczne lub metaliczne zachowanie. Przejawia się ono w słabej zależności przewodnictwa od temperatury, a nawet w jego spadku wraz ze wzrostem temperatury, co jest typowe dla materiałów metalicznych.

Przewodnictwo elektryczne w kompozytach

W przypadku kompozytów właściwości termoelektryczne zależą od materiałów składowych. Podczas gdy fizyka leżąca u podstaw właściwości pojedynczego materiału może być dobrze zrozumiana, nie ma ogólnych reguł dotyczących tego, jak materiał zachowywałby się po zmieszaniu z innymi materiałami w celu utworzenia kompozytu³². Zasadniczo wysoki udział wagowy jednego składnika w kompozycie pozwala zachować właściwości termoelektryczne zbliżone do tego składnika, jednak brak jest jednoznacznej zależności opisującej wpływ udziału wypełniacza na podstawowe zjawiska transportowe. Właściwości kompozytów można modyfikować poprzez dobór odpowiednich typów i kombinacji matrycy oraz wypełniaczy.

W celu przewidywania właściwości elektrycznych kompozytów stosuje się różne modele teoretyczne, opisujące zachowanie mieszanin materiałów. Jednym z najczęściej wykorzystywanych podejść jest teoria efektywnego medium (*Effective Medium Theory*, EMT), która umożliwia oszacowanie makroskopowych właściwości kompozytu na podstawie właściwości jego składników oraz ich udziału objętościowego. EMT i pokrewne modele pozwalają prognozować, w jaki sposób proporcje matrycy i wypełniacza wpływają na przewodnictwo elektryczne kompozytu.

W niniejszej pracy zastosowano trójskładnikowy model przewodnictwa elektrycznego kompozytów, opisany równaniem Bruggemana³³:

$$X_O \cdot \frac{\sigma_O - \sigma_K}{\sigma_O + 2\sigma_K} + X_{W1} \cdot \frac{\sigma_{W1} - \sigma_K}{\sigma_{W1} + 2\sigma_K} + X_{W2} \cdot \frac{\sigma_{W2} - \sigma_K}{\sigma_{W2} + 2\sigma_K} = 0, \quad (8)$$

gdzie:

σ_K – efektywne przewodnictwo elektryczne kompozytu,

$\sigma_O, \sigma_{W1}, \sigma_{W2}$, – przewodnictwo elektryczne składników,

X_O, X_{W1}, X_{W2} – udziały objętościowe.

Model ten uwzględnia wpływ trzech składników i w niniejszej pracy posłużył dodatkowo do przeprowadzenia analizy wpływu porowatości na właściwości termoelektryczne materiałów. Ze względu na cel pracy, zdecydowano się nie wdrażać bardziej złożonych modeli teoretycznych, a skupić na eksperymentalnej analizie właściwości kompozytów. Takie podejście pozwala na dokładniejsze uchwycenie rzeczywistego zachowania materiałów.

2.2 Przewodnictwo cieplne

Przewodnictwo cieplne (κ) odzwierciedla podstawową zdolność przenoszenia ciepła przez materiał na drodze przewodzenia. Definiuje się ją jako przenikanie ciepła na jednostkę powierzchni próbki pod wpływem jednostkowej różnicy temperatur i na jednostkę czasu, co określa wzór:

$$\kappa = \left(\frac{Q}{t}\right) \cdot \left(\frac{L}{A \cdot \Delta T}\right), \quad (9)$$

gdzie ΔT jest różnicą temperatur, t jest czasem, a Q jest przenoszonym ciepłem.

Przewodnictwo cieplne materiału obejmuje sieciowe przewodnictwo cieplne (κ_L) i elektronowe przewodnictwo cieplne (κ_e), co przedstawia wzór:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e. \quad (10)$$

Przewodnictwo cieplne w materiałach nieorganicznych

Nieorganiczne materiały charakteryzują się uporządkowaną, krystaliczną strukturą, która sprzyja efektywnemu transportowi ciepła, a tym samym wysokiemu przewodnictwu cieplnemu. W tego typu materiałach ciepło przenoszone jest głównie przez drgania sieci krystalicznej, czyli fonony. Aby obniżyć przewodnictwo cieplne, stosuje się różnorodne strategie, takie jak wprowadzanie defektów do sieci krystalicznej, tworzenie struktur nanowarstwowych lub projektowanie kompozytów o złożonej, heterogenicznej budowie.

Dla nieorganicznych materiałów termoelektrycznych, elektronowe przewodnictwo cieplne można opisać za pomocą prawa Wiedemanna-Franza:

$$\kappa_e = L \cdot T \cdot \sigma, \quad (11)$$

gdzie T to temperatura bezwzględna, a L to Liczba Lorentza, która waha się od 1,44 do $2,44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ odpowiednio w przypadku niezdegenerowanego gazu elektronowego (elektrony są rozproszone i zachowują się klasycznie) do w pełni zdegenerowanego gazu

(elektrony zajmują stany blisko poziomu Fermiego) ³⁴. Wynika z tego, że składowa elektronowa κ_e jest wprost proporcjonalna do przewodnictwa elektrycznego.

Z kolei sieciowe przewodnictwo cieplne κ_L , związane jest z transportem fononów, czyli kwantów drgań sieci krystalicznej. Redukcja κ_L jest skuteczną strategią poprawy właściwości termoelektrycznych materiałów.

W klasycznym ujęciu fizycznym, sieciowe przewodnictwo cieplne można wyrazić za pomocą równań:

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C_v \cdot v l = \frac{1}{3} C_v \cdot v^2 \cdot \tau, \quad (12)$$

gdzie C_v , v i l i τ to kolejno pojemność cieplna, prędkość fononów, średnia droga swobodna (MFP) i czas relaksacji fononów ³⁵. Zmniejszenie któregokolwiek z tych parametrów prowadzi do obniżenia κ_L . Ponadto, prędkość fononów często zastępuje się prędkością dźwięku, która jest proporcjonalna do $\sqrt{\frac{B}{g}}$, gdzie B to moduł sprężystości, a g to gęstość materiału ³⁶.

Jedną ze skutecznych metod redukcji κ_L jest skrócenie czasu relaksacji fononów poprzez wprowadzanie defektów strukturalnych lub nanostruktur, które efektywnie rozpraszają fonony ³⁵. Dodatkowo, materiały o złożonej strukturze krystalicznej często cechują się niższą prędkością dźwięku, co również sprzyja obniżeniu κ_L .

Przewodnictwo cieplne w polimerach

Większość materiałów organicznych charakteryzuje się niskim stopniem uporządkowania strukturalnego lub amorficzną morfologią, a także niską koncentracją nośników ładunku. W rezultacie składowa elektronowa przewodnictwa cieplnego jest zazwyczaj bardzo niska i ma jedynie marginalny wpływ na całkowity transport ciepła w tych materiałach. Przykładowo, w przewodzących polimerach takich jak PEDOT, elektronowe przewodnictwo cieplne κ_e wynosi zaledwie około $0,002 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy przewodnictwie elektrycznym rzędu $300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ³⁷. Warto przypomnieć, że nośniki ładunku w tego typu materiałach są opisywane jako polarony, a nie jako swobodne elektrony, co sprawia, że prawo Wiedemanna–Franza nie jest stosowalne ³⁸. Przewodnictwo elektryczne warstwy PEDOT, które w stanie początkowym wynosi zazwyczaj $0,1 - 0,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, może zostać zwiększone nawet o cztery rzędy wielkości poprzez domieszkowanie. Zmiany w przewodnictwie cieplnym są przy tym niewielkie (poniżej jednego rzędu wielkości), co potwierdza, że w polimerach przewodzących całkowite przewodnictwo cieplne jest zdominowane przez fonony.

Sieciowe przewodnictwo cieplne jest niezależne od składowej elektronowej, natomiast silnie zależy od stopnia uporządkowania struktury krystalicznej. W rzeczywistości w materiałach polimerowych występują regiony krystaliczne wraz z amorficznymi, co skutkuje obecnością licznych granic fazowych i defektów strukturalnych. Powoduje to silne rozpraszanie fononów i tłumaczy charakterystyczne niskie przewodnictwo cieplne tych materiałów. Z tego względu polimery charakteryzują się znacznie niższym przewodnictwem cieplnym w porównaniu z metalami czy klasycznymi półprzewodnikami. Dalsza redukcja przewodnictwa cieplnego stanowi istotne wyzwanie badawcze, ale zarazem ważny kierunek optymalizacji ich właściwości termoelektrycznych.

Dodatkowo przewodnictwo cieplne polimerów jest anizotropowe. Oznacza to, że wartości przewodnictwa cieplnego w płaszczyźnie warstwy oraz w kierunku prostopadłym do niej mogą się znacznie różnić. Precyzyjne pomiary tego parametru są obecnie utrudnione m.in. ze względu na grubość przygotowywanych warstw, przewodnictwo cieplne podłoża, straty związane z promieniowaniem oraz obecność oporu cieplnego na styku próbki z czujnikami. W ostatnich latach przeprowadzono szczegółowe badania nad przewodnictwem cieplnym zarówno w płaszczyźnie, jak i w kierunku prostopadłym do płaszczyzny dla filmów PEDOT. Wykazano, że przewodnictwo w płaszczyźnie jest wyraźnie wyższe niż przewodnictwo prostopadłe. Stosunek tych dwóch wartości, zwany współczynnikiem anizotropii, wynosił około 1,1 dla warstw PEDOT o mikrometrycznej grubości, natomiast dla warstw o grubości nanometrycznej wzrastał do wartości rzędu 1,4–1,6³⁹.

Przewodnictwo cieplne w kompozytach

W kompozytach polimerowych zawierających dodatki nieorganiczne w postaci cząstek obserwuje się synergiczną poprawę właściwości elektrycznych i cieplnych wynikającą z połączenia przewodzącego polimeru z nieorganicznym wypełniaczem. Transport ciepła w takich materiałach zależy głównie od mikrostruktury oraz przestrzennego rozkładu wypełniaczy. Kluczowe jest równomierne rozproszenie cząstek w roztworze polimerowym, gdyż wpływa to na jednorodność właściwości cieplnych i termoelektrycznych. Ze względu na tendencję cząstek do agregacji i sedymentacji w trakcie formowania warstw, konieczne jest stosowanie odpowiednich metod przygotowania i stabilizacji dyspersji, zapewniających ich równomierne rozproszenie w objętości kompozytu.

Tak jak w przypadku przewodnictwa elektrycznego, przewodnictwo cieplne kompozytów można oszacować za pomocą różnych modeli.

Równanie przewodnictwa cieplnego kompozytów z wypełniaczami w osnowie podaje równanie Maxwella-Garnetta:

$$\kappa_K = \kappa_O \left[1 + \frac{3X_O(\delta-1)}{2+\delta-X_W(\delta-1)} \right], \quad (13)$$

gdzie κ_O i κ_W to odpowiednio przewodnictwo cieplne osnowy i wypełniaczy, $\delta = \frac{\kappa_W}{\kappa_O}$.

Przewodnictwo cieplne wypełniaczy, takich jak nanorurki węglowe, czy grafen, jest zwykle znacznie większa niż matrycy polimerowej. Zakładając, że wartości dla kompozytu wynoszą $\delta = 1$ i $X_W = 0,05$, to zgodnie z równaniem możemy otrzymać $\kappa_K = 1,1\kappa_O$, czyli przewodnictwo cieplne kompozytu jest niemal takie samo jak osnowy polimerowej. Jeśli chodzi o równanie Maxwella-Garnetta, przewodnictwo cieplne kompozytu wzrasta liniowo wraz z zawartością wypełniacza, gdy zawartość wypełniacza jest niska. W przypadku, gdy wypełniacze tworzą ciągłą sieć przewodzącą ciepło (strukturę perkolacyjną), równanie Maxwella-Garnetta prowadzi do niedoszacowania przewodności cieplnej kompozytów. Dla stężenia wypełniacza wyższego niż próg perkolacji efektywne przewodnictwo cieplne kompozytu można opisać za pomocą równania Bruggemana:

$$X_O \frac{\kappa_O - \kappa_K}{\kappa_O + 2\kappa_K} + X_W \frac{\kappa_W - \kappa_K}{\kappa_W - 2\kappa_K} = 0. \quad (14)$$

W niniejszej pracy do oszacowania przewodnictwa cieplnego kompozytów wykorzystano równanie Bruggemana dla 3 składników, które ma następującą postać:

$$X_O \cdot \frac{\kappa_O - \kappa_K}{\kappa_O + 2\kappa_K} + X_{W2} \cdot \frac{\kappa_{W1} - \kappa_K}{\kappa_{W1} + 2\kappa_K} + X_{W3} \cdot \frac{\kappa_{W2} - \kappa_K}{\kappa_{W2} + 2\kappa_K} = 0 \quad (15)$$

gdzie,

κ_K – efektywne przewodnictwo cieplne kompozytu,

$\kappa_O, \kappa_{W1}, \kappa_{W2}$ – przewodnictwo cieplne składników,

X_O, X_{W1}, X_{W2} – udziały objętościowe składników.

W kompozytach występują granice pomiędzy matrycą polimerową, a wypełniaczami. Fonony mogą ulegać rozpraszaniu na tych granicach, zwłaszcza jeśli sprzężenie międzyfazowe jest słabe. Gdy rozmiary cząstek wypełniacza są niewielkie, a odległości pomiędzy nimi stosunkowo duże, efektywne przewodnictwo cieplne kompozytu ulega dalszemu obniżeniu.

2.3 Współczynnik Seebecka

Współczynnik Seebecka jest kluczowym parametrem w optymalizacji materiałów termoelektrycznych, ponieważ bezpośrednio wpływa na wydajność konwersji ciepła na energię

elektryczną. Wysoki współczynnik Seebecka oznacza, że materiał może generować wyższe napięcie przy danej różnicy temperatur, co przekłada się na wyższą efektywność przetwarzania ciepła na energię elektryczną.

Współczynnik Seebecka w materiałach nieorganicznych

Korzystając z modelu gazu Fermiego, współczynnik Seebecka (S) dla metali można przedstawić za pomocą formuły Motta ⁴⁰:

$$S \approx -\frac{\pi^2 \cdot k_B}{3e} \cdot \frac{T}{T_F}, \quad (16)$$

gdzie k_B to stała Boltzmana, a T_F to temperatura Fermiego (odpowiadająca energii Fermiego wyrażonej w kelwinach). Zgodnie z tym równaniem, metale charakteryzują się zwykle niskim współczynnikiem Seebecka (zwykle $< 10 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) ze względu na wysokie wartości T_F rzędu $10^4 - 10^5$ K. W przypadku półprzewodników wartość współczynnika Seebecka zależy głównie od poziomu domieszkowania. Zgodnie z rozszerzeniem formuły Motta dla półprzewodników, największe wartości S osiągane są w materiałach słabo domieszkowanych, gdzie gradient gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego jest największy. Efekt ten można również wzmacniać poprzez inżynierię struktury pasmowej. Dla półprzewodników typu n wartość współczynnika Seebecka zależy od różnicy energii pomiędzy poziomem Fermiego a dolną krawędzią pasma przewodnictwa. Analogicznie, dla półprzewodników typu p zależność ta odnosi się do różnicy pomiędzy poziomem Fermiego a szczytem pasma walencyjnego. Wzrost domieszkowania powoduje przesunięcie poziomu Fermiego, co prowadzi do spadku współczynnika Seebecka, mimo że jednocześnie poprawia się przewodnictwo elektryczne materiału.

Współczynnik Seebecka w polimerach przewodzących

Współczynnik Seebecka w polimerach przewodzących również wykazuje silną zależność od poziomu domieszkowania, który istotnie wpływa na ich właściwości elektryczne i cieplne. Jak wspomniano wcześniej (Podrozdział 1.4), niedomieszkowane polimery przewodzące, ze względu na niską koncentrację nośników ładunku, charakteryzują się przewodnictwem typowym dla izolatorów. Choć zwiększenie poziomu domieszkowania prowadzi do wzrostu przewodnictwa elektrycznego, to jednocześnie może powodować spadek współczynnika Seebecka. Kluczowym wyzwaniem w modyfikacji właściwości polimerów przewodzących pozostaje więc znalezienie optymalnego poziomu domieszkowania, który pozwala uzyskać maksymalną wartość współczynnika mocy. W tym celu stosuje się różne

techniki, spośród których najczęściej wykorzystywane są metody chemicznego oraz elektrochemicznego oddomieszkowania (*dedoping*), czyli odwrócenie domieszkowania²¹. Proces oddomieszkowania polega na częściowym lub całkowitym usunięciu domieszek z polimeru przewodzącego, co może skutkować zmianą koncentracji nośników ładunku i potencjalnie zwiększyć współczynnik Seebecka. W praktyce stosuje się metody chemiczne lub elektrochemiczne, w których polimer poddawany jest działaniu odpowiednich reagentów, takich jak zasady lub rozpuszczalniki, które usuwają nadmiar domieszek. Na przykład badania Yemata i in.⁴¹ wykazały, że przewodnictwo elektryczne folii PEDOT:PSS można zwiększyć do $2139 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ po trzykrotnej obróbce kwasem mrówkowym. Następnie, po potraktowaniu hydrazyną, σ spadało z $2139 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do $514 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, natomiast współczynnik Seebecka rósł z $16,2$ do $42,7 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ przy zwiększaniu stężenia hydrazyny z 0 do 2% wag. Najlepszą wartość PF wynoszącą $93,5 \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ uzyskano przy stężeniu hydrazyny $0,15 \%$ wag. Obróbka kwasem mrówkowym zwiększała zarówno ruchliwość nośników (z $0,42$ do $0,60 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), jak i ich koncentrację (z $4,1\times 10^{18}$ do $9\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Po zastosowaniu hydrazyny ruchliwość nośników wzrastała, natomiast ich koncentracja malała, co prowadziło do zwiększenia wartości współczynnika Seebecka.

Współczynnik Seebecka w materiałach kompozytowych

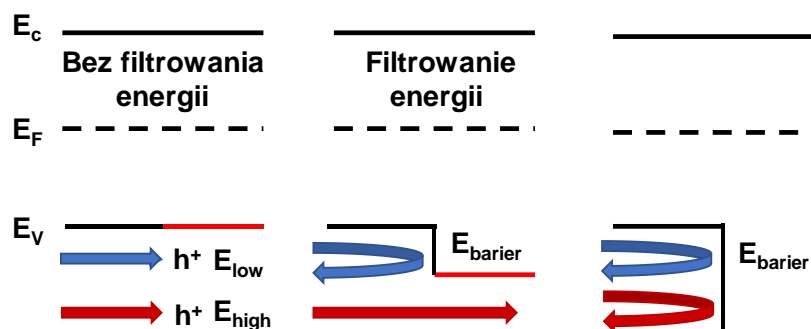
W przypadku kompozytów, współczynnik Seebecka zależy między innymi od różnic w poziomach Fermiego oraz mechanizmów transportu ładunku, które mogą zachodzić na granicach między składnikami kompozytu. Jednym z kluczowych zjawisk wpływających na współczynnik Seebecka w materiałach kompozytowych jest filtrowanie energii, które polega na selektywnym blokowaniu nośników ładunku o niższej energii. Współczynnik Seebecka zależy od średniej entropii przypadającej na pojedynczy nośnik ładunku, dlatego wzrasta, gdy w przewodnictwie dominują nośniki o większej entropii⁴². Jak przedstawiono schematycznie na Rysunku 11, wprowadzenie barier energetycznych ograniczających transport nośników o niższej energii, przy jednoczesnym przepuszczaniu nośników o wyższej energii, zwiększa średnią entropię przypadającą na przenoszony ładunek, a tym samym podnosi wartość współczynnika Seebecka. Różnice w poziomach Fermiego składników kompozytu prowadzą do powstania wewnętrznych pól elektrycznych na granicach fazowych, które hamują transport nośników o niższej energii, umożliwiając jednocześnie przejście tym o wyższej energii^{43,44}.

Jak zilustrowano na Rysunku 11:

- brak bariery energetycznej pozwala na swobodny przepływ wszystkich nośników, co nie wpływa na wartość S ,

- niewielka bariera selektywnie przepuszcza nośniki o wyższej energii, co zwiększa S bez istotnej utraty przewodnictwa elektrycznego σ ,
- zbyt wysoka bariera ogranicza liczbę nośników, prowadząc do gwałtownego spadku σ .

Dlatego wysokość bariery energetycznej jest kluczowym parametrem efektywnego filtrowania energetycznego.

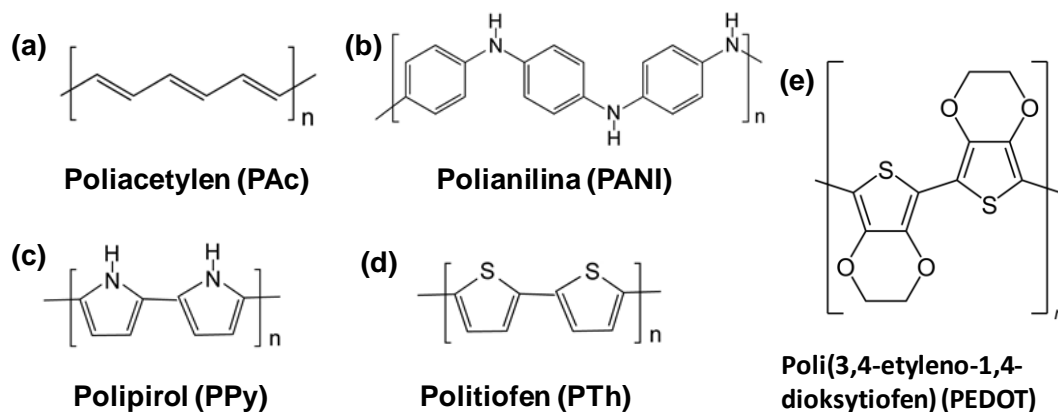


Rysunek 11. Schemat efektu filtrowania energii przez barierę energetyczną. E_c to poziom próżni, E_F to poziom Fermiego, a E_V to energia pasma walencyjnego. Czarne i czerwone linie dla E_V reprezentują odpowiednio matrycę i nanocząstki. Rysunek na podstawie źródła ⁴².

Nanowypełniacze pełnią tu kluczową rolę, ponieważ ich obecność nie tylko zmienia poziomy Fermiego w kompozycie, ale także wpływa na mikrostrukturę i przewodnictwo elektryczne polimeru. Ponadto, wpływ nanowypełniaczy zależy od ich kształtu, wielkości oraz rozmieszczenia w matrycy polimerowej. Optymalny rozkład nanowypełniaczy umożliwia skuteczne sterowanie przepływem nośników ładunku, co przekłada się na wzrost efektywności termoelektrycznej kompozytu.

3. PEDOT:PSS jako polimer przewodzący

Polimery przewodzące można podzielić na trzy główne grupy: polieny, poliheterocykle i związki poliaminoaromatyczne. Poliacetylen (PAC), polianilina (PANI), polipirol (PPy), politiofen (PTh) i Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen) (PEDOT) to najintensywniej badane polimery samoistnie przewodzące. Przekładowe najpopularniejsze struktury pokazano na Rysunku 12.



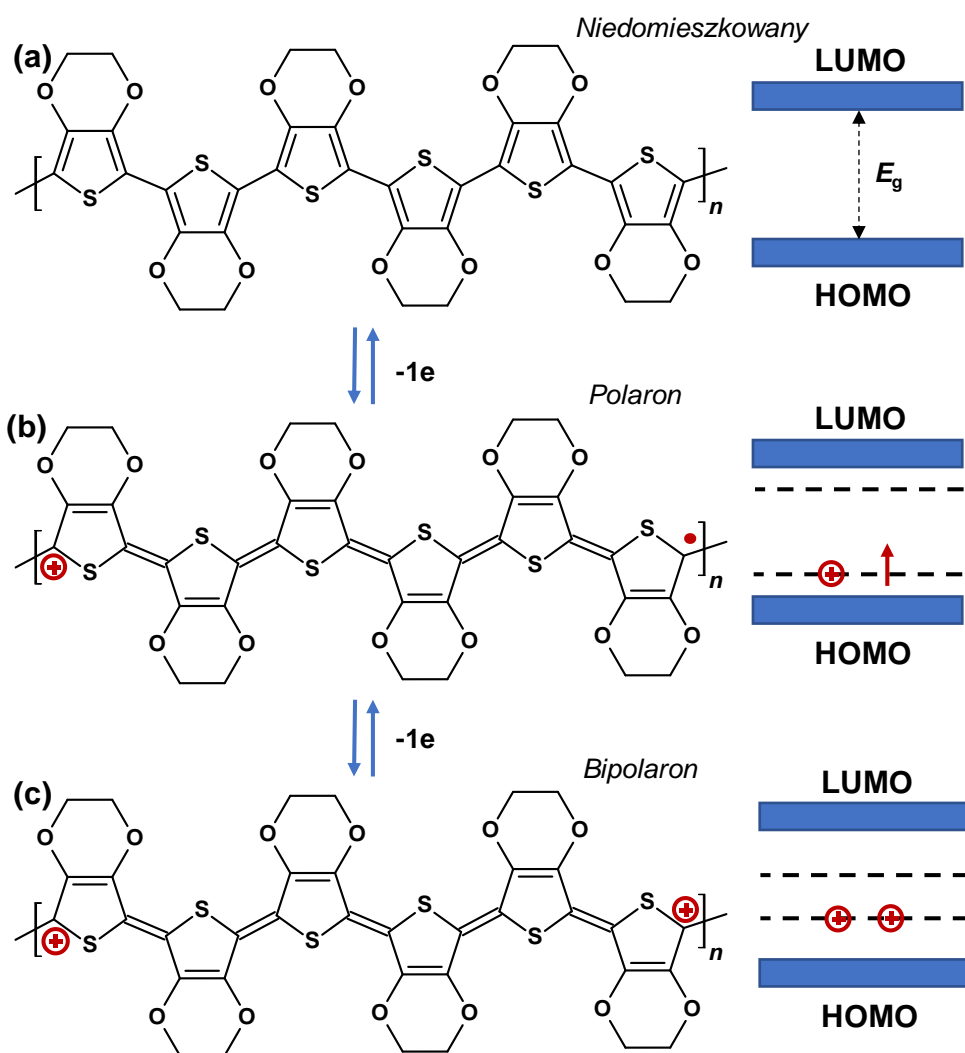
Rysunek 12. Struktury chemiczne najpopularniejszych przewodzących polimerów.

Jak wspomniano w poprzednim rozdziale, poliacytylen był pierwszym odkrytym przewodzącym polimerem, a jego przewodnictwo elektryczne przekraczało $10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ⁴⁵. Jednak ze względu na jego dużą wrażliwość na działanie powietrza oraz trudności w przetwarzaniu, nie znalazł on praktycznego zastosowania przemysłowego. Poszukując materiałów o większej trwałości, zaczęto modyfikować łańcuch główny sprzężonych polimerów poprzez wprowadzanie heteroatomów donorowych, takich jak azot lub siarka, bezpośrednio do ich struktury ²⁶. Podejście to zapoczątkowało intensywne badania nad nowymi klasami polimerów przewodzących, takimi jak polianilina, polipirol czy politiofen, a następnie ich stabilniejszymi pochodnymi ^{46,47}. Szczególną uwagę poświęcono pochodnym politiofenu, spośród których największe znaczenie zdobył poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT). Przełomem okazała się jego synteza przeprowadzona przez firmę Bayer na początku lat 90. XX wieku. PEDOT stał się najpowszechniej stosowanym polimerem przewodzącym dzięki swoim wyjątkowym właściwościom takim jak: wysokie przewodnictwo elektryczne, doskonała stabilność fizykochemiczna, przezroczystość w zakresie widzialnym oraz łatwość domieszkowania ⁴⁸⁻⁵⁰. Dalsze udoskonalenia doprowadziły do opracowania wodnego roztworu tego polimeru zawierającej polistyrenosulfonian (PSS) jako domieszkę, znanego jako PEDOT:PSS. W niniejszym rozdziale zostaną szczegółowo omówione właściwości PEDOT oraz jego pochodnej PEDOT:PSS.

3.1 Struktura i właściwości fizykochemiczne PEDOT i PEDOT:PSS

PEDOT (poli(3,4-etylenodioksytiofen)) jest pochodną politiofenów i należy do grupy przewodzących polimerów skoniugowanych. Został po raz pierwszy zsyntetyzowany w 1988 roku przez firmę Bayer poprzez chemiczne utlenianie monomeru EDOT za pomocą FeCl_3 działającego jako środek utleniający ⁵¹. Odkrycie to stanowiło przełom w dziedzinie polimerów przewodzących ze względu na wysoką stabilność materiału w stanie domieszkowanym oraz

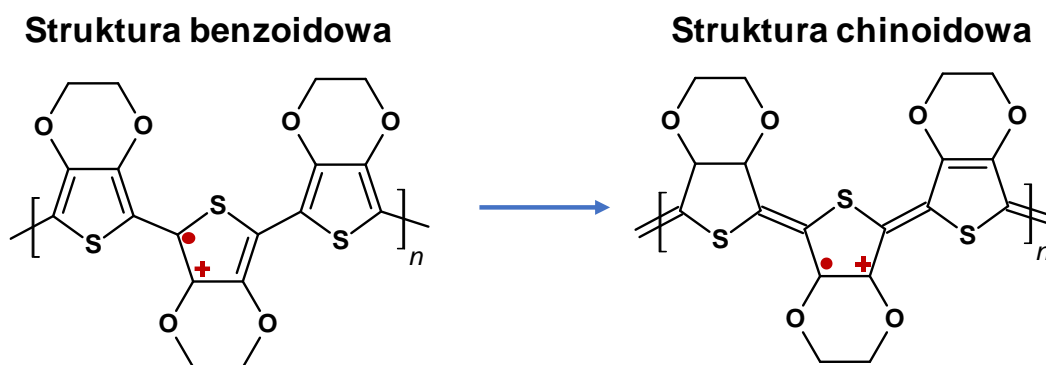
przewodnictwo elektryczne sięgające $200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ⁵². Później opracowano także metodę polimeryzacji elektrochemicznej, która umożliwiła dokładniejszą kontrolę procesu syntezy. Na poziomie molekularnym PEDOT posiada sprzężony układ podwójnych wiązań wzdłuż łańcucha głównego, co umożliwia delokalizację elektronów π . Jednak sam PEDOT w stanie neutralnym nie przewodzi prądu, ponieważ brakuje w nim swobodnych nośników ładunku. Dopiero proces domieszkowania, np. anionami chlorkowymi (Cl^-) lub tosyłanowymi (Tos^-), prowadzi do utlenienia łańcuchów polimeru i generacji nośników ładunku (polarony, bipolarony), czyniąc materiał przewodzącym, co przedstawiono na Rysunku 13. Proces ten pozwala regulować przewodnictwo PEDOT w szerokim zakresie od izolatora po półmetal w zależności od stopnia domieszkowania ³⁹.



Rysunek 13. Przejście struktur PEDOT pomiędzy formą neutralną (a), polaronem (b) i bipolaronem (c). Rysunek na podstawie źródła ²¹.

W szczególności interesująca jest zmiana struktury PEDOT pod wpływem domieszkowania. W stanie neutralnym łańcuch przyjmuje strukturę aromatyczną

(benzenoidową), gdzie występuje wyraźne zróżnicowanie długości wiązań C–C i C=C. Po domieszkowaniu na przykład anionem Tos⁻ następuje zmiana długości wiązań, gdzie C=C ulegają wydłużeniu, a C–C skróceniu, co prowadzi do wyrównania długości wiązań i powstania struktury chinonoidowej (Rysunek 14)⁵³. Forma ta sprzyja większej planarności łańcucha i poprawia delokalizację elektronów, zmniejszając przerwę energetyczną HOMO–LUMO²⁴.

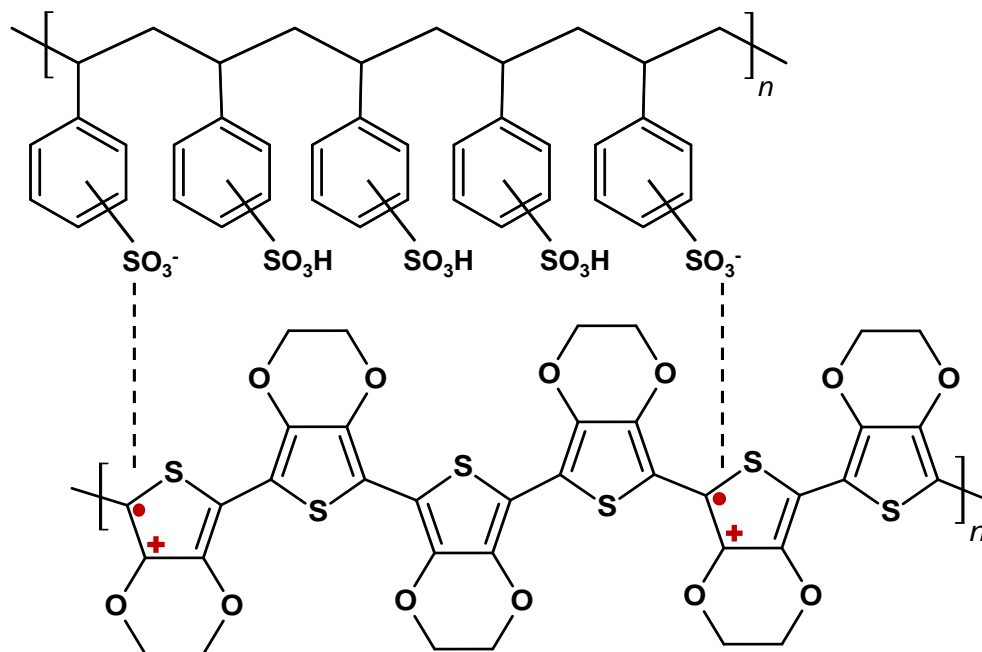


Rysunek 14. Przejście cząsteczki PEDOT ze struktury benzoidowej do struktury chinoidowej.

Chociaż PEDOT charakteryzuje się wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz dobrą stabilnością w warunkach atmosferycznych i wodnych, jego czarna barwa oraz nierozpuszczalność stanowią istotne ograniczenie dla masowej produkcji i szerokiego zastosowania. Dlatego opracowanie łatwiej przetwarzalnej alternatywy stało się kluczowym celem badań. W odpowiedzi na ten problem firma Bayer AG jako pierwsza opracowała metodę syntezy PEDOT z domieszką kwasu polistyrenosulfonowego (PSS), prowadząc do powstania materiału znanego jako PEDOT:PSS. Podczas polimeryzacji monomeru EDOT w obecności PSS oraz utleniacza (np. soli żelaza(III)) tworzy się kompleks polielektrolitowy PEDOT:PSS o luźno usieciowanej, silnie spęczniełej strukturze żelowej. Choć woda jest słabym rozpuszczalnikiem EDOT, dzięki wysokiej polarności PSS poprawia jego rozpuszczalność, a dodatkowo, ze względu na swoje właściwości kwasowe, katalizuje proces polimeryzacji^{24,54}.

Struktura chemiczna PEDOT:PSS pokazana jest na Rysunku 15. PEDOT:PSS składa się z łańcuchów PEDOT, które są dodatnio naładowane, oraz łańcuchów PSS, które są ujemnie naładowane. Łańcuchy PSS pełnią podwójną rolę - działają zarówno jako domieszka, jak i przeciwjon, równoważąc ładunek dodatni na łańcuchach PEDOT. Ponadto, łańcuchy PSS są hydrofilowe, co umożliwia dyspersję PEDOT w wodzie. Aby jeszcze bardziej poprawić stabilność PEDOT:PSS w wodzie, łańcuchy PSS są zazwyczaj w nadmiarze. Dzięki temu PEDOT:PSS może być łatwo przetwarzany w formie roztworu, co sprawia, że posiada doskonałe właściwości tworzenia warstw. Od czasu pojawienia się PEDOT:PSS uważany jest

on za najskuteczniejszy polimer przewodzący i znajduje zastosowanie w różnorodnych dziedzinach ^{55,56}.



Rysunek 15. Struktura chemiczna PEDOT:PSS.

Aby sprostać rosnącemu zapotrzebowaniu zarówno ze strony środowiska akademickiego, jak i przemysłu, na rynku dostępnych jest obecnie kilka rodzajów komercyjnych PEDOT:PSS, jak podsumowano w Tabeli 1. Dyspersje tego polimeru są dostępne w różnych wariantach, różniących się zawartością substancji stałej oraz stosunkiem PEDOT do PSS. Parametry te istotnie wpływają na rozmiar i rozkład cząstek, lepkość, a także przewodnictwo i przezroczystość powstałej po wytworzeniu warstwy. Dostępna na rynku wodna dyspersja PEDOT:PSS to nieprzezroczysty roztwór o głębokiej, niebieskiej barwie. Można ją łatwo nanosić i tworzyć ciągłe, cienkie warstwy na podłożach sztywnych i elastycznych.

Tabela 1. Charakterystyka różnych wariantów komercyjnych PEDOT:PSS ⁵⁷.

Nazwa	Stosunek PEDOT do PSS	Zawartość substancji stałych (% wag.)	Wielkość cząstek (nm)	σ (S·cm ⁻¹)
Clevios P	1:2,5	1,2-1,4	80	0,2-1
Clevios PH 500	1:2,5	1,0-1,4	30	0,2-1
Clevios PH 510	1:25	1,5-1,9	30	0,2-1
Clevios PH 1000	1:2,5	1,0-1,3	30	0,2-1
Clevios PVP CH8000	1:20	2,5-3,0	25	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶
Clevios PVP AI 4083	1:6,0	1,3-1,7	40	10 ⁻³ -10 ⁻⁴

3.2 Modyfikacja właściwości termoelektrycznych

Mimo że PEDOT:PSS cechuje się dobrą przetwarzalnością, obecność polistyrenosulfonianu (PSS) wpływa na strukturę i uporządkowanie łańcuchów PEDOT, co prowadzi do obniżenia przewodnictwa elektrycznego. W rezultacie przewodnictwo elektryczne PEDOT:PSS w stanie niezmodyfikowanym wynosi zazwyczaj poniżej $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^{58,59}. Dodatkowo współczynnik Seebecka dla czystego PEDOT:PSS mieści się w zakresie $12 - 16 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ⁶⁰. W odpowiedzi na te ograniczenia, intensywne prace badawcze koncentrują się na poprawie właściwości termoelektrycznych tego materiału, zarówno poprzez tworzenie kompozytów z różnymi dodatkami, jak i stosowanie odpowiednich metod modyfikacji. Dzięki temu możliwe jest zwiększenie przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS do poziomu rzędu $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i wyższych ^{61,62}.

W celu poprawy wydajności termoelektrycznej polimeru PEDOT:PSS stosuje się dwa kluczowe podejścia: obróbkę wstępną i obróbkę końcową ⁶³. Podejścia te zostały zaproponowane przez MacDiarmida i in. ⁶⁴ w ramach koncepcji „domieszkowania wtórnego”, które polega na zwiększeniu przewodnictwa elektrycznego poprzez zmianę konformacji makrocząsteczek pod wpływem dodatkowej domieszki.

- **Obróbka wstępna** polega na dodawaniu rozpuszczalników do roztworu PEDOT:PSS przed procesem formowania filmu.
- **Obróbka końcowa** obejmuje traktowanie już uformowanych filmów PEDOT:PSS różnymi rozpuszczalnikami.

Motywuując się tą koncepcją, opracowano wiele metod obróbki, obejmujących zastosowanie różnych rozpuszczalników ^{65,66}, kwasów ⁶⁷ cieczy jonowych ^{68,69}, czy środków redukujących ⁷⁰, które skutecznie zwiększają właściwości termoelektryczne materiału.

Poprawa przewodnictwa elektrycznego

W początkowym etapie badań nad PEDOT:PSS, Kim i in. ⁷¹ odnotowali w 2002 roku wzrost przewodnictwa elektrycznego z $0,8 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do $80 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ po dodaniu DMSO (dimetylosulfotlenek) do roztworu polimeru. Kolejne badania potwierdziły, że rozpuszczalniki zawierające grupy polarne, takie jak EG (glikol etylenowy) i DMSO, mogą indukować zmianę konformacji łańcuchów PEDOT z typu zwiniętego na liniowy, co poprawia ruchliwość nośników ładunku ^{72,73}. W 2010 roku Liu i in. ⁷⁴ opracowali wolnostojącą folię PEDOT:PSS z dodatkiem DMSO i EG, przygotowaną przez naniesienie roztworu polimeru na podłoże polipropylenowe (PP), a następnie suszenie w próżni w $60 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 h. Przygotowane filmy

charakteryzowały się przewodnictwem elektrycznym na poziomie $298 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, co przypisano ich gładkiej i zwartej morfologii. W 2013 roku Wei i in.⁷⁵ wykazali, że wzrost przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS po dodaniu EG wynikał głównie ze zwiększenia ruchliwości i koncentracji nośników ładunku, co przypisano poprawie krystaliczności PEDOT, reorganizacji łańcuchów PSS oraz powstaniu uporządkowanej, warstwowej struktury materiału. Mahato i in.⁷⁶ stwierdzili, że stężenie 5% DMSO jest optymalne dla poprawy przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS, osiągając wartość rzędu $\sim 1230 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Taką poprawę przypisano zmianie konformacji łańcuchów polimerowych oraz wyższemu uporządkowaniu struktury filmu.

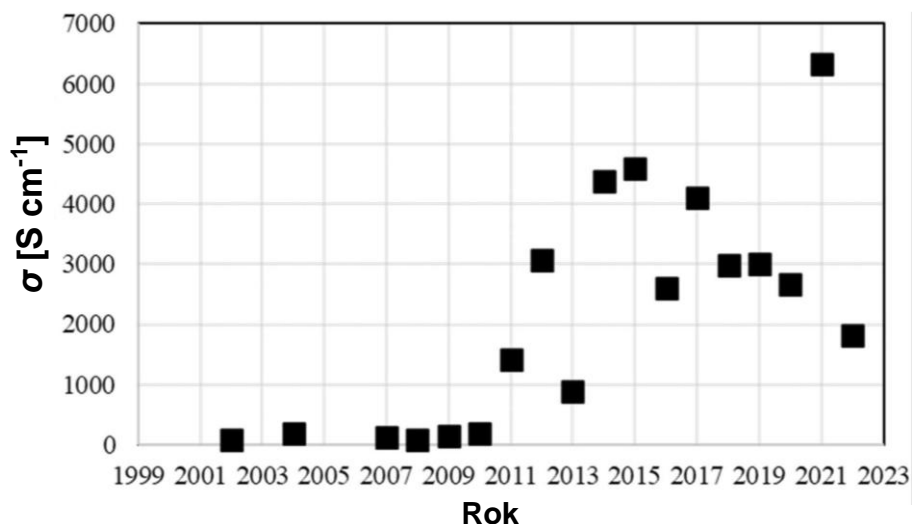
Oprócz metod obróbki wstępnej, procesy obróbki końcowej również wykazały skuteczność w poprawie σ PEDOT:PSS. Unsworth i in.⁷⁷ zauważyli, że zarówno dodatek DMSO do roztworu PEDOT:PSS, jak i obróbka końcowa przy użyciu DMSO prowadzą do podobnej poprawy przewodnictwa elektrycznego. Z kolei według Luo J. i in.⁷⁸ obróbka końcowa z użyciem DMSO jest bardziej efektywna niż dodatek DMSO w poprawie σ . Współczynnik mocy PF wzrastał do wartości $30,1 \mu\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-2}$ dla filmu poddanego obróbce końcowej z użyciem DMSO, podczas gdy przy dodatku DMSO do roztworu (obróbka wstępna) wartość PF wynosiła $18,2 \mu\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-2}$. Kyaw i in.⁶¹ donieśli o rekordowo wysokim σ wynoszącym $2929 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, osiągniętym dzięki nowatorskiemu podejściu polegającemu na sekwencyjnym traktowaniu PEDOT:PSS formamidem. Przy takim poziomie przewodnictwa elektrycznego współczynnik Seebecka odnotowali na poziomie $17,4 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

Obróbka kwasami również odgrywa istotną rolę w poprawie przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS. Xia i in.⁷⁹ odnotowali wartość σ $3065 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ po trzykrotnym traktowaniu PEDOT:PSS kwasem siarkowym (H_2SO_4) w temperaturze 160°C . Z kolei Shi i in.⁸⁰ osiągnęli przewodnictwo na poziomie $6323,9 \pm 364,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ poprzez dwuetapowe traktowanie H_2SO_4 , co stanowi najwyższą zgłoszoną wartość, choć wymagającą dalszej weryfikacji, ponieważ wartość ta nigdy nie została odtworzona przez inne grupy badawcze.

Ciecze jonowe (*Ionic Liquids*, IL) stanowią kolejną grupę dodatków o wysokiej efektywności w poprawie przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS⁸¹. Döbbelin i in.⁸² jako pierwsi wykazali, że dodatek BMIM:BF₄ zwiększa przewodnictwo elektryczne PEDOT:PSS do $136 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Z kolei Liu i in.⁸³ otrzymali elastyczne filmy PEDOT:PSS z dodatkiem cieczy jonowej LiTFSI, wykorzystując metodę powlekania obrotowego (*spin coating*). Dzięki oddziaływaniom LiTFSI z łańcuchami polimeru zwiększyła się krystaliczność i uporządkowanie struktury materiału, co podniosło wartość PF z 1 do $75 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

W późniejszych badaniach między innymi Badre i in.⁸⁴ odnotowali jeszcze wyższą wartość przewodnictwa elektrycznego równą $2084 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ przy użyciu EMIM:TCB.

Zestawienie przedstawione na Rysunku 16 ilustruje, jak na przestrzeni lat opracowane strategie modyfikacji PEDOT:PSS przekładały się na systematyczny wzrost jego przewodnictwa elektrycznego.



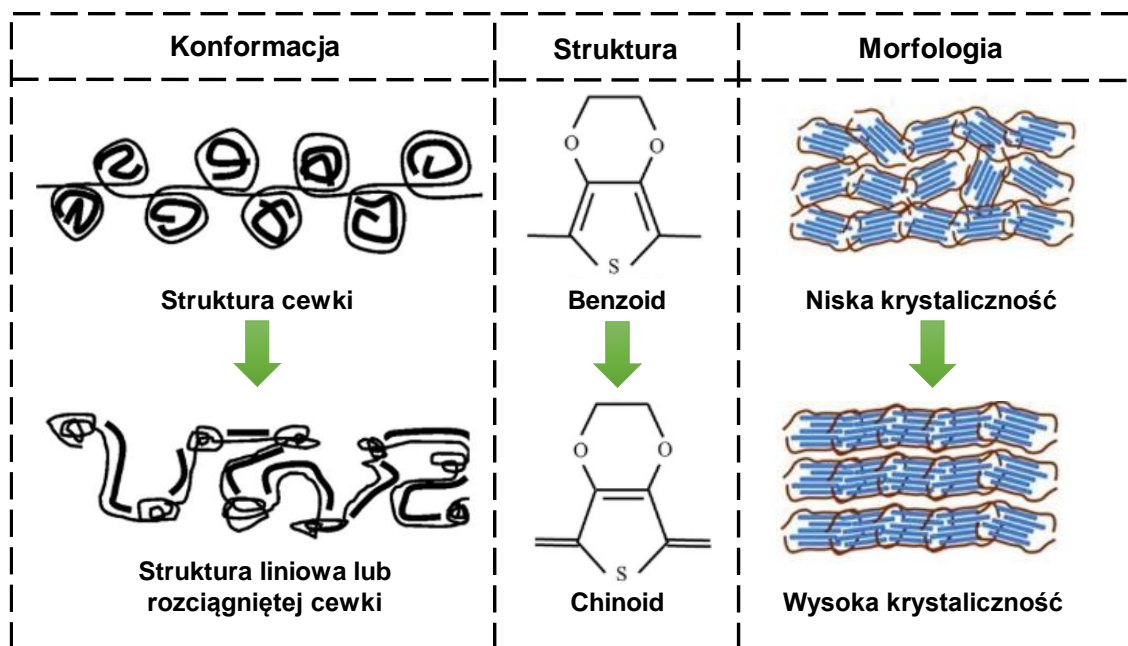
Rysunek 16. Poprawa przewodnictwa PEDOT:PSS w latach 1999-2023. Źródło: ⁵⁷.

Podsumowując dość niskie przewodnictwo elektryczne komercyjnego PEDOT:PSS wynika głównie z dwóch aspektów:

- obecności znacznej ilości wolnego, izolującego PSS, który utrudnia transport nośników ładunku;
- niekorzystnej konformacji - dłuższy łańcuch PSS przyjmuje zwiniętą strukturę, co wymusza podobny układ na łańcuchach PEDOT ⁵⁷.

W związku z tym główne strategie zwiększania przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS koncentrują się na usuwaniu nadmiaru PSS oraz modyfikacji konformacji łańcuchów PEDOT ⁷¹. Obecnie najpowszechniej akceptowanym mechanizmem jest segregacja fazowa pomiędzy PEDOT i PSS indukowana przez domieszkowanie wtórne, co skutkuje częściowym usunięciem PSS z PEDOT:PSS i zmianą konformacyjną łańcuchów PEDOT z formy zwiniętej (cewkowej) do liniowej ⁷². Opisane powyżej domieszkowanie wtórne, np. za pomocą rozpuszczalników organicznych lub kwasów może także indukować przejście struktury PEDOT z formy benzoidowej do chinoidowej oraz przekształcenie polaronów w bipolarony, czemu towarzyszy poprawa uporządkowania i delokalizacji ładunku wzdłuż łańcucha polimerowego (Rysunek 14) ⁸⁵. Dodatkowo struktura chinoidowa sprzyja wzrostowi krystaliczności polimeru, co prowadzi do zwiększenia ruchliwości nośników (μ) i przewodnictwa elektrycznego (σ) ^{59,75}. Na

Rysunku 17 przedstawiono główne mechanizmy odpowiedzialne za zwiększenie przewodnictwa PEDOT:PSS.



Rysunek 17. Schematyczne przedstawienie wpływu procesu domieszkowania na strukturę PEDOT:PSS. Źródło: ⁸⁶.

Poprawa współczynnika Seebecka

Pomimo licznych badań nad poprawą przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS, wciąż istnieje przestrzeń dla badań dotyczących zwiększenia współczynnika Seebecka za pomocą odpowiednich modyfikacji strukturalnych. Wartość S dla komercyjnego PEDOT:PSS wynosi zazwyczaj od 15 do 20 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, co jest wartością niską w kontekście uzyskania wysokiego współczynnika mocy PF . Komercyjny PEDOT:PSS charakteryzuje się wysokim stopniem utlenienia, odpowiadającym dużemu poziomowi domieszkowania, który nie jest optymalny dla uzyskania najlepszych parametrów termoelektrycznych. Dlatego w celu regulacji poziomu domieszkowania stosuje się chemiczne procesy oddomieszkowania (*dedoping*), umożliwiające modyfikację położenia poziomu Fermiego oraz efektywnej gęstości stanów elektronowych (DOS) w polimerach skoniugowanych.

Środki chemiczne stosowane do oddomieszkowania filmów PEDOT:PSS to zazwyczaj silne reduktory, do których należą między innymi: hydrazyna (HZ) ^{41,87}, siarczan(IV) sodu (Na_2SO_3) ^{88,89}, tetrakis(dimetylamino)etylen (TDAE) ⁸⁷, czy zasady takie jak NaOH i KOH ⁹⁰. Na przykład, Park H. i in. ⁷⁰ przygotowali filmy PEDOT:PSS z 5% DMSO metodą powlekania obrotowego. Następnie filmy te poddano oddomieszkowaniu przez naniesienie mieszaniny DMSO z hydrazyną na powierzchnię materiałów. W wyniku tego nadmiar PSS został usunięty, a łańcuchy PEDOT przeszły w stan neutralny ładunkowo (zmniejszenie koncentracji

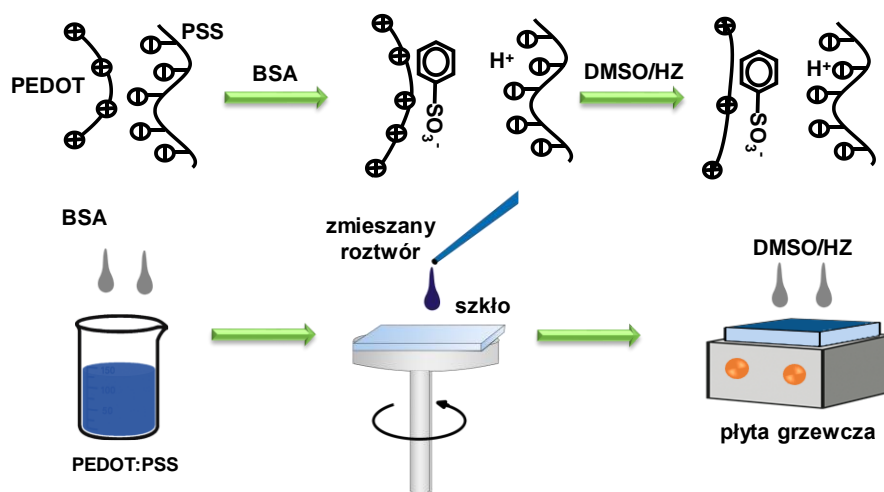
nośników), co doprowadziło do zwiększenia wartości S i zmniejszenia σ . Poprzez precyzyjne dostosowanie zawartości hydrazyny w DMSO możliwe było zoptymalizowanie poziomu domieszkowania, osiągając ostatecznie optymalny współczynnik mocy PF o wartości $142 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, przy odpowiednich wartościach $S = 67 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ oraz $\sigma = 578 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Po dalszej obróbce mieszaniną DMSO–HZ współczynnik Seebecka wzrósł do $142 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, natomiast przewodnictwo elektryczne uległo znacznemu obniżeniu z 726 do $2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Massonnet i in.⁸⁷ wykazali, że obróbka za pomocą TDAE może zwiększyć S PEDOT:PSS do $161 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, jednak uzyskana wartość była niestabilna w warunkach otoczenia.

Podsumowując oddomieszkowanie odgrywa kluczową rolę w poprawie właściwości termoelektrycznych PEDOT:PSS. W szczególności, zastosowanie zasad alkalicznych oraz środków redukujących pozwala na obniżenie stopnia utlenienia PEDOT, prowadząc do obniżenia koncentracji nośników, co skutkuje zwiększeniem współczynnika Seebecka i zazwyczaj poprawą współczynnika mocy PF ⁵⁷.

Optymalizacja przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka

Ze względu na to, że współczynnik mocy zależy zarówno od przewodnictwa elektrycznego σ , jak i współczynnika Seebecka S , badacze podejmują próby ich równoczesnej poprawy poprzez łączenie opisanych wyżej metod obróbki. Choć tradycyjnie zwiększenie wartości σ w PEDOT:PSS wiązała się z obniżeniem wartości S , odpowiednia kombinacja technik, takich jak domieszkowanie, oddomieszkowanie, pozwala na ich wzajemną optymalizację w celu uzyskania maksymalnej wartości PF .

Zeng i in.⁹¹ wykazali, że sekwencyjna obróbka H_2SO_4 i NaOH pozwala na optymalizację parametrów termoelektrycznych - usunięcie PSS kwasem siarkowym, co zwiększa σ , a obniżenie poziomu utlenienia PEDOT poprzez zastosowanie NaOH podnosi S . Osiągnięto wartość PF na poziomie $334 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Wang i in.⁹² zastosowali nowatorskie podejście, łącząc wstępną obróbkę kwasem benzenosulfonowym z końcową obróbką mieszaniną hydrazyny (HZ) i DMSO, uzyskując wartość współczynnika mocy PF równą $203,1 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Poprawę PF osiągnięto dzięki wstępnej obróbce kwasem sulfonowym, która sprzyjała separacji faz i zmianie konformacyjnej, a także dzięki końcowej obróbce mieszaniną DMSO i hydrazyny, która optymalizowała stopień utlenienia PEDOT:PSS, a tym samym koncentrację nośników. Mechanizm tego procesu przedstawiono na Rysunku 18.



Rysunek 18. Proces wytwarzania i mechanizm poprawy wydajności TE PEDOT:PSS poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki. Rysunek przygotowany na podstawie źródła ⁹².

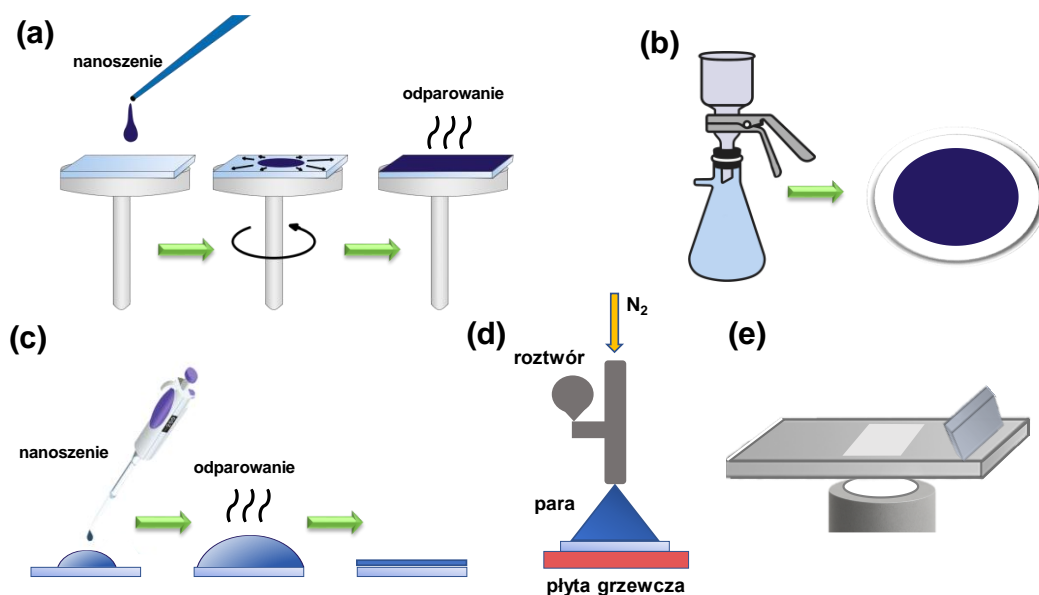
Podsumowując, skuteczna poprawa współczynnika mocy PF w PEDOT:PSS możliwa jest dzięki sekwencyjnemu łączeniu różnych metod obróbki chemicznej, które wpływają zarówno na morfologię (usuwanie nadmiaru PSS, separacja faz, zmiany konformacyjne), jak i na poziom utlenienia PEDOT (kontrola koncentracji nośników ładunku).

3.3 Metody formowania warstw polimerowych

Polimery przewodzące, takie jak PEDOT:PSS, wyróżniają się łatwością modyfikacji chemicznej oraz dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach takich jak woda ⁹³. Dzięki temu możliwe jest ich przetwarzanie przy użyciu różnych metod powlekania i nanoszenia. Dotychczas opisano wiele technik, w tym: powlekanie obrotowe (*spin coating*), druk atramentowy (*inkjet printing*), powlekanie natryskowe (*spray coating*), sitodruk (*screen printing*), nanoszenie kropłowe (*drop casting*), a także filtrację próżniową (*vacuum filtration*) (Rysunek 19). Poniżej każda z metod została krótko omówiona.

- **Powlekanie obrotowe (*spin coating*)** – polega na nałożeniu roztworu polimeru na obracające się podłoże, co prowadzi do równomiernego rozproszczenia cienkiej warstwy (Rysunek 19a). Technika ta pozwala uzyskać warstwy o grubości rzędu 100 nm i jest powszechnie stosowana w przypadku PEDOT:PSS ⁹⁴.
- **Nanoszenie kropłowe (*drop casting*)** – jedna z najprostszych metod, polegająca na naniesieniu kropli roztworu polimeru, m.in. za pomocą pipety, na powierzchnię podłoża i jej wysuszeniu ⁹⁵ (Rysunek 19c).

- **Druk atramentowy (inkjet printing)** – umożliwia precyzyjne nanoszenie małych ilości roztworu w wyznaczone miejsca, co pozwala na tworzenie struktur o złożonej geometrii ⁹⁶. Na przykład Hou S. i in. ⁹⁷ wytwarzali tą metodą warstwy PEDOT:PSS o grubości 60 – 120 nm i przewodnictwie elektrycznym 1050 S·cm⁻¹. Tusz przygotowywano poprzez zmieszanie roztworów benzenosulfonianu (DBSS), rozpuszczalnika polarnego, EG oraz wodnego PEDOT:PSS, a następnie mieszano przez 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po przefiltrowaniu tusz umieszczano w kartridżu drukarki atramentowej Dimatix DMP-2800 i наносzono na podłoża o zadanych wymiarach. Wydrukowane folie wygrzewano, poddawano krótkiej obróbce rozpuszczalnikiem oraz suszono w podwyższonej temperaturze.
- **Sitodruk (screen printing)** – wykorzystuje szablon i siatkę do nanoszenia pasty zawierającej materiał termoelektryczny (Rysunek 19e). Umożliwia szybkie i ekonomiczne wytwarzanie urządzeń na dużych powierzchniach. Metodę tę zastosowali m.in. Campos-Arias L. i in. ⁹⁸ do przygotowania elektrod PEDOT:PSS nanoszonych na elastyczne podłoża, przeznaczonych do amperometrycznego wykrywania nadtlenu wodoru.
- **Powlekanie natryskowe (spray coating)** – polega na rozpylaniu roztworu polimeru na powierzchnię, w celu utworzenia cienkiej warstwy (Rysunek 19d). Przykładowo, Selvakumar N. i in. ⁹⁹ nanosili metodą natrysku roztwór PEDOT:PSS korzystając z automatycznego systemu Holmarc HOTH-04 w zamkniętej komorze na podłoża ze stali nierdzewnej, uzyskując warstwy o grubości 0,1 – 6,5 μm.
- **Filtracja próżniowa (vacuum filtration)** – technika ta polega na przepuszczaniu roztworu lub zawiesiny przez membranę filtracyjną pod wpływem podciśnienia. Umożliwia tworzenie gęsto upakowanych, dobrze zorientowanych filii (Rysunek 19b). Po odparowaniu rozpuszczalnika powstaje samonośna folia, która może być przeniesiona na inne podłoże. Metoda ta jest szczególnie przydatna w przypadku wytwarzania cienkich, elastycznych membran termoelektrycznych ¹⁰⁰.



Rysunek 19. Metody otrzymywania polimerowych materiałów termoelektrycznych: powlekanie obrotowe (*spin coating*) (a), filtracja próżniowa (b), nanoszenie kroplowe (*drop casting*) (c) powlekanie natryskowe (*spray coating*) (d), sitodruk (*screen printing*) (e). Źródło: rysunek własny.

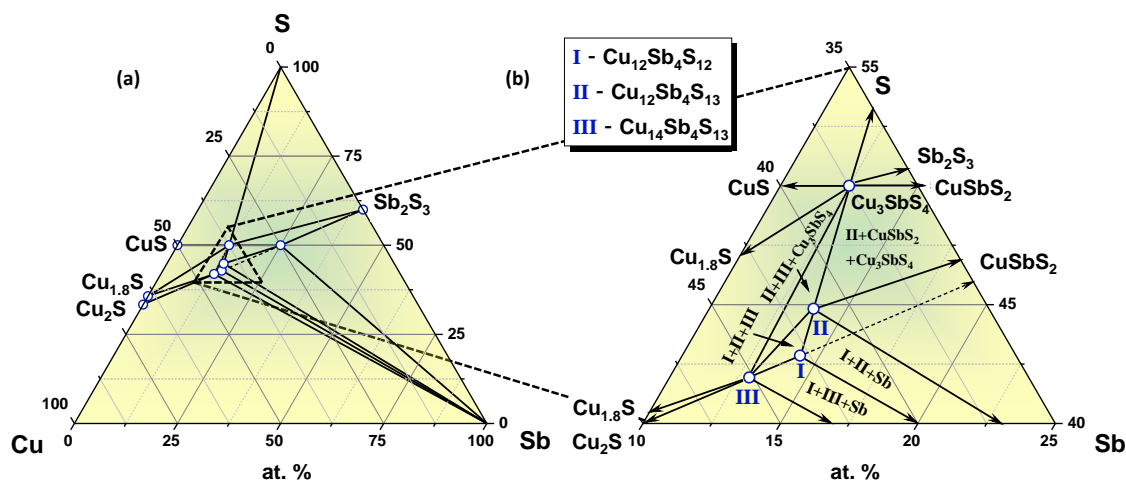
4. Tetraedryt (TH) – $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

Materiały termoelektryczne na bazie siarczków metali, w przeciwieństwie do tellurków, charakteryzują się większą dostępnością pierwiastków, niższą toksycznością oraz relatywnie niskim kosztem wytwarzania, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami do praktycznych zastosowań¹⁰¹. Dodatkową zaletą materiałów siarczkowych jest zazwyczaj niskie sieciowe przewodnictwo cieplne (κ_L). W ostatnich latach opisano kilka wysokowydajnych polisiarczków typu *p*, osiągających wartości współczynnika $ZT > 1,0$ w umiarkowanych temperaturach. Do najbardziej obiecujących nowych materiałów termoelektrycznych z grupy siarczków należą m.in. tetraedryty^{102,103}, koluzyty¹⁰⁴ oraz chalkopiryty^{105,106}. Szczególnie korzystne właściwości termoelektryczne tetraedrytów stanowiły przesłankę do ich wyboru jako dodatku nieorganicznego do przygotowania kompozytów w niniejszej rozprawie. Zasadność tego wyboru została dodatkowo potwierdzona w badaniach wstępnych, które zostaną omówione w dalszej części pracy.

4.1 Charakterystyka struktury i składu chemicznego

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ jest przedstawicielem obszernej rodziny naturalnych minerałów siarczkowych, określanych wspólną nazwą „tetraedryty”. Tetraedryty krystalizują w układzie regularnym, w grupie przestrzennej *I-43m*. Ich struktura jest pochodną sieci sfalerytu i może być opisana jako siarczkowy szkielet typu sodalitu, stanowiący „zapadniętą” strukturę złożoną

z narożnikowo połączonych tetraedrów tworzących klatkową sieć krystaliczną¹⁰⁷. Ogólny wzór chemiczny tej grupy można zapisać jako $A_6(B_4,C_2)D_4Y_{12}Z$ ($A = Cu^+, Ag^+, \square$; $B = Cu^+, Ag^+$; $C = Zn^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cu^+, Fe^{3+}$; $D = Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Te^{4+}$; $Y = S^{2-}, Se^{2-}$; $Z = S^{2-}, Se^{2-}, \square$)¹⁰⁷. Zgodnie z diagramem fazowym Cu-Sb-S (Rysunek 20), materiały wykazujące strukturę tetraedrytu można otrzymać w zakresie składów od $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ do $Cu_{14}Sb_4S_{13}$. Ostateczny skład chemiczny otrzymanych faz tetraedrytowych zależy od warunków temperaturowych procesu syntezy¹⁰⁸. Zmienność składu tetraedrytów na bazie Cu była badana przez mineralogów i geologów na długo przed tym, zanim zaczęto analizować ich potencjał w zastosowaniach termoelektrycznych^{109,110}. W procesie wytwarzania tetraedrytów często obserwuje się powstawanie faz domieszkowych, do których najczęściej należą: famatynit (Cu_3SbS_4), skinneryt (Cu_3SbS_3), chalkostybit ($CuSbS_2$), siarczek miedzi ($Cu_{2-x}S$) lub pierwiastkowy Sb, co jest zgodne z przewidywaniami wynikającymi z diagramu fazowego układu Cu-Sb-S. Choć niektórzy badacze sugerowali, że regularny Cu_3SbS_3 ($Cu_{12}Sb_4S_{12}$) jest pochodną tetraedrytu z niedoborem siarki, wyniki Du B. i in.¹¹¹ jednoznacznie wykazały, że stanowi on odrębną fazę.



Rysunek 20. Diagram fazowy Cu-Sb-S w temperaturze 300 K (a), powiększenie obszaru występowania faz tetraedrytowych (b). Źródło¹¹².

W temperaturze pokojowej mogą występować dwie odmiany tetraedrytu:

- tetraedryt ubogi w Cu o składzie zbliżonym do $Cu_{12}Sb_4S_{13}$,
- tetraedryt bogaty w Cu, zbliżony do $Cu_{14}Sb_4S_{13}$.

Chociaż rzeczywiste składy mogą się nieznacznie różnić, w niniejszej pracy stosowane są te nazwy dla większej przejrzystości.

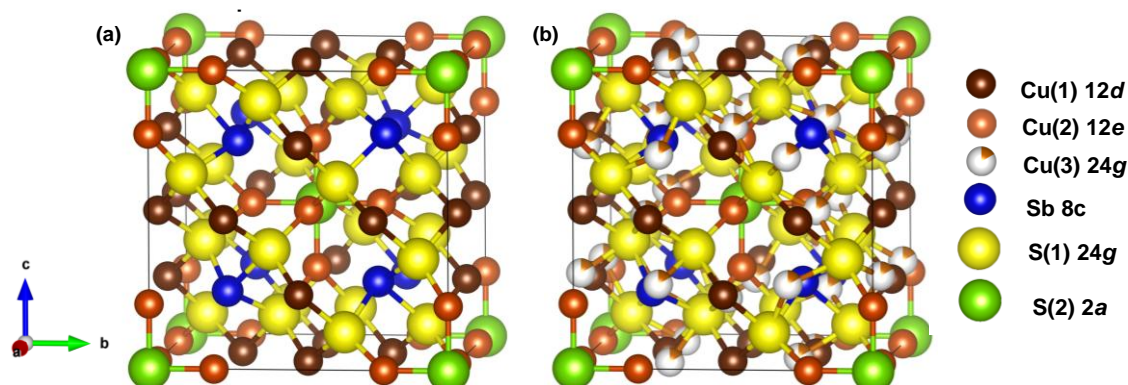
Jednym z charakterystycznych zjawisk obserwowanych w tetraedrytach jest „*exsolution*” – proces rozdziału faz o cechach rozpadu spinodalnego¹¹³. Zjawisko to było wielokrotnie obserwowane w naturalnych minerałach i wiąże się ze współistnieniem odmian

faz o zbliżonym składzie stechiometrycznym. W odróżnieniu od typowych przypadków rozdziału faz, które można łatwo zidentyfikować metodą SEM, w tym przypadku różnice w składzie chemicznym pomiędzy fazami są niewielkie, przy jednocześnie istotnym udziale objętościowym obu faz¹¹³. Vaquerio i in.¹¹⁴ zaobserwowali, że w tetraedrytach $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0 < x \leq 2,0$) w temperaturze pokojowej w rzeczywistości współistnieją dwie odmiany tetraedrytów: bogaty w Cu oraz ubogi w Cu. Materiały te ulegały odwracalnemu procesowi przejścia dwóch odmian w jedną (roztwór stały $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) przy podwyższonej temperaturze. W przypadku związku $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ przemiana obu odmian w jedną nastąpiło podczas ogrzewania w temperaturze 493 K, natomiast ponowne pojawienie się dwóch faz zaobserwowano dopiero po ochłodzeniu do 373 K. Z kolei Tatsuka i Morimoto¹¹⁰ stwierdzili, że przechodzenie dwóch faz tetraedrytowych w jedną może zachodzić już w temperaturze 368 K.

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ krystalizuje w strukturze regularnej w grupie przestrzennej $I-43m$ i posiada dużą komórką elementarną złożoną z 58 atomów¹¹⁵ (Rysunek 21a). W tej strukturze wyróżnia się dwie szczególne pozycje Wyckoffa dla atomów Cu (12*d* i 12*e*), jedna pozycja dla atomu Sb (8*c*) oraz dwie pozycje obsadzone atomami S (24*g* i 2*a*)¹¹⁶. Atomy Cu(1), zajmujące pozycję 12*d*, są tetraedrycznie koordynowane przez cztery atomy siarki z pozycji 24*g*, natomiast atomy Cu(2), znajdujące się w pozycji 12*e*, posiadają trójkątne środowisko koordynacyjne, utworzone przez trzy atomy siarki^{115,117}. Każdy atom S z pozycji 24*g* jest tetraedrycznie związany z dwoma atomami Cu(1) (12*d*), jednym Cu(2) (12*e*) oraz jednym atomem Sb. Z kolei każdy atom Sb otoczony jest trzema atomami S(1) (24*g*) oraz posiada wolną parę elektronową¹¹⁸. Atomy Sb występują tu w koordynacji trójkątnej, w stanie Sb^{3+} , z wolnymi parami elektronowymi skierowanymi w stronę atomów Cu w pozycjach 12*e*. Układ ten tworzy trójkątne bipiramidy typu $\text{Sb}[\text{CuS}_3]\text{Sb}$, w których Cu pełni rolę tzw. „grzechotki” (ang. *rattler*) osadzonej w sztywnym szkielecie gospodarza¹¹⁹. Takie „klatkowe” jednostki, podobne do spotykanych w skutterudytach czy klatratkach, skutecznie rozpraszają fonony, ograniczając transport ciepła¹¹⁸. Złożona budowa sieci krystalicznej $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ przekłada się więc na naturalnie niskie przewodnictwo cieplne^{103,120,121}.

Mniej zbadany tetraedryt bogaty w miedź $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, zawiera 62 atomy na komórkę elementarną¹²². Podstawowa różnica między tetraedrytem ubogim w Cu, a bogatym w Cu polega na tym, że w $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ występuje dodatkowa pozycja Wyckoffa 24*g*, częściowo obsadzona przez dodatkowe atomy Cu(3) (Rysunek 21b). Wprowadzenie dwóch dodatkowych atomów miedzi w strukturze tetraedrytu $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ może pozwolić na regulację potencjału

chemicznego elektronów, co może prowadzić do zwiększenia wydajności termoelektrycznej^{112,114}.



Rysunek 21. Struktury tetraedrytów Cu₁₂Sb₄S₁₃ (a) i Cu₁₄Sb₄S₁₃ (b).

Stany walencyjne w strukturze tetraedrytu nie są jednoznacznie ustalone, a na przestrzeni lat w literaturze opisano kilka konkurencyjnych modeli. Klasyczny model jonowy¹¹⁵ zakłada obecność dwóch jonów Cu²⁺ w pozycjach 12d oraz dziesięciu jonów Cu⁺, co prowadzi do wzoru Cu⁺₁₀Cu²⁺₂Sb³⁺₄S²⁻₁₃. Alternatywny model oparty na liczeniu elektronów walencyjnych w strefach Brillouina (BZ)¹²³ dopuszcza stabilność tetraedrytów przy 204 - 208 elektronach na komórkę elementarną. Zgodnie z tą koncepcją wszystkie atomy miedzi przyjmują stan monowalentny (Cu⁺), pierwiastki domieszkowe, takie jak Zn, są dwuwartościowe (Zn²⁺), Sb jest trójwartościowy, a każdy atom siarki dostarcza sześć elektronów. Liczba elektronów determinuje wypełnienie stref Brillouina i charakter materiału, który może być półprzewodnikowy lub metaliczny¹¹⁸.

4.2 Właściwości termoelektryczne

Tetraedryt jest szczególnie pożądanym materiałem termoelektrycznym (TE), głównie ze względu na wyjątkowo niską składową sieciową przewodność cieplną (< 1 W·m⁻¹·K⁻¹). Od czasu, gdy Suekuni i in.¹²⁴ po raz pierwszy zbadali właściwości termoelektryczne minerału Cu₁₂Sb₄S₁₃ w 2012 roku, materiał ten wytwarzano syntetycznie z wykorzystaniem różnych technik. Wang i in.¹²⁵ zsyntetyzowali Cu₁₂Sb₄S₁₃ metodą topienia, a następnie wyżarzania, uzyskując główną fazę Cu₁₂Sb₄S₁₃ z dwiema fazami zanieczyszczeń: Cu₃SbS₄ i CuSbS₂. Dla próbek wyżarzanych w temperaturze 723 K przez dobę odnotowano maksymalną wartość ZT równą 0,52 przy 600 K. Sun i in.¹¹⁹ przygotowali tetraedryt Cu₁₂Sb₄S_{12,7} metodą mechanicznego stopowania (MA), a następnie spiekania PECS (spiekanie wspomagane prądem) osiągając maksymalne ZT równe 0,65 przy 723 K. Z kolei Kim i in.¹²⁶ połączyli

metodę MA z prasowaniem na gorąco (HP), aby otrzymać $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ z obecnością fazy Cu_3SbS_4 i znacząco poprawionym ZT równym 0,87 przy 723 K.

W 2013 roku Lu i in.¹²⁷ obliczyli strukturę elektronową oraz gęstość stanów elektronowych (EDOS) tetraedrytu metodą DFT. Od tego czasu wiele innych grup badawczych przeprowadziło podobne obliczenia^{121,128–130}. Bouyrie i in.¹³⁰ wykazali, że głównymi cechami struktury pasmowej tetraedrytu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ są skośna przerwa energetyczna o wartości około 1,4eV oraz położenie poziomu Fermiego wewnątrz pasm walencyjnych, co potwierdza *p*-typowy charakter przewodzenia tego związku. Ramasamy i in.¹²⁹ określili natomiast wartość prostej przerwy energetycznej $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ na 1,6eV. Z kolei Zhu i in.¹²¹ stwierdzili, że $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ jest półprzewodnikiem o skośnej przerwie energetycznej 1,13eV.

Wysoka tolerancja struktury krystalicznej tetraedrytu na zmiany składu umożliwiła prowadzenie intensywnych badań nad jego modyfikacjami poprzez podstawienia i domieszkowanie różnymi pierwiastkami. W szczególności szeroka gama metali przejściowych może zastępować atomy Cu w strukturze, co potwierdzono zarówno w naturalnych minerałach tetraedrytowych¹³¹, jak i w materiałach syntetycznych. Od czasu pierwszych badań TE nad domieszkowaniem tetraedrytów opublikowano wiele prac dotyczących podstawień metalami przejściowymi szeregu 3d, takimi jak Mn^{132,133}, Fe¹³⁴, Co¹³⁵, Ni¹³⁶, Zn¹³⁷, Al¹³⁸, Gd¹²¹, Mg¹³⁹. W wyniku tych modyfikacji uzyskano m.in.: $ZT = 0,7$ dla $\text{Cu}_{10,5}\text{Ni}_{1,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w 665 K¹⁴⁰, $ZT = 1,13$ dla $\text{Cu}_{11}\text{MnSb}_4\text{S}_{13}$ w 575 K¹⁴¹, 0,98 dla $\text{Cu}_{11,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w 673 K¹³⁵, czy $ZT = 0,94$ dla $\text{Cu}_{11,7}\text{Gd}_{0,3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w 749 K¹²¹. Lu i in.¹⁴² zastosowali również podstawienia dwupierwiastkowe (Ni i Zn), osiągając $ZT \approx 1,03$ dla $\text{Cu}_{10,5}\text{NiZn}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ przy 723 K. Poza metalami przejściowymi 3d, w miejsce Cu wprowadzano także pierwiastki takie jak Ge¹⁴³ czy Pb¹⁴⁴.

Badano również podstawienia atomów antymonu, które również prowadziły do wyraźnej poprawy właściwości termoelektrycznych. Przykładowo, zastąpienie Sb tellurem pozwoliło uzyskać $ZT = 0,8$ dla $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{3,2}\text{Te}_{0,8}\text{S}_{13}$ w 665 K¹³⁰, czy $ZT = 0,8$ dla $\text{Cu}_{11,18}\text{Co}_{0,82}\text{Sb}_{3,59}\text{Te}_{0,41}\text{S}_{13}$ w 673 K¹⁴⁵. Skutecznymi domieszkami w miejscu Sb okazały się również Se¹⁴⁶ czy Bi¹⁴⁷. Kolejnym kierunkiem modyfikacji było zastępowanie atomów S, m.in. selenem. Lu i in.¹⁴⁸ otrzymali $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}$ o ZT równym 0,84 w temperaturze 720 K. Z kolei w badaniach wielomiejscowego domieszkowania za pomocą Zn i Se uzyskano wartość $ZT = 0,86$ dla $\text{Cu}_{11}\text{ZnSb}_4\text{S}_{12,75}\text{Se}_{0,25}$ ¹⁴⁹ w temperaturze 673 K.

Interesującym obszarem badań są także tetraedryty bogate w miedź, których właściwości termoelektryczne po raz pierwszy opisali w 2017 roku Vaqueiro i in.¹¹⁴, przedstawiając wyniki badań dla związków $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0 < x \leq 2,0$). W temperaturze

pokojujowej wszystkie próbki o $x > 0$ zawierały dwie fazy tetraedrytu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). Autorzy przedstawili, że całkowite przewodnictwo cieplne zmniejsza się o 66%, z wartości $1,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla tetraedrytu ubogiego w Cu w temperaturze pokojowej do $0,44 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla tetraedrytu o nominalnym składzie $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Niskie przewodnictwo cieplne stechiometrycznych tetraedrytów jest często przypisywane drganiom atomów Cu(2) o trygonalnym, płaskim ułożeniu w strukturze. Jednakże obecność dwóch faz tetraedrytowych może stanowić dodatkowe źródło rozpraszania fononów, co tłumaczyłoby spadek sieciowego przewodnictwa cieplnego w porównaniu z fazą $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Dla tetraedrytu o nominalnym składzie $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ osiągnięto najwyższy parametr $ZT = 0,62$ w temperaturze 573 K. Z kolei Yan Y. i in.¹¹³ otrzymali związki $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0; 1,5$) oraz $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}$ ($x = 0,5; 1,0; 1,5$) metodą reakcji w stanie stałym, a następnie spiekania metodą PECS. Wyniki ujawniły, że naturalnie niskie przewodnictwo cieplne materiałów $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ można dodatkowo obniżyć do $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dzięki procesowi rozdziału faz „*exsolution*”. Autorzy powiązali ten proces z przewodnictwem cieplnym sieci krystalicznej, wskazując dwa możliwe mechanizmy tego zjawiska:

- rozdział faz pomiędzy fazą ubogą w Cu a fazą bogatą w Cu, prowadzący do intensywnego rozpraszania fononów na granicach faz,
- lokalną migrację lub drgania ruchliwych atomów Cu w fazach bogatych w Cu, w wysokiej temperaturze. Materiały te wykazują wysoką ruchliwość jonów miedzi, przypominającą zachowanie w cieczy. Jony te biorą udział w silnym rozpraszaniu zarówno fononów jak i elektronów – co prowadzi do obniżenia przewodnictwa cieplnego i elektrycznego.

Proces rozdziału faz „*exsolution*” w tetraedrytach $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ został uznany za skuteczną i niezawodną metodę redukcji przewodnictwa cieplnego sieci, mogącą znaleźć zastosowanie również w innych minerałach. Poprzez odpowiednie zrównoważenie transportu elektrycznego i cieplnego uzyskano maksymalną wartość ZT równą 1,1 w temperaturze 723 K dla domieszkowanego tetraedrytu $\text{Cu}_{13,5}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}$. Tą samą wartość parametru ZT równą 1,1 przy 723 K ci sami autorzy otrzymali w materiale zsyntetyzowanym konwencjonalną metodą reakcji w stanie stałym o składzie $\text{Cu}_{13,5}\text{Sb}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{S}_{13}$ ¹⁵⁰. Stwierdzono, że zastąpienie Sb przez Sn może skutecznie tłumić lokalną amplitudę drgań atomów Cu, która jest ich źródłem anharmoniczności. W rezultacie regulowana jest siła sprzężenia elektron–fonon, a przewodnictwo elektryczne i współczynnik Seebecka ulegają jednoczesnej poprawie.

Weller D. i in.¹¹⁸ zestawili na wykresie najwyższe wartości parametru ZT materiałów na bazie tetraedrytów uzyskane w latach 2012 - 2019 z 38 publikacji (Rysunek 22).

cienkich warstw tetradrytu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ na różnych podłożach z wykorzystaniem metody osadzania z fazy gazowej wspomaganej aerozolem (AACVD), przy użyciu kompleksów dietyloditiokarbaminianowych jako prekursorów. W temperaturze 460 K najwyższa uzyskana wartość ZT dla otrzymanych cienkich warstw wynosiła około 0,18.

W przeciwieństwie do metod konwencjonalnych, syntezy prowadzone w roztworze (*wet chemical synthesis*) są szczególnie interesujące ze względu na możliwość prowadzenia procesów w niższych temperaturach, przy krótszym czasie syntezy oraz możliwość otrzymania nanometrycznych rozmiarów ziaren. Jednakże większość metod prowadzonych w roztworze opisanych w literaturze okazuje się niepraktyczna z uwagi na niską ilość uzyskiwanego produktu¹⁵⁵, konieczność stosowania wtryskiwania siarki na gorąco oraz ryzyko zanieczyszczeń, takich jak obecność jonów chlorkowych¹⁵⁶. Pomimo tych wyzwań, Nakada i in.¹⁵⁷ opracowali obiecującą metodę syntezy mokrej w skali gramowej, wykorzystując octan miedzi (II) oraz octan antymonu (III) w 1-dodekanoliu (DDT). Mieszaninę ogrzano do 533 K i utrzymywano przez 1 h w atmosferze obojętnej, po czym cząstki oddzielano przez wielokrotne wirowanie i płukanie heksanem. Dodatek sproszkowanej siarki na początku procesu skutkowało otrzymaniem proszków o mniejszych rozmiarach. W wyniku tej syntezy otrzymano nanocząstki $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ o średniej wielkości około 70 nm i wartości ZT wynoszącej 0,52 w temperaturze 675 K. Podobne badania przeprowadzili Weller i in.¹⁵⁸, syntezując tetradryty zmodyfikowaną metodą polioliową w skali 2 g w tetraetylenoglikolu z udziałem octanów Sb^{3+} i Cu^{2+} i proszku siarki, redukując mieszaninę za pomocą NaBH_4 . Reakcję prowadzono w atmosferze azotu w 493 K przez 1 godzinę. W ten sposób otrzymano jednofazowy tetradryt $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ o wielkości cząstek w zakresie od 50 do 200 nm i maksymalnej wartości ZT wynoszącej 0,66 w temperaturze 723 K. Podobną metodę wykorzystali Daniel J. i in.¹⁵⁹ do syntezy niedomieszkowanych ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), domieszkowanych ($\text{Cu}_{11}\text{M}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{M} = \text{Zn, Fe, Ni, Mn}$ lub Co) oraz podwójnie domieszkowanych ($\text{Cu}_{11}\text{M}_{0,5}\text{N}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{M, N} = \text{Zn, Fe, Ni, Mn}$ lub Co) nanocząstek tetradrytu. Materiały (około 0,7g) otrzymano metodą polioliową w atmosferze azotu, wykorzystując $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz siarkę jako prekursory zdyspergowane w tetraetylenoglikolu. Po przepłukaniu roztworu azotem dodawano zawiesinę NaBH_4 , a mieszaninę ogrzewano do 220 °C i utrzymywano przez 1 h. Produkt oddzielono przez wirowanie, trzykrotnie płukano etanolem i suszono w próżni, otrzymując ciemnobrązowy proszek.

W niniejszej pracy zastosowano nowatorską metodę syntezy solwotermicznej wykorzystującej 1-(2-aminoetylo)piperazynę jako rozpuszczalnik do otrzymania nanocząstek tetradrytów^{102,112}, która zostanie opisana szerzej w późniejszych rozdziałach.

5. Kompozyty termoelektryczne

Kompozyt to materiał złożony z dwóch lub więcej składników o odmiennych właściwościach fizycznych lub chemicznych, połączonych w celu uzyskania nowego materiału o właściwościach różniących się od składników wyjściowych¹⁶⁰. W produkcji końcowym składniki pozostają oddzielone, ale łączą je wspólne granice. Takie połączenie może prowadzić do powstania jednych z najmocniejszych i najbardziej wszechstronnych materiałów opracowanych wspólnie.

W dziedzinie materiałów termoelektrycznych stosowanie materiałów kompozytowych jest powszechną strategią mającą na celu poprawę wartości ZT . Na przykład, Ahmad i in.¹⁶¹ wykazali, że dodatek 1,5% obj. grafenu do Bi_2Te_3 prowadzi do ponad dwukrotnego wzrostu współczynnika mocy PF w porównaniu do czystego Bi_2Te_3 . Podobnie, Nan B. i in.¹⁶² przygotowali kompozyty $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Bi}_2\text{S}_3$, gdzie obecność 1% wagowy Bi_2S_3 pozwoliła na osiągnięcie maksymalnej wartości ZT wynoszącej 0,96 w 370 K, przy jednoczesnym obniżeniu przewodnictwa cieplnego i bez wyraźnego spadku przewodnictwa elektrycznego. Po odkryciu polimerów przewodzących rozwój materiałów termoelektrycznych opartych na kompozytach nabrał nowego, obiecującego kierunku.

5.1 Kompozyty polimerowe z nanorurkami węglowymi

Nanorurki węglowe (CNT) są jednym z najczęściej stosowanych dodatków do termoelektrycznych kompozytów polimerowych^{163,164}. W Tabeli 2 zestawiono przykładowe kompozyty nanorurek węglowych z przewodzącymi polimerami i otrzymywane dla nich właściwości termoelektryczne. Nanorurki można opisać jako arkusze grafenu zwinięte w cylindryczne struktury. Długość CNT wynosi zazwyczaj kilka mikrometrów, a ich średnica wynosi około 100 nm¹⁶⁵. Nanorurki węglowe są uznawane za pochodną zarówno włókien węglowych, jak i fulerenów, z cząsteczkami składającymi się z 60 atomów węgla, ułożonych w specyficzne, zamknięte struktury¹⁶⁶. Nanorurki węglowe (CNT) dzieli się na dwa główne typy w zależności od liczby warstw grafenu. Nanorurki jednościenne (SWCNT) składają się z pojedynczej warstwy grafenu o średnicy od 0,4 do 2 nm i zazwyczaj tworzą heksagonalnie upakowane wiązki. Natomiast nanorurki wielościenne (MWCNT) zbudowane są z kilku do

kilkudziesięciu współosiowych warstw grafenowych, przy czym ich średnica zewnętrzna wynosi od kilku do kilkudziesięciu nanometrów ¹⁶⁷.

Nanorurki węglowe charakteryzują się wysokim przewodnictwem elektrycznym ze względu na ich unikalną strukturę cylindryczną, która zapewnia wysoką gęstość stanów elektronowych i wytrzymałość mechaniczną. Jednak problemem jest ich wysokie przewodnictwo cieplne. W celu zredukowania przewodnictwa cieplnego CNT, badacze poszukują możliwości tworzenia kompozytów CNT z innymi materiałami o niższym przewodnictwie cieplnym. Jednym z obiecujących materiałów do tworzenia kompozytów jest właśnie PEDOT:PSS ¹⁶⁸⁻¹⁷¹. Pierwsze badanie właściwości termoelektrycznych kompozytów PEDOT:PSS/CNT zostało przeprowadzone przez Kim i in. ¹⁷⁰. Otrzymane kompozyty osiągnęły przewodnictwo elektryczne na poziomie $400 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ przy 35% wag. SWCNT, a współczynnik Seebecka pozostawał stosunkowo stały wraz ze wzrostem zawartości nanorurek. Wyniki te zapoczątkowały liczne prace nad kompozytami PEDOT:PSS/CNT, w których stosowano różnorodne metody syntezy i modyfikacji. Przykładowo, Du Y i in. ¹⁷¹ wytworzyli elastyczne folie kompozytowe PEDOT:PSS/SWCNT metodą filtracji na membranie nylonowej i zbadali wpływ obróbki DMSO na ich właściwości termoelektryczne. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości SWCNT wzrastało zarówno przewodnictwo elektryczne, jak i współczynnik Seebecka. Obróbka DMSO dodatkowo poprawiała parametry termoelektryczne: współczynnik Seebecka ulegał niewielkiemu obniżeniu, lecz przewodnictwo elektryczne wzrastało z $231,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do $745,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (300 K). W rezultacie maksymalny współczynnik mocy osiągnął wartość $108,7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze 340 K dla folii zawierającej 80% wag. SWCNT. Z kolei Fan W. i in. ¹⁷² opracowali ciekawą metodę wytwarzania kompozytów PEDOT z nanorurkami SWCNT domieszkowanymi kwasowo (a-SWCNT). Polimeryzację PEDOT w obecności anionów PF_6^- przeprowadzono w układzie trójfazowym metodą elektropolimeryzacji międzyfazowej, wykorzystując mieszaninę kwasu siarkowego i azotowego. Następnie, w wyniku filtracji próżniowej przez membranę nylonową, otrzymano elastyczne folie kompozytowe zachowujące pełną giętkość. Dla kompozytów o zawartości 80% wag. a-SWCNT współczynnik mocy wyniósł $350 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze pokojowej.

Istnieją również badania dotyczące kompozytów PEDOT:PSS/MWCNT ^{173,174}, ale ich wydajność termoelektryczna jest zazwyczaj niższa w porównaniu do kompozytów z SWCNT. Wynika to z większej średnicy MWCNT, co ogranicza ich kontakt z matrycą polimerową, większej liczby defektów strukturalnych w MWCNT, które tworzą centra rozpraszania ładunków elektrycznych, oraz mniejszej przerwy energetycznej i mniej efektywnego kontaktu

na złączach, co może ograniczać współczynnik Seebecka i przewodnictwo elektryczne ⁵⁷. Mimo lepszych właściwości transportowych, synteza SWCNT jest bardziej kosztowna i wymaga zastosowania katalizatora, podczas gdy produkcja MWCNT może odbyć się bez jego użycia ¹⁷⁵.

Tabela 2. Właściwości przykładowych kompozytów TE polimerów przewodzących z nanorurkami węglowymi.

Material	Forma materiału	Metoda przygotowania	σ [S·cm ⁻¹]	S [μ V·K ⁻¹]	κ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	PF [μ W·m ⁻¹ ·K ²]	ZT
PANI/ SWCNT (64%) ¹⁷⁶	Warstwy na szkle	Nanoszenie kroplowe na szkle	769	65	0,43	176	0,1
PANI/ SWCNT (60%) ¹⁷⁷	Wolnostojące filmy	Nanoszenie kroplowe na szkle	~4000	~13	-	56	
PPy/ MWCNT (20%) ¹⁷³	Proszek prasowany na zimno w pastylki	polimeryzacja <i>in-situ</i>	~35	~25	-	~2	-
P3HT/ MWCNT (5%) ¹⁷⁸	Warstwy na szkle	Nanoszenie kroplowe na szkle	589	29	-	49	-
PANI/ grafen- PEDOT:PSS / PANI/ DWNT- PEDOT:PSS ¹⁷⁹	4-warstwowe kompozyty na podłożach	warstwowe osadzanie zanurzeniowe	1900	120	-	2710	-
PEDOT:PSS / SWCNT (10%) Obróbka końcowa H ₂ SO ₄ ¹⁸⁰	Wolnostojące filmy	Filtracja próżniowa	2667,6	13,1	-	45,7	-
PEDOT:PSS / SWCNT (74%) Obróbka końcowa DMSO ¹⁸¹	Filmy na podłożach	Nanoszenie rakłą	3800	28	0,68 (przyjęta z innego artykułu)	300	0,1 3
PEDOT:PSS / SWCNT obróbka cieczą jonową (90%) ¹⁰⁰	Warstwy na membranie nylonowej	Filtracja próżniowa	1602,6	33,4	-	182,7	-

5.2 Kompozyty termoelektryczne z PEDOT:PSS

Jednym z podejść mających na celu zwiększenie współczynnika ZT polimeru PEDOT:PSS jest wprowadzanie nanocząstek do jego matrycy, co pozwala wykorzystać efekt synergii pomiędzy właściwościami polimeru a nieorganicznych wypełniaczy. W ostatnich latach przebadano w tym kontekście szeroki zakres materiałów, takich jak nanorurki węglowe¹⁷⁰, grafen¹⁸², Bi_2Te_3 ¹⁸³, PbTe ¹⁸⁴, Te ¹⁸⁵, czy SnSe ¹⁸⁶ i wiele więcej.

CNT i grafen, dzięki zdolności do tworzenia przewodzących sieci w matrycy polimerowej, poprawiają przewodnictwo elektryczne kompozytu, utrzymując jednocześnie współczynnik Seebecka na stabilnym poziomie. Jak omówiono w poprzednim podrozdziale (Podrozdział 5.1), kompozyty PEDOT:PSS z SWCNT są szeroko badane, jednak zwykle wymagają dużych ilości dodatków, często przekraczających 35% wag., aby osiągnąć satysfakcjonujące właściwości. W przypadku grafenu pożądane efekty można uzyskać przy znacznie mniejszych ilościach. Przykładowo, Kim i in.¹⁸⁷ otrzymali kompozyty metodą powlekania obrotowego, a dodatek zaledwie 2% wag. grafenu spowodował aż 10-krotny wzrost wartości PF ($11,09 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) w porównaniu z czystym polimerem. Poprawa ta była efektem usprawnionego transportu nośników pomiędzy PEDOT:PSS a grafenem oraz wysokiej ruchliwości elektronów w grafenie. Z kolei Wu T. i in.¹⁸⁸ jako dodatek do PEDOT:PSS zastosowali kropki kwantowe grafenu rozpuszczone w wodzie z niewielkim dodatkiem N,N-dimetyloformamidu (DMF). Po godzinnej homogenizacji za pomocą ultradźwięków i wytworzeniu warstw metodą powlekania obrotowego, dodatek jedynie 0,1% wag. QGDs zwiększył sprzężenie π - π w strukturze PEDOT, pozwalając uzyskać $\sigma = 3027 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz $PF = 207,8 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze pokojowej.

Innym podejściem jest zastosowanie nanocząstek o wysokim współczynniku Seebecka, takich jak PbTe , Te czy SnSe , co umożliwia optymalizację PF poprzez efekt perkolacji, filtrowanie energii lub wyrównanie pasm, a także sprzyja kontrolowanemu rozpraszaniu fononów^{184,185}. W tej grupie interesujące wyniki uzyskano m.in. dla kompozytów z Bi_2Te_3 . Zhang i in.¹⁸⁹ jako pierwsi opisali kompozyty PEDOT:PSS/ Bi_2Te_3 , wytwarzane metodą „warstwa po warstwie”, polegającą na sekwencyjnym nakładaniu warstwy cząstek Bi_2Te_3 i warstwy PEDOT:PSS. Otrzymane materiały osiągnęły PF na poziomie $131 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. W kolejnych badaniach Wang i in.¹⁹⁰ zastosowali litografię do przygotowania elastycznych hybryd z regularnie rozmieszczonymi nanocząstkami Bi_2Te_3 w matrycy PEDOT:PSS. Przy optymalnej zawartości Bi_2Te_3 wynoszącej 31% objętościowych uzyskano wyjątkowo wysoki $PF \approx 1350 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ oraz $ZT = 0,58$ w temperaturze pokojowej.

Interesujące badania przeprowadzili Meng i in.¹⁹¹ otrzymując nanokompozyty typu *n* PEDOT:PSS/Ag₂Te metodą chemiczną w roztworze (*wet chemical method*). Elastyczne folie formowano metodą filtracji próżniowej na membranie PES, po czym prasowano mechanicznie. Kompozyt charakteryzował się $PF = 221,7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze 373 K, co przypisano efektowi synergicznemu pomiędzy Ag₂Te a PEDOT:PSS. Li i in.¹⁹² z kolei wytworzyli nanodruły Te (Te NWs) pokryte warstwą PEDOT:PSS o grubości 2 – 3 nm (PC-Te NWs) metodą hydrotermalną *in situ*. Następnie, wykorzystując przedzenie na mokro i obróbkę H₂SO₄ oraz EG, otrzymali kompozytowe włókna PEDOT:PSS/PC-Te NWs. Przy zawartości 65% wag. PC-Te NWs przewodnictwo elektryczne σ włókien wzrosło z początkowej wartości 25,5 do 137,8 S·cm⁻¹ po obróbce w EG, natomiast po obróbce w H₂SO₄ osiągnęło 262,8 S·cm⁻¹. Dla tego kompozytu najwyższe wartości S uzyskano po sekwencyjnej obróbce w H₂SO₄, a następnie w EG, gdzie S wyniosło 121,2 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, a PF osiągnął wartość 385,4 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

Ciekawą strategią jest również łączenie w jednej matrycy więcej niż jednego typu wypełniacza, co jednak wymaga zapewnienia odpowiedniej kompatybilności i połączeń pomiędzy składnikami. Przykładowo Rathi i in.¹⁹³ wykazali znaczną poprawę właściwości termoelektrycznych PEDOT:PSS poprzez opracowanie trójskładnikowego kompozytu z Bi₂Te₃ i zredukowanym tlenkiem grafenu (rGO), otrzymanego metodą powlekania obotowego. Dodatek rGO zwiększał ruchliwość nośników ładunku dzięki tworzeniu wysoko przewodzącej sieci, natomiast Bi₂Te₃ podnosił wartości współczynnika Seebecka ze względu na swoje doskonałe właściwości termoelektryczne. PEDOT:PSS pełnił rolę elastycznej, przewodzącej matrycy sprzyjającej rozpraszaniu fononów i obniżającej przewodnictwo cieplne. Najlepsze parametry uzyskano dla próbki PEDOT:PSS zawierającej 0,4% wag. Bi₂Te₃ oraz 0,1% wag. rGO, otrzymując przewodnictwo elektryczne 1522,4 S·cm⁻¹, współczynnik Seebecka 24,7 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ i współczynnik mocy 93,16 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze pokojowej. Z kolei Liu i in.¹⁹⁴ wprowadzili jednocześnie SWCNT i nanocząstki SnSe do PEDOT:PSS, uzyskując wolnostojące filmy metodą filtracji próżniowej na membranie nylonowej. Dla kompozytu zawierającego 60% wagowych SWCNT i 10% nanocząstek SnSe otrzymano PF równy 109,9 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze 380K. W Tabeli 3 dodatkowo zestawiono porównanie parametrów termoelektrycznych przykładowych kompozytów z PEDOT:PSS.

Tabela 3. Właściwości termoelektryczne i sposób wytwarzania przykładowych kompozytów PEDOT:PSS z dodatkami.

Kompozyt	Obróbka	Metoda wytwarzania	σ [S·cm ⁻¹]	S [μ V·K ⁻¹]	κ [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	PF [μ W·m ⁻¹ ·K ²]	ZT	T [K]
PEDOT:PSS/ Bi ₂ Te ₃ (31%) ¹⁹⁵	-	Polimeryzacja w fazie gazowej	490	165	0,7	1350	0,58	RT
PEDOT:PSS/ Bi ₂ Te ₃ (NWs) (20%) ⁹⁴	DMSO	Powlekanie obrotowe na szkła	1026	47	0,29 (przyjęta z innego artykułu)	223	0,2	RT
PEDOT:PSS/ Cu- Bi _{0,5} Sb _{1,5} Te ₃ (4%) ¹⁹⁰	DMSO i H ₂ SO ₄	Nanoszenie kropłowe	2520	38,9	-	312	-	RT
PEDOT:PSS/ Cu ₂ Se ¹⁹⁶	Prasowanie na zimno 20MPa	Filtracja próżniowa	1047	50,8	0,25 (nie mierzone, przyjęte)	270,3	0,3	RT
PEDOT:PSS/ Bi ₂ Te ₃ (4,1%) ¹⁹⁷	DMSO	Nanoszenie kropłowe	1295	16	0,2 (nie mierzone, przyjęte)	32,2	0,05	RT
PEDOT:PSS/ PF-Te (70%) ¹⁹⁸	-	Filtracja próżniowa	700	28	0,15	51	0,08	RT
PEDOT:PSS włókna/ Te NWs (50%) ¹⁹⁹	-	Przędzenie na mokro włókien	250,8	55,7	-	78,1	-	RT
PC-Te/ PEDOT:PSS (90%) ²⁰⁰	H ₂ SO ₄	Nanoszenie kropłowe	204,6	83,27	-	141,9	-	RT

Jak przedstawiono w niniejszym podrozdziale, naukowcy opracowali szeroką gamę kompozytów z udziałem PEDOT:PSS, obejmującą zarówno układy dwuskładnikowe, jak i trójskładnikowe, a także wykorzystując różnorodne metody obróbki wstępnej i końcowej. Różnorodność zastosowanych strategii świadczy o ogromnym zainteresowaniu tym polimerem przewodzącym oraz o jego znaczącym potencjale w dziedzinie materiałów termoelektrycznych. W szczególności materiały na bazie węgla, takie jak nanorurki węglowe (CNT) czy grafen, są szeroko stosowane ze względu na wysokie przewodność elektryczną oraz dobre właściwości mechaniczne. Dodatek tych wypełniaczy umożliwia tworzenie bardziej efektywnej sieci przewodzącej, co przekłada się na poprawę σ . Warto jednak zaznaczyć, że materiały węglowe, zwłaszcza SWCNT są kosztowne, a ich efektywność często wymaga wysokiego stężenia w kompozycie. Z kolei wypełniacze nieorganiczne, takie jak tellur, bizmut czy selen, oferują z reguły wysokie wartości współczynnika Seebecka, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie korzystnych wartości współczynnika mocy. Niestety, wiele z tych materiałów charakteryzuje

się toksycznością, wysokim kosztem oraz skomplikowanymi, nierzadko niebezpiecznymi metodami syntezy.

Pomimo dotychczasowych osiągnięć, wciąż istnieje potrzeba opracowania nowych, nietoksycznych, tanich i łatwych w przetwarzaniu materiałów, które jednocześnie zapewnią wysoką wydajność konwersji energii cieplnej na elektryczną. Dodatkowo, mechanizmy fizykochemiczne odpowiedzialne za poprawę parametrów termoelektrycznych w kompozytach PEDOT:PSS nie są jeszcze w pełni poznane i wymagają pogłębionych badań zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych.

III. Teza i cele pracy

Jak omówiono w poprzednim rozdziale, przewodzące polimery od kilkunastu lat stanowią przedmiot intensywnych badań jako potencjalne materiały termoelektryczne. Ich elastyczność, łatwość przetwarzania oraz niskie przewodnictwo cieplne otwierają nowe możliwości projektowania lekkich i elastycznych generatorów termoelektrycznych, znajdujących zastosowanie m.in. w elektronice, medycynie oraz systemach odzysku ciepła.

Szczególne zainteresowanie budzi polimer PEDOT:PSS, wyróżniający się wysokim przewodnictwem elektrycznym po odpowiednim domieszkowaniu, stabilnością chemiczną i możliwością przetwarzania w roztworze wodnym. Liczne badania koncentrują się na poprawie jego właściwości termoelektrycznych, jednak zwiększenie współczynnika Seebecka w tym materiale wciąż stanowi wyzwanie. Zazwyczaj wzrost wartości współczynnika Seebecka wiąże się z obniżeniem przewodnictwa elektrycznego, dlatego istotne jest opracowanie metod pozwalających na optymalne zrównoważenie tych parametrów. Kluczową rolę odgrywa w tym kontekście precyzyjna kontrola morfologii, domieszkowania oraz procesów obróbki polimeru. Wysokie przewodnictwo elektryczne uzyskiwane w wyniku intensywnego domieszkowania często odbywa się jednak kosztem wytrzymałości mechanicznej materiału, co stanowi istotne ograniczenie w zastosowaniach elastycznych. Dodatkowo wiele stosowanych procedur obróbki, zwłaszcza z wykorzystaniem silnych kwasów, takich jak H_2SO_4 , negatywnie wpływa na środowisko i ogranicza skalowalność procesów.

Kompozyty na bazie PEDOT:PSS oferują duży potencjał w zakresie poprawy właściwości termoelektrycznych, w tym zwiększenia współczynnika Seebecka, lecz nadal wymagają badań nad powtarzalnością wyników oraz wpływem rodzaju i zawartości fazy nieorganicznej na właściwości termoelektryczne. Wiele stosowanych dodatków nieorganicznych jest kosztownych, toksycznych lub słabo przebadanych, a ponadto często

otrzymuje się je skomplikowanymi i energochłonnymi metodami syntezy, co ogranicza ich szersze zastosowanie w praktyce. Wciąż istnieje zatem potrzeba opracowania kompozytów z udziałem bezpiecznych, nietoksycznych i łatwych w otrzymywaniu materiałów nieorganicznych, które jednocześnie wykazywałyby korzystne właściwości termoelektryczne. Z tego względu w badaniach wstępnych przeprowadzono selekcję kilku potencjalnych wypełniaczy, oceniając ich właściwości termoelektryczne z uwzględnieniem rozmiaru cząstek. Szczególnie interesujące okazały się tetradryty ($\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) - materiały o łatwo dostajanych właściwościach termoelektrycznych, przyjazne dla środowiska i stosunkowo tanie. Ich połączenie z PEDOT:PSS nie było dotąd badane, co stwarza szansę na opracowanie nowego kompozytu o korzystnych właściwościach termoelektrycznych, odpowiedniego do zastosowań w elastycznych generatorach odzysku ciepła.

Celem pracy jest opracowanie i kompleksowa charakterystyka nowego kompozytu termoelektrycznego PEDOT:PSS/ $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, zawierającego nanoproszki tetradrytów otrzymanych metodą syntezy solwotermalnej, oraz ocena jego potencjału jako materiału o podwyższonych właściwościach termoelektrycznych przeznaczonego w szczególności do zastosowań biomedycznych.

W ramach celu pracy postawiono następującą tezę:

Precyzyjna optymalizacja składu i sposobu wytwarzania kompozytu PEDOT:PSS/ $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, obejmująca kontrolę mikrostruktury, modyfikację właściwości polimeru, umożliwiająca uzyskanie materiału o zwiększonych właściwościach termoelektrycznych, pozwalającego na konstrukcję funkcjonalnego, elastycznego generatora termoelektrycznego.

Opracowanie kompozytu wymaga rozwiązania następujących problemów i celów badawczych:

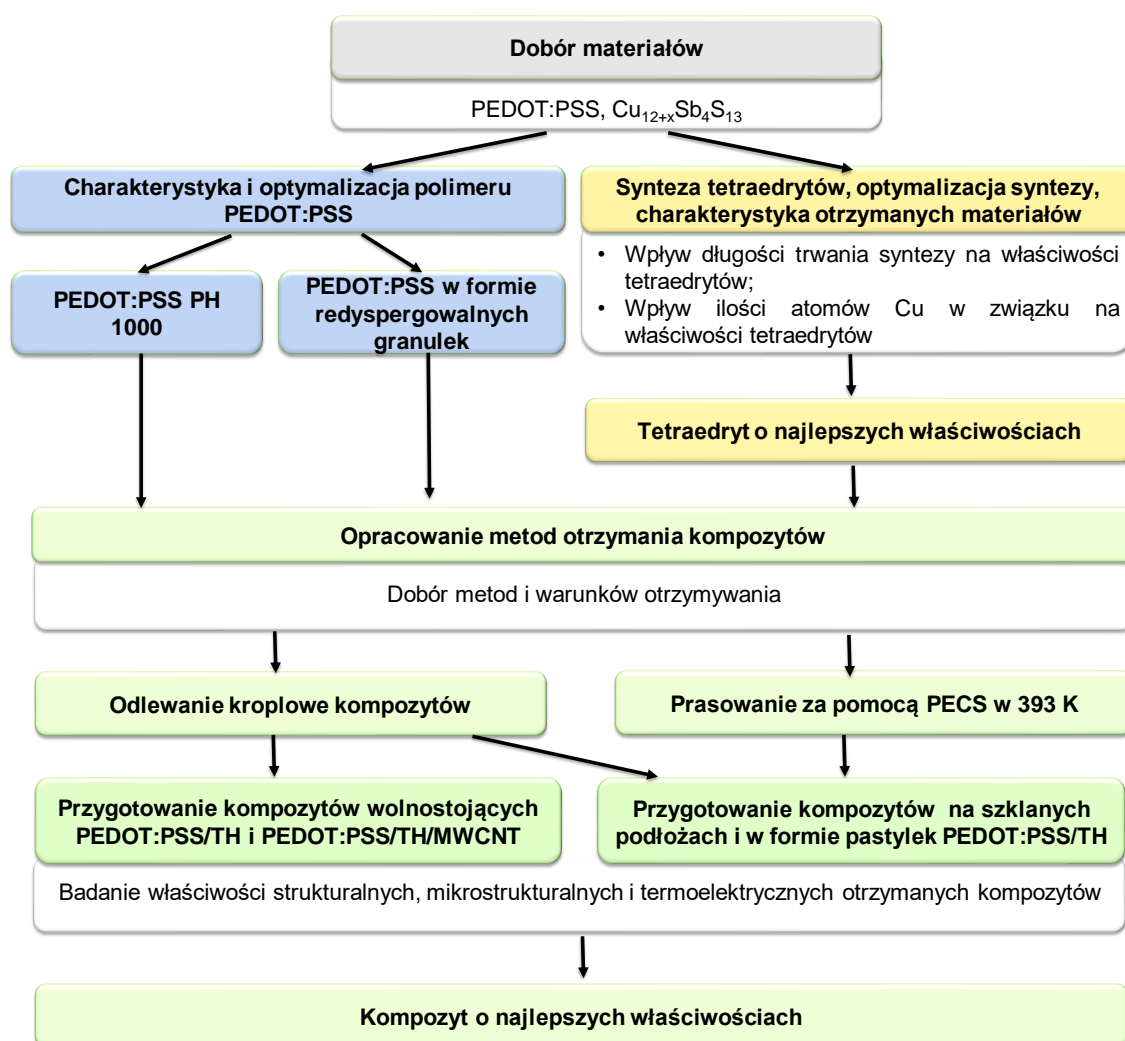
1. **Dostrojenie właściwości PEDOT:PSS** – zastosowanie odpowiednich procedur modyfikacyjnych (wstępnych i końcowych), umożliwiających maksymalizację współczynnika mocy czystego polimeru przy zachowaniu jego elastyczności oraz korzystnych właściwości mechanicznych.
2. **Optymalizacja procedury syntezy nanometrycznego $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$** – uzyskanie nanometrycznego materiału o możliwie najwyższych właściwościach termoelektrycznych, wysokiej czystości fazowej oraz kontrolowanym składzie chemicznym.

3. **Opracowanie metod wytwarzania kompozytów PEDOT:PSS/Cu_{12+x}Sb₄S₁₃** – opracowanie strategii otrzymywania kompozytów o różnych konfiguracjach i formach (cienkie warstwy, pastylki, wolnostojące filmy), z uwzględnieniem wpływu technik formowania (nanoszenie kroplowe, prasowanie PECS), rodzaju użytego polimeru oraz surfaktantów, w celu uzyskania jednorodnej dyspersji nanocząstek przy zachowaniu elastyczności i integralności mechanicznej.
4. **Kompleksowa charakterystyka właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i termoelektrycznych kompozytów** – przeprowadzenie kompleksowych badań strukturalnych, mikrostrukturalnych oraz termoelektrycznych obu zastosowanych komponentów oraz kompozytów, w celu zrozumienia zależności pomiędzy ich budową, a właściwościami TE.
5. **Optymalizacja składu kompozytu względem współczynnika *PF*** – określenie zależności między udziałem tetraedrytu w kompozycie a wartością współczynnika mocy, w celu wyznaczenia składu zapewniającego maksymalną wartość parametru *PF*.
6. **Zbadanie wpływu dodatku MWCNT** – ocena wpływu dodatku wielościennych nanorurek węglowych na właściwości termoelektryczne kompozytów PEDOT:PSS/TH poprzez opracowanie kompozytów trójskładnikowych oraz wyznaczenie optymalnego udziału wagowego MWCNT w celu uzyskania najwyższego współczynnika mocy kompozytu.
7. **Walidacja aplikacyjna** – budowa demonstratora elastycznego generatora termoelektrycznego na bazie najlepszego opracowanego kompozytu, w celu oceny jego przydatności w elastycznych urządzeniach termoelektrycznych.

IV. Badania własne

Badania zostały przeprowadzone według planu przedstawionego na Rysunku 23. Na początkowym etapie skupiono się na analizie i doborze odpowiednich materiałów do przygotowania kompozytów. Przeprowadzone badania wstępne pomogły w wyborze nanocząstek $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TH) jako dodatku nieorganicznego do polimeru PEDOT:PSS. Tak jak przedstawiono na Rysunku 23, niniejsza praca została podzielona na 3 główne części. Pierwsza z nich dotyczy optymalizacji polimeru PEDOT:PSS. Ze względu na dostępność wielu wariantów komercyjnego PEDOT:PSS, przeprowadzono analizę w celu wyboru najodpowiedniejszego polimeru, a następnie zoptymalizowano jego właściwości, co zostało wykonane przez autorkę pracy. Drugą część pracy stanowi rozdział poświęcony syntezie oraz analizie właściwości nanocząstek TH. Obliczenia struktury elektronowej metodą KKR-CPA przeprowadził prof. Janusz Tobała z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej. Materiały zostały otrzymane na drodze syntezy solwotermalnej z wykorzystaniem 1-(2-aminoetylo)piperazyny jako rozpuszczalnika, a metoda ta została opracowana przez członków zespołu autorki, którzy posiadają na nią patent ²⁰¹. Wszystkie syntezy, jak również optymalizację metody, przeprowadziła autorka pracy. Badano wpływ czasu trwania syntezy oraz wpływ zawartości atomów Cu w materiałach na właściwości mikrostrukturalne, strukturalne i termoelektryczne otrzymanych tetraedrytów. Zsyntezowane nanoproszki tetraedrytowe, zostały wykorzystane do przygotowania kompozytów z polimerem PEDOT:PSS, co stanowi ostatnią część pracy. Najpierw wykonano kompozyty z PEDOT:PSS w formie redyspergowalnych granulek. Dobór tego polimeru umożliwił opracowanie dwóch metod otrzymywania kompozytów: jako warstw na szkle oraz jako pastylek. Otrzymane kompozyty scharakteryzowano pod względem właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i termoelektrycznych. Wszystkie kompozyty zostały przygotowane przez autorkę pracy. Kolejne badania dotyczące kompozytów wykonano w Narodowym Instytucie Materiałoznawstwa w Tsukubie w Japonii (National Institute for Materials Science). W badaniach tych skupiono się na otrzymaniu kompozytów w formie elastycznych wolnostojących filmów. Otrzymane kompozyty scharakteryzowano pod względem właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i termoelektrycznych. Dodatkowo wykonano trójskładnikowe kompozyty zawierające tetraedryt i wielościennie nanorurki węglowe PEDOT:PSS/TH/MWCNT. Wszystkie kompozyty zostały przygotowane przez autorkę pracy. Otrzymane materiały scharakteryzowano pod względem właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych i termoelektrycznych.

Badania właściwości termoelektrycznych, obejmujące pomiary przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Seebecka, przewodnictwa cieplnego, przestrzennych rozkładów współczynnika Seebecka (*Scanning Thermoelectric Microscopy*, SThM) oraz pomiary efektu Halla, zostały przeprowadzone i zinterpretowane przez autorkę pracy. Ponadto autorka samodzielnie wykonała oraz zinterpretowała wyniki badań spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii Ramana oraz techniki dynamicznego rozpraszania światła (DLS) zostały wykonane przez specjalistów z udziałem autorki. Wszystkie analizy otrzymanych wyników jak i analizy XRD metodą Rietvelde zostały wykonane samodzielnie przez autorkę pracy. Badania z użyciem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS) zostały zrealizowane przez zewnętrzne jednostki badawcze, natomiast interpretacja otrzymanych wyników została przeprowadzona przez autorkę. Ponadto autorka samodzielnie wykonała prototyp elastycznego generatora termoelektrycznego.



Rysunek 23. Schemat przeprowadzonych badań.

1. Zastosowane materiały i metody ich przygotowania

Jak przedstawiono w poprzednich rozdziałach, do przygotowania kompozytów wybrano PEDOT:PSS oraz tetraedryty (TH) otrzymane w wyniku syntez przeprowadzonych w ramach badań. Kluczowe materiały zastosowane w pracy zostały zestawione w Tabeli 4 (dotyczące optymalizacji PEDOT:PSS oraz przygotowywania kompozytów) oraz w Tabeli 5 (dotyczące syntezy nanocząstek TH).

Tabela 4. Odczynniki wykorzystane do przygotowania kompozytów.

Material	Firma	Specyfikacja
PEDOT:PSS	Sigma-Aldrich	granulki redyspergowalne
PEDOT:PSS PH 1000	Osilla	wodna dyspersja 1,1% wag.
Dimetylosulfotlenek (DMSO)	Chempur,	cz.d. a, minimum 99,7%
Glikol etylenowy (EG)	Poch	cz.d. a
Nanorurki węglowe (MWCNT)	Sigma-Aldrich	zawartość węgla >90%, średnica × długość: 110–170 nm × 5–9 μm
Te	Thermo scientific	99,999%
Si	Sigma-Aldrich	99%
WC	Sigma-Aldrich	2 μm, ≥99%

Tabela 5. Odczynniki wykorzystane do syntezy tetraedrytów.

Material	Firma	Specyfikacja
1-(2-aminoetylo)piperazyna	Alpha Aesar	98%
Siarka	Alpha Aesar	99,999%
Miedź	Alpha Aesar	99,99%
Antymon	Alpha Aesar	99,99%

Przygotowanie próbek materiałów polimerowych do ich charakteryzacji

Przeprowadzono szczegółową charakterystykę dwóch komercyjnie dostępnych polimerów: PEDOT:PSS PH 1000 w postaci roztworu oraz PEDOT:PSS w postaci redyspergowalnych granulek. Drugi z badanych materiałów, występujący w formie stałej, został przygotowany poprzez rozpuszczenie go w wodzie (1% wagowy polimeru). Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 1 godzinę za pomocą mieszadła magnetycznego, a następnie przez 5 minut przy użyciu mieszadła wibracyjnego (Vortex). Badaniom poddano zarówno roztwór w stanie początkowym, jak i po domieszkowaniu DMSO. W celu domieszkowania do roztworu dodano 5% obj. DMSO, a następnie mieszaninę mieszano ponownie przez 1 godzinę na mieszadle magnetycznym.

W przypadku polimeru PEDOT:PSS PH 1000 zastosowano gotowy roztwór dostarczony przez producenta, zawierający około 1,1% wagowych substancji stałej.

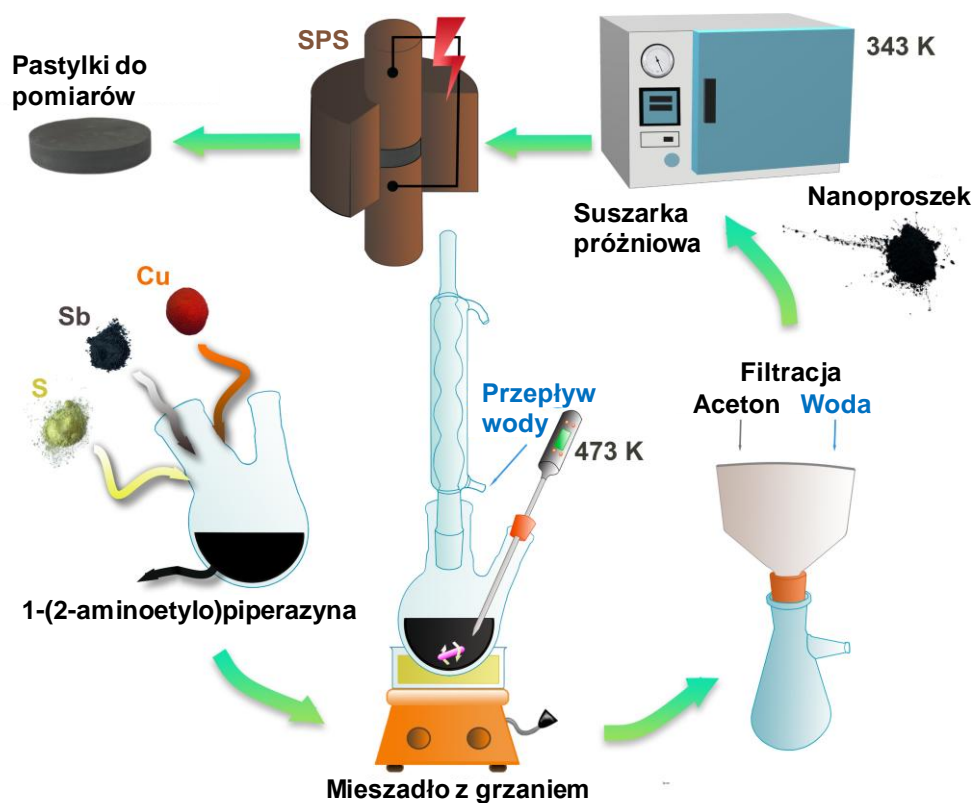
Analogicznie, przygotowano próbki zarówno w formie wyjściowej, jak i po dodatku 5% obj. DMSO, przy czym roztwór mieszano przez 1 godzinę na mieszadło magnetyczne.

Tak przygotowane roztwory nanoszono na szklane podłoża metodą nanoszenia kroplowego przy użyciu pipety automatycznej. Otrzymane warstwy suszono następnie na płycie grzewczej w temperaturze 80 °C.

1.1 Synteza nanocząstek TH

Syntezę tetraedrytów przeprowadzano w jednoetapowym procesie solwotermalnym z wykorzystaniem 1-(2-aminoetylo)piperazyny (AEP), pełniącej rolę rozpuszczalnika (Rysunek 24). Zaletą zastosowanej metody jest możliwość wykorzystania czystych pierwiastków jako substratów do syntezy oraz prowadzenie reakcji w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Ponadto, w ramach jednej syntezy można uzyskać nawet 15 g produktu, co stanowi istotną przewagę nad innymi metodami syntez prowadzonych w roztworze.

AEP mieszano z czystymi proszkami pierwiastków Cu, Sb i S w dwuszyjnej kolbie okrągłodennej. Przed syntezą siarkę i antymon rozdrabniano w moździerzu, natomiast miedź stosowano w postaci komercyjnego proszku. Syntezy prowadzono w łaźni olejowej pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 473 K, przy ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego z płytą grzewczą. Otrzymane proszki przesączono przy użyciu lejka Büchnera i przemyto trzykrotnie acetonem i wodą destylowaną. Następnie proszki suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 343 K przez 2 godziny. Otrzymane materiały spiekano metodą spiekania wspomaganego prądem (PECS) w temperaturze 723 K przez 30 minut w formie grafitowej o średnicy 12,8 mm pod osiowym naprężeniem ściskającym 40 MPa w atmosferze argonu. Metoda spiekania iskrowo-plazmowego charakteryzuje się bardzo szybkim zagęszczaniem proszków w wysokiej temperaturze przy jednoczesnym przykładaniu impulsowego prądu elektrycznego i ciśnienia, co pozwala uzyskać gęste materiały o drobnoziarnistej strukturze w krótkim czasie. Podczas procesu PECS szybkość ogrzewania utrzymywano na poziomie 70 K/min, a szybkość chłodzenia wynosiła 10 K/min. W wyniku tego procesu powstały sprasowane pastylki o średnicy 12,8 mm i grubości około 2 mm. Następnie pastylki poddano polerowaniu i cięciu w celu zbadania właściwości transportowych. Gęstość rzeczywistą pastylek wyznaczano na podstawie ich masy i wymiarów geometrycznych, natomiast gęstość teoretyczną obliczano z wyników analizy Rietvelda. Na tej podstawie określano gęstość względną próbek.



Rysunek 24. Schemat syntezy nanocząstek tetraedrytowych.

Zoptymalizowana synteza nanocząstek TH

Optymalizacja syntezy miała na celu eliminację zanieczyszczeń antymonem w produktach końcowych oraz uniknięcie przemian fazowych tetraedrytów obserwowanych podczas spiekania. W tym celu pierwiastkowy antymon, po wstępnym rozdrobnieniu w moździerzu, mielono dodatkowo w młynie kulowym (Retsch PM10) z dodatkiem 2-propanolu przez 2 godziny (500 obr./min), uzyskując proszek o wielkości cząstek od 1 do 5 μm . Następnie mieszaninę suszono w suszarce próżniowej w 343 K przez 2 godziny. Pozostałe etapy syntezy przebiegały w warunkach analogicznych do wcześniejszej procedury, z zachowaniem optymalnego czasu trwania procesu wynoszącego 5 dni. Spiekanie prowadzono w warunkach identycznych jak w przypadku wcześniejszej syntezy, z wyjątkiem obniżonej temperatury procesu, wynoszącej 573 K.

1.2 Metody przygotowania kompozytów

Ważną część pracy stanowi opracowanie metod otrzymywania kompozytów o równomiernie rozmieszczonych nanocząstkach, ukierunkowanych na poprawę właściwości termoelektrycznych. Badania podzielono na dwie zasadnicze części: w pierwszej kompozyty wytwarzano w postaci warstw na podłożach szklanych oraz metodą prasowania

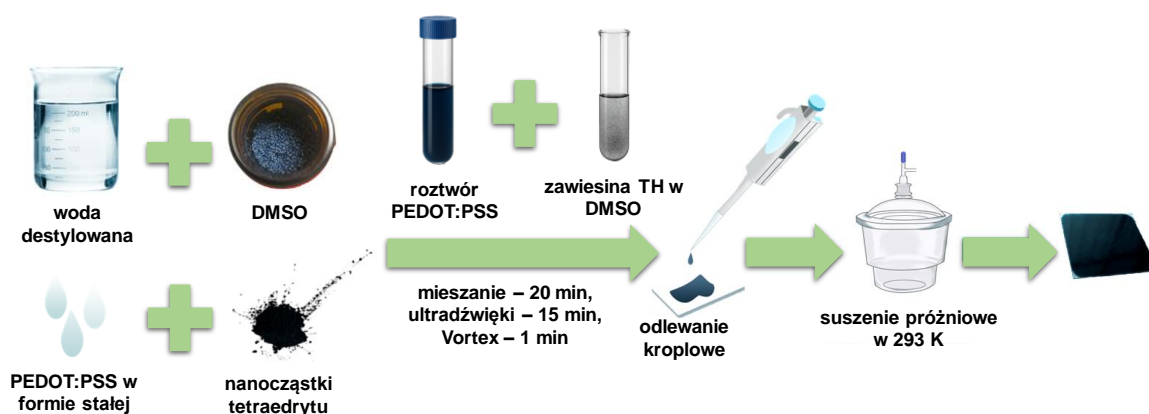
z wykorzystaniem PECS, natomiast w drugiej skupiono się na otrzymaniu elastycznych, wolnostojących filmów.

Przygotowanie kompozytów do badań wstępnych

W badaniach wstępnych wykorzystano polimer PEDOT:PSS w postaci redyspergowalnych granulek, który rozpuszczono w wodzie. Stężenie polimeru w wodzie wynosiło 1% wagowy. Otrzymaną mieszaninę mieszano przez 1 godzinę za pomocą mieszadła magnetycznego, a następnie przez 5 minut na mieszadle wibracyjnym (Vortex). Do tak przygotowanego roztworu dodawano odpowiednią ilość wybranych cząstek nieorganicznych. Powstałą zawiesinę mieszano na mieszadle wibracyjnym przez 5 minut, po czym наносono metodą nanoszenia kropkowego na szklane podłoża. Gotowe warstwy suszono na płycie grzewczej w temperaturze 80°C.

Przygotowanie kompozytów w formie warstw na szklanych podłożach

Schemat przygotowania kompozytów w formie warstw na szklanych podłożach pokazano na Rysunku 25.

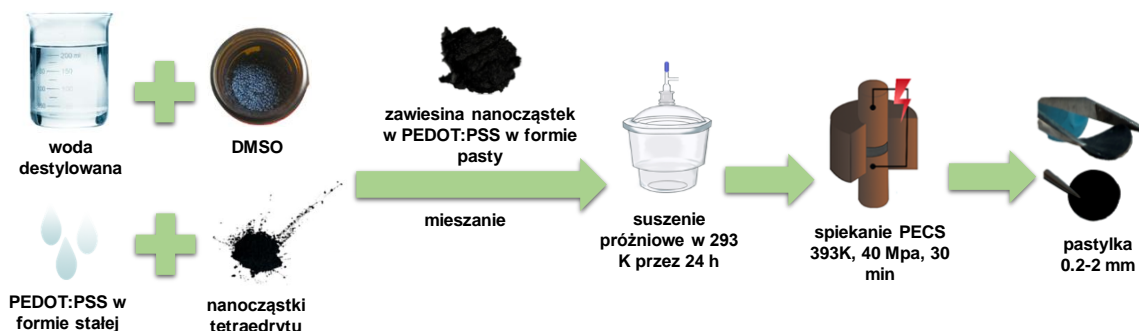


Rysunek 25. Schemat przygotowywania kompozytów w postaci warstw na szklanych podłożach.

Polimer PEDOT:PSS rozpuszczono w wodzie w ilości 0,1 g na 10 ml wody, a następnie otrzymany roztwór dokładnie mieszano przez 1 godzinę za pomocą mieszadła magnetycznego. Odpowiednią ilość nanoproszku TH zdyspergowano w DMSO (5% obj. względem roztworu polimeru) przy użyciu ultradźwięków (15 minut) oraz mieszadła wirowego (Vortex) (1 minutę). Do tak przygotowanej zawiesiny dodano roztwór polimeru, a całość mieszano na mieszadle magnetycznym przez 20 min. Następnie mieszaninę ponownie poddano działaniu ultradźwięków (15 minut) i krótkotrwałemu mieszaniu na mieszadle wirowym Vortex (1 minutę). Gotową zawiesinę наносono na szklane podłoża metodą nanoszenia kropkowego przy użyciu pipety. Otrzymane warstwy suszono przez 24 godziny w temperaturze pokojowej w eksykatorze próżniowym, co pozwoliło uniknąć ich pękania.

Przygotowanie kompozytów w formie pastylek

Schemat przygotowania kompozytów w formie pastylek pokazano na Rysunku 26.



Rysunek 26. Schemat przygotowywania kompozytów w postaci pastylek.

Polimer PEDOT:PSS w formie stałej (redyspergowalne granulki) rozpuszczono w wodzie w ilości 0,4 g na 10 ml wody, a następnie otrzymany roztwór dokładnie mieszano przez 1 godzinę za pomocą mieszadła magnetycznego. Odpowiednią ilość nanoproszku TH zdyspergowano w DMSO (5% obj. w stosunku do roztworu polimeru) przy użyciu ultradźwięków (15 minut) oraz mieszadła wirowego (Vortex) (1 minutę). Do otrzymanego roztworu PEDOT:PSS dodano zawiesinę nanoproszku TH w DMSO, a powstałą pastę dokładnie wymieszano. Otrzymane mieszaniny z dużymi ilościami polimeru ($V_f = 2\%$, $3,8\%$, $16,7\%$ i $23,1\%$) suszono w eksykatorze próżniowym przed przygotowaniem pastylek, aby polimer nie wyciekał z formy grafitowej podczas prasowania. Proces konsolidacji próbek prowadzono metodą spiekania wspomaganego prądem (PECS) w temperaturze 393 K przez 30 minut, wykorzystując grafitową formę o średnicy 12,8 mm. Stosowano osiowe naprężenie ściskające 40 MPa oraz atmosferę argonu. Szybkość nagrzewania wynosiła 30 K/min, a chłodzenia 10 K/min. Otrzymano zagęszczone pastylki o średnicy 12,8 mm i grubości od 0,2 mm do 2 mm.

Przygotowanie dwuskładnikowych kompozytów w formie wolnostojących filmów

Schemat procesu przygotowania wolnostojących filmów kompozytowych przedstawiono na Rysunku 27. Roztwór PEDOT:PSS PH 1000 został przygotowany poprzez dodanie 5% objętościowych DMSO i mieszanie na mieszadle magnetycznym przez 24 godziny. Odpowiednią ilość nanoproszku TH zdyspergowano w wodzie destylowanej (przez 1 h mieszano na mieszadle magnetycznym i przez 1 h poddawano działaniu ultradźwięków), a następnie dodano do roztworu zawierającego PEDOT:PSS i DMSO. Uzyskaną mieszaninę mieszano przez godzinę i poddano działaniu ultradźwięków przez kolejne 20 minut. Ostateczną zawiesinę naniesiono metodą nanoszenia kroplowego na wcześniej oczyszczone szklane podłoże, a następnie suszono na płycie grzewczej w temperaturze 80°C. Wysuszone filmy

poddano obróbce końcowej poprzez zanurzenie w roztworze zawierającym 43% DMSO, 43% glikolu etylenowego (EG) oraz 14% wody przez godzinę. Po wyjęciu próbki umieszczono na membranie nylonowej i ponownie suszono w temperaturze 80°C, a następnie odłączono od membrany, uzyskując wolnostojące filmy kompozytowe PEDOT:PSS/TH.



Rysunek 27. Schemat przygotowania kompozytów.

Przygotowanie trójskładnikowych kompozytów w formie wolnostojących filmów

W celu otrzymania trójskładnikowych kompozytów PEDOT:PSS zawierających TH i MWCNT, odpowiednią ilość MWCNT dodano najpierw do dyspersji PEDOT:PSS z 5% DMSO (przygotowanej tak jak w przypadku wolnostojących filmów dwuskładnikowych). Uzyskaną mieszaninę poddano działaniu ultradźwięków przez 1 h, a następnie mieszano na mieszadle magnetycznym przez 1 godzinę w celu otrzymania jednorodnej dyspersji nanorurek w matrycy polimerowej. Następnie do mieszaniny PEDOT:PSS/MWCNT dodano przygotowaną zawiesinę cząstek TH w wodzie, którą również mieszano przez godzinę i poddawano działaniu ultradźwięków przez 20 minut. Kolejne etapy przygotowania filmów przeprowadzono analogicznie jak w przypadku dwuskładnikowych wolnostojących kompozytów.

2. Metody badawcze

2.1 Skład fazowy

Analizę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru BRUKER D8 Advance, wykorzystując promieniowanie Cu K α filtrowane Ni ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0,007^\circ$, 2θ zakres $10 - 90^\circ$). Aby określić dane dotyczące struktury krystalicznej i zawartości faz w badanych materiałach, analizę widm dyfrakcyjnych XRD przeprowadzono metodą Rietvelda przy użyciu oprogramowania GSAS II ²⁰². Wysokotemperaturowe pomiary XRD materiałów tetraedrytowych przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru Panalytical Empyrean z promieniowaniem Cu K α i detektora PIXcel3D.

Pomiary wykonano w zakresie temperatur 300 – 673 K, w atmosferze argonu, rejestrując widma co 25 lub 50 K. Skany XRD prowadzono zarówno podczas ogrzewania, jak i chłodzenia.

2.2 Mikrostruktura i skład chemiczny

Badania mikrostruktury i analizy składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) na skaningowym mikroskopie elektronowym Apreo 2S oraz NOVA NANO SEM 200 (FEI EUROPE COMPANY, Eindhoven, Holandia). Za pomocą mikroskopii SEM określano również grubości przygotowywanych warstw polimerowych. W celu przeprowadzenia charakterystyki metalograficznej próbek tetraedrytowych zatopiono je w żywicy przewodzącej, przeszlifowano papierem ściernym SiC i wypolerowano zawieszoną diamentową.

Obrazowanie nanocząstek tetraedrytu metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu Tecnai TF20 X-TWIN firmy Thermo Fisher Scientific, wyposażonego w detektor EDS i pracującego przy napięciu przyspieszającym 200 kV. Próbki do analizy TEM przygotowano przez naniesienie dyspersji nanocząstek badanego materiału w alkoholu izopropylowym na miedziane siatki pokryte warstwą węgla. Zdjęcia TEM oraz odległości międzypłaszczyznowe próbek kompozytowych uzyskano przy użyciu wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego (HRTEM, JEOL JEM 2100F) pracującego przy napięciu przyspieszającym 200 kV.

Pomiary AFM materiałów kompozytowych przeprowadzono za pomocą mikroskopu Dimension Icon AFM (Bruker, Santa Barbara, CA) pracującego w trybie PeakForce TUNA. Zastosowano sondy pokryte Pt/Ir (PFTUNA, Bruker) o nominalnej stałej sprężystości 0,4 N/m i promieniu końcówki 25 nm. Kalibrację stałej sprężystości sond przeprowadzono metodą szumów termicznych, natomiast czułość detekcji ugięcia określono na powierzchni podłoża szafirowego o pomijalnych odkształceniach. Kontakt elektryczny pomiędzy próbką (warstwa PEDOT:PSS osadzona na szklanym podłożu) a stolikiem AFM zapewniono poprzez zamocowanie próbki do metalowego dysku przy użyciu pasty srebrnej. W celu zminimalizowania różnic pomiędzy analizowanymi próbkami wszystkie pomiary wykonano przy stałej sile docisku 100 nN oraz napięciu polaryzacji DC 100 mV.

2.3 Pomiar wielkości cząstek (DLS)

W celu pomiaru wielkości cząstek materiałów nieorganicznych proszki zdyspergowano w roztworze wodnym i poddano działaniu ultradźwięków przez 3 minuty. Następnie otrzymane

zawiesiny poddano analizie metodą dynamicznego rozpraszania światła (DLS) z wykorzystaniem aparatu Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Malvern, USA). Należy podkreślić, że metoda DLS nie dostarcza bezpośredniej informacji o rzeczywistej wielkości cząstek, lecz pozwala na wyznaczenie tzw. średnicy hydrodynamicznej, zależnej m.in. od otaczającej cząstki warstwy solwatacyjnej i ich ruchliwości w roztworze. Wyniki pomiarów przedstawiane są w formie rozkładu wielkości cząstek w badanej dyspersji, przy czym metoda ta jest szczególnie czuła na obecność aglomeratów, które mogą istotnie wpływać na otrzymany wynik.

2.4 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Analizę termiczną próbek przeprowadzono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) na urządzeniu NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus. Badaniom poddano nanocząstki tetraedrytów, które umieszczono w aluminiowych tygielkach z pokrywką w ilości około 10 mg. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 293 - 723 K, przy szybkości ogrzewania 10 K/min, w atmosferze helu przepływającego przez komorę pomiarową. Zastosowanie helu jako gazu obojętnego pozwoliło na wyeliminowanie efektów utleniania i uzyskanie wiarygodnych wyników dotyczących przemian fazowych.

2.5 Analizy spektroskopowe (FTIR, XPS, Raman)

Do analizy struktury molekularnej, charakterystyki wiązań chemicznych oraz składu powierzchniowego badanych materiałów kompozytowych zastosowano spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), spektroskopię Ramana oraz spektroskopię fotoelektronów rentgenowskich (XPS). Pomiar widm FTIR przeprowadzono przy użyciu spektrometru Bruker Vertex 70v w zakresie 400 - 4000 cm^{-1} . Spektroskopię Ramana wykonano za pomocą spektrometru Horiba LabRAM HR micro, rejestrując widma w zakresie 50 - 4000 cm^{-1} . Badania XPS przeprowadzono z wykorzystaniem aparatu Shimadzu ESCA 3400 (Japonia), analizując widma dla wybranych linii fotoelektronowych C 1s, O 1s, S 2p, Cu 2p oraz Sb 3d w celu określenia składu chemicznego i stanów wiązań w warstwie powierzchniowej próbek.

2.6 Rozkład współczynnika Seebecka

Rozkład współczynnika Seebecka mierzono za pomocą skaningowego mikroskopu termoelektrycznego (SThM) skonstruowanego przez firmę TEGEOS. Podczas pomiaru próbkę umieszczano w uchwycie i uziemiano elektrodą odniesienia. Sonda wolframowa, podgrzewana

mikrogrzejnikiem rezystancyjnym, była utrzymywana w temperaturze wyższej od próbki ($\Delta T \approx 4,5$ K) i przykładana do jej powierzchni. W wyniku efektu Seebecka powstawała różnica potencjałów (ΔV), na podstawie której obliczano lokalny współczynnik Seebecka zgodnie z równaniem (1). Maksymalna rozdzielczość przestrzenna mikroskopu termoelektrycznego wynosi około 1 μm . Za pomocą SThM skanowano powierzchnię próbek o powierzchni 4 mm^2 . Na tej podstawie zbudowano mapę rozkładu współczynnika Seebecka i odpowiadający jej histogram.

2.7 Właściwości termoelektryczne

Współczynnik Seebecka i przewodnictwo elektryczne materiałów mierzono za pomocą NETZSCH SBA 458 Nemesis (Netzsch, Selb, Niemcy) w przepływie argonu. Przewodnictwo elektryczne mierzono metodą czteropunktową, przepuszczając prąd przez próbkę i rejestrując wartości napięcia. Pomiar współczynnika Seebecka polegał na wygenerowaniu gradientu temperatury w materiale poprzez termopary umieszczone na dwóch przeciwległych stronach próbki. W trakcie takiego cyklicznego grzania mierzone jest napięcie pomiędzy termoparami, powstałe w wyniku gradientu temperatury. Następnie wykreślany jest wykres zależności napięcia w funkcji różnicy temperatury pomiędzy termoparami. Na podstawie nachylenia linii regresji obliczany jest współczynnik Seebecka. Pomiar współczynnika Seebecka i przewodnictwa elektrycznego charakteryzowały się niepewnością wynoszącą $\pm 6\%$. Powyższe metody pomiarowe dotyczyły próbek materiałów tetraedrytowych i kompozytów z Podrozdziałów 5 oraz 6.1 Rozdziału IV. W przypadku kompozytów z Podrozdziału 6.2 rozdziału IV współczynnik Seebecka oraz przewodnictwo elektryczne mierzono metodą czteropunktową przy użyciu aparatu ZEM-3 (ADVANCE RIKO, Japonia), z niepewnością pomiarową wynoszącą $\pm 5\%$. Dla potwierdzenia powtarzalności wyników pomiary w temperaturze pokojowej wykonano co najmniej dwukrotnie.

Przewodnictwo cieplne λ mierzono laserową metodą impulsową LFA (*Laser Flash Analysis*), korzystając z urządzenia NETZSCH LFA 457 (Netzsch, Selb, Niemcy) wyposażonego w wysokotemperaturowy detektor InSb. Próbkę najpierw pokryto natryskowo cienką warstwą grafitu, aby zminimalizować błędy wynikające z emisyjności materiału i odbicia wiązki laserowej. Przewodnictwo cieplne obliczono z równania:

$$\kappa = \rho \cdot C_p \cdot \alpha, \quad (17)$$

przy czym ciepło właściwe oszacowano na podstawie prawa Dulong–Petit’a. Niepewność pomiaru dyfuzyjności cieplnej wynosiła $\pm 3\%$.

Pomiary efektu Halla materiałów tetradrytowych wykonano metodą czterosondową w stałych polach elektrycznych i magnetycznych ($H=0,9$ T), przy prądzie przyłożonym do próbki o natężeniu 100 mA. Efekt Halla umożliwia wyznaczenie koncentracji nośników ładunku na podstawie różnicy potencjałów powstającej prostopadle do kierunku przepływu prądu i przyłożonego pola magnetycznego. Niepewność tych pomiarów wynosiła około $\pm 10\%$. Koncentrację oraz ruchliwość nośników ładunku w wolnostojących filmach PEDOT:PSS zmierzono przy użyciu analizatora Linseis HCS 1. Aparatura ta może określać zarówno stałą Halla, jak i rezystywność właściwą, a także wyznaczać na ich podstawie koncentrację nośników ładunku oraz ruchliwości Halla próbek.

Prędkość dźwięku w materiałach tetradrytowych zmierzono w temperaturze $T = 298$ K za pomocą defektoskopu ultradźwiękowego Olympus Epoch 650. Pomiary te umożliwiają wyznaczenie szeregu parametrów sprężystości i transportu fononowego, takich jak temperatura Debye'a, współczynnik Poissona, parametr Grüneisena czy średnia droga swobodna fononów, które są istotne dla analizy przewodnictwa cieplnego i właściwości termoelektrycznych badanych materiałów.

Oszacowana niepewność obliczonego parametru ZT dla badanych materiałów wynosiła około $\pm 20\%$.

2.8 Obliczenia struktury elektronowej

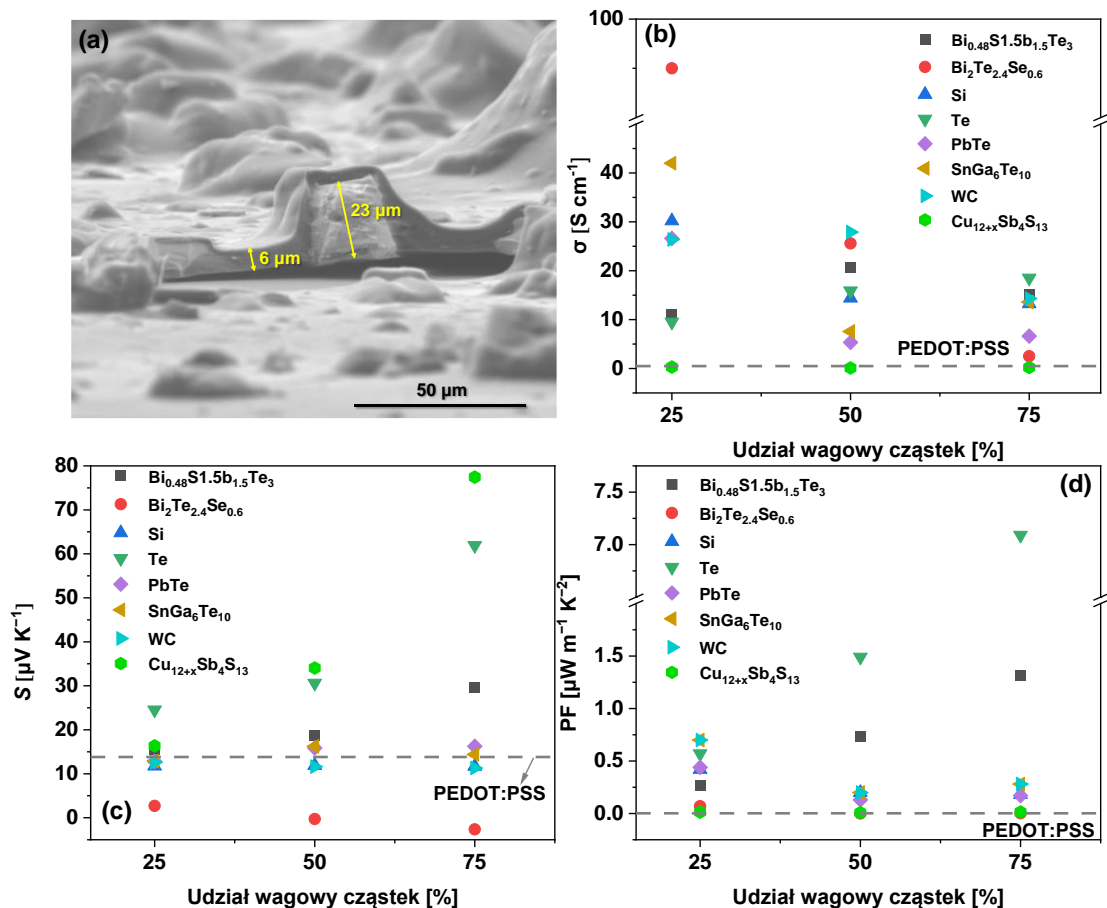
Obliczenia struktury elektronowej zostały przeprowadzone przez prof. Janusza Tobię z wykorzystaniem metody Korringa–Kohna–Rostokera (KKR), opartej na formalizmie funkcji Greena^{130,203}. Podejście to połączono z przybliżeniem koherentnego potencjału (CPA)^{204,205}, co umożliwia modelowanie nieporządku chemicznego jako losowego rozmieszczenia atomów Cu na dodatkowych pozycjach krystalograficznych. Potencjał efektywny układu wyznaczono w ramach lokalnego przybliżenia gęstości (LDA), stosując funkcję wymiany–korelacji zaproponowaną przez Perdew i Wanga²⁰⁶. Energię Fermiego wyznaczono precyzyjnie przy użyciu uogólnionego wzoru Lloyda²⁰⁷. W przypadku badanych kompozycji obliczenia KKR-CPA oparto na eksperymentalnych parametrach sieciowych i współrzędnych atomowych.

3. Badania wstępne

W badaniach wstępnych przygotowano serię próbek kompozytowych składających się z polimeru PEDOT:PSS oraz różnych cząstek nieorganicznych, w formie warstw na szklanych podłożach. Zastosowane cząstki nieorganiczne to $\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, Si, Te, PbTe, $\text{SnGa}_5\text{Te}_{10}$, WC i $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Spośród nich $\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, PbTe oraz $\text{SnGa}_5\text{Te}_{10}$

zostały zsyntezowane przez członków zespołu autorki, natomiast Si, Te i WC były materiałami komercyjnymi. Wszystkie materiały nieorganiczne rozdrabniano w młynku, uzyskując cząstki o rozmiarach 1 – 30 μm , z wyjątkiem $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, który został zsyntezowany bezpośrednio w postaci nanocząstek o rozmiarach 40 – 300 nm.

Do czystego polimeru dodano 25%, 50%, i 75% wagowych cząstek nieorganicznych według procedury przedstawionej w Podrozdziale 1 Rozdziału IV. Rysunek 28a przedstawia przykładową warstwę z cząstkami o rozmiarach mikrometrycznych, gdzie grubość warstwy to 6 μm , a wysokość cząstek potrafiła przekraczać 25 μm . Duże ziarna mogą osłabiać spójność strukturalną warstwy, wprowadzać znaczną ilość porów i powodować trudności w kontroli grubości warstwy. Dlatego stwierdzono, że do przygotowania kompozytów najkorzystniejsze będzie zastosowanie cząstek o rozmiarach nanometrycznych.



Rysunek 28. Zdjęcie SEM przykładowej warstwy z cząstkami o rozmiarach mikrometrycznych (a). Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy PF (c) przygotowanych kompozytów. Przerwana szara linia przedstawia wartości dla czystego polimeru.

Otrzymane kompozyty poddano badaniom właściwości termoelektrycznych (S , σ , PF), których wyniki przedstawiono na Rysunku 28b–c. Komercyjny polimer PEDOT:PSS, bez zastosowania jakiegokolwiek obróbki wstępnej ani końcowej, charakteryzował się niskimi

wartościami przewodnictwa elektrycznego ($0,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz współczynnika Seebecka ($13,8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$).

Dodatek materiałów nieorganicznych o wysokim σ ($\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$, Te , PbTe , $\text{SnGa}_5\text{Te}_{10}$, WC) do polimeru powodował wzrost wartości przewodnictwa elektrycznego kompozytów, co można tłumaczyć efektem synergicznym wynikającym z wyższej wartości σ tych materiałów w porównaniu z PEDOT:PSS. W niektórych przypadkach nie zaobserwowano jednoznacznych, logicznych zmian właściwości w funkcji zawartości cząstek. Najprawdopodobniej wynikało to z trudności w precyzyjnym określeniu grubości warstw, spowodowanych obecnością dużych, cząstek, których rozmiar przekraczał grubość warstwy. W przypadku dodatku tetradrytów wartości przewodnictwa elektrycznego pozostawały zbliżone do tych uzyskanych dla czystego PEDOT:PSS. Wynika to z faktu, że tetradryty charakteryzują się niskimi wartościami przewodnictwa elektrycznego, lecz wysokimi wartościami współczynnika Seebecka. Aby poprawić przewodnictwo elektryczne polimeru, a tym samym kompozytu, konieczne jest zastosowanie środków modyfikujących, takich jak DMSO.

W przypadku współczynnika Seebecka, dla większości kompozytów (z wyjątkiem $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,4}\text{Se}_{0,6}$) jego wartość pozostawała na poziomie zbliżonym do czystego polimeru lub wzrastała wraz ze wzrostem zawartości proszków. Wyraźny, systematyczny wzrost wartości S wraz z dodatkiem materiałów nieorganicznych zaobserwowano dla $\text{Bi}_{0,48}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, telluru oraz $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Najwyższą wartość współczynnika Seebecka ($77,5 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) uzyskano dla kompozytu zawierającego 75% wag. nanocząstek TH. Chociaż dla tego materiału wartości współczynnika mocy PF były ograniczone przez niskie przewodnictwo elektryczne, wyjątkowo wysoki wzrost wartości S wskazuje na potencjał tetradrytów jako składnika kompozytów PEDOT:PSS. Dla porównania, najwyższe wartości PF odnotowano w przypadku dodatku telluru, którego zastosowanie w polimerach jest jednak szeroko opisywane w literaturze. Jak wynika z przeglądu stanu wiedzy (Rozdział II), podniesienie wartości przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS jest stosunkowo łatwe, natomiast zwiększenie wartości współczynnika Seebecka stanowi znacznie większe wyzwanie. W tym kontekście uzyskane wyniki dla tetradrytów - materiałów przyjaznych dla środowiska i dotąd niebadanych w połączeniu z PEDOT:PSS, czynią ten kierunek badań szczególnie obiecującym.

4. Charakterystyka PEDOT:PSS

Optymalizacja właściwości termoelektrycznych PEDOT:PSS jest niezbędna do dostosowania materiału do realnych zastosowań. W literaturze wykazano, że znaczną poprawę

wartości przewodnictwa elektrycznego można uzyskać dzięki odpowiedniej obróbce wstępnej lub końcowej, w tym poprzez zastosowanie dodatków takich jak glikol etylenowy (EG) czy dimetylosulfotlenek (DMSO). W ramach badań wybrano dwa komercyjnie dostępne warianty PEDOT:PSS: w formie redyspergowalnych granulek (PEDOT:PSS G) oraz roztworu PH 1000 (PEDOT:PSS PH). Oba warianty poddano obróbce z wykorzystaniem DMSO (5% obj.), co zgodnie z literaturą⁵⁷ i badaniami własnymi prowadzi do znacznego wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Celem analiz było określenie wpływu rodzaju komercyjnego PEDOT:PSS oraz zastosowanej metody obróbki na właściwości strukturalne, mikrostrukturalne i termoelektryczne polimeru, a następnie wybór najbardziej korzystnego materiału i metody jego przygotowania do opracowania metod otrzymywania kompozytów.

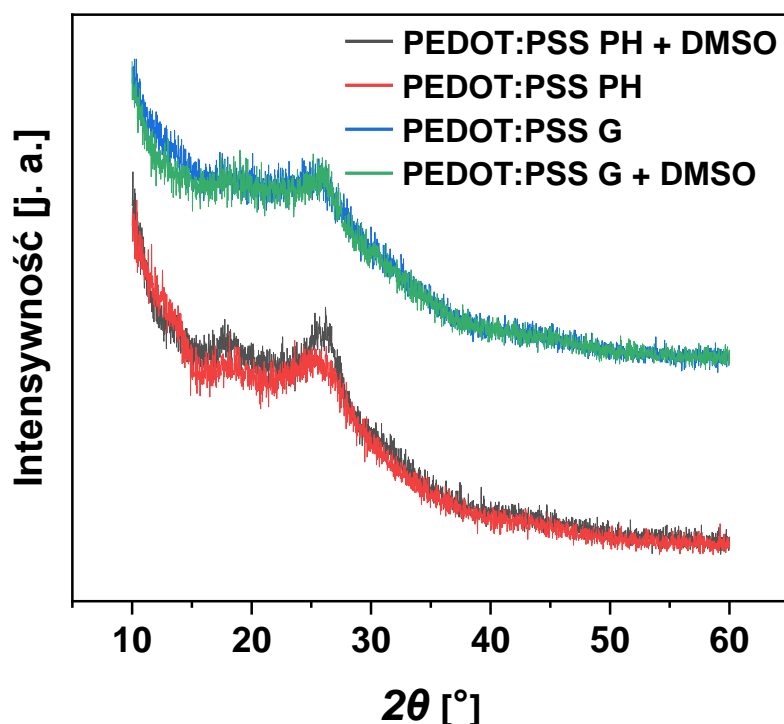
Pierwszym z badanych wariantów był polimer PEDOT:PSS w postaci redyspergowalnych granulek (PEDOT:PSS G). Jego forma stała umożliwiała przygotowanie roztworów wodnych o różnym stężeniu polimeru (1 – 4% wag.), co umożliwiło zastosowanie nowatorskiej metody formowania kompozytów w postaci pastylek z gęstej zawiesiny PEDOT:PSS/TH (4% wag.) przy użyciu metody PECS (opisanej w Podrozdziale 1.2 Rozdziału IV). Do wad tego materiału należy zaliczyć brak informacji producenta dotyczących dokładnego stosunku PEDOT do PSS, co jest istotne, ponieważ nadmiar PSS ma kluczowe znaczenie dla wartości przewodnictwa elektrycznego materiału.

Drugim badanym materiałem był polimer PEDOT:PSS PH 1000 (PEDOT:PSS PH), dostępny w formie wodnego roztworu przygotowanego przez producenta (1,1% wag.). Polimer ten jest szeroko scharakteryzowany w literaturze pod względem składu chemicznego i właściwości strukturalnych, a jego obróbka, zgodnie z doniesieniami literaturowymi pozwala na uzyskanie wysokich wartości przewodnictwa elektrycznego. W niniejszej pracy przeprowadzono jego optymalizację, obejmującą zarówno obróbkę wstępną z dodatkiem DMSO, jak i różne warianty obróbki końcowej.

4.1 Właściwości strukturalne

Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) dwóch badanych komercyjnych polimerów PEDOT:PSS przedstawiono na Rysunku 29. Analizie poddano zarówno czyste polimery, jak i próbki z dodatkiem 5% obj. DMSO, bez dalszej obróbki. We wszystkich przypadkach obserwuje się dwa szerokie refleksy dyfrakcyjne: pierwszy, zlokalizowany w okolicach 18° , przypisywany jest obecności PSS²⁰⁸, natomiast charakterystyczny refleks dla PEDOT występuje przy $2\theta = 25,8^\circ$ ^{200,209}. Niska intensywność obu sygnałów potwierdza dominujący amorficzny charakter warstw PEDOT:PSS^{200,209–211}.

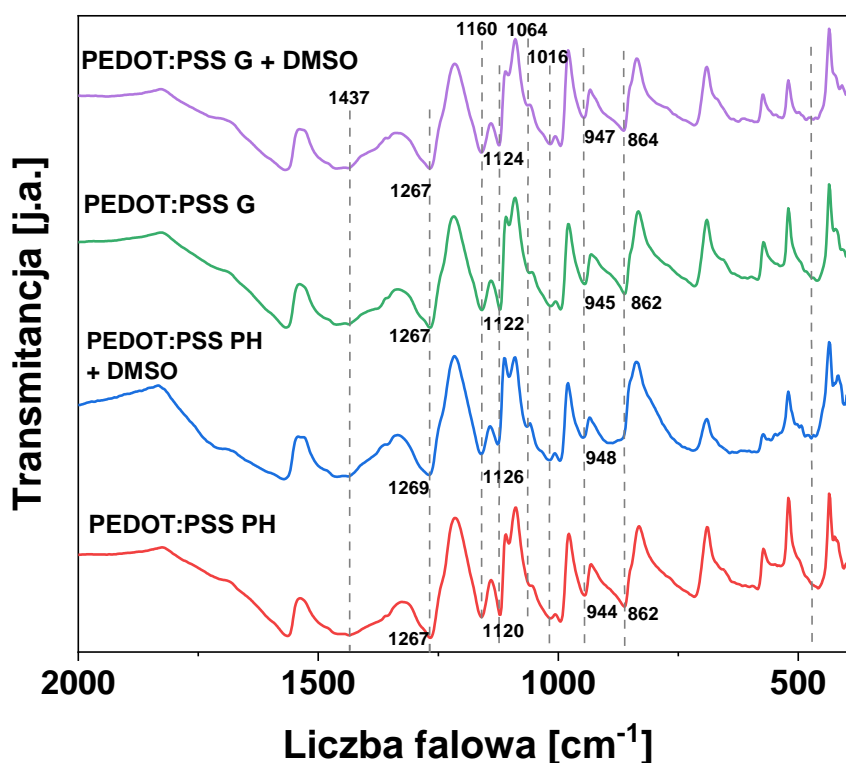
W próbce PEDOT:PSS PH po obróbce DMSO intensywność obu refleksów istotnie wzrosła w porównaniu z materiałem przed obróbką, co wskazuje na zwiększenie stopnia krystaliczności. Wyższe wartości intensywności uzyskano także dla wariantu PEDOT:PSS PH + DMSO w porównaniu z PEDOT:PSS G + DMSO, co świadczy o lepszym uporządkowaniu strukturalnym. Tendencja ta jest zgodna z przedstawionymi poniżej wynikami pomiarów przewodnictwa elektrycznego, gdzie materiał PEDOT:PSS PH charakteryzował się istotnie wyższą wartością σ niż PEDOT:PSS G.



Rysunek 29. Dyfraktogramy XRD badanych polimerów.

Spektroskopię FTIR wykorzystano do analizy zmian strukturalnych zachodzących w PEDOT:PSS po domieszkowaniu DMSO. Na Rysunku 30 przedstawiono porównanie widm FTIR obu komercyjnych polimerów przed i po modyfikacji surfaktantem DMSO. Piki przy 1535, 1437 oraz 1267 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio drganiom rozciągającym wiązań C=C (dwa pierwsze) oraz C–C w pierścieniu tiofenowym łańcuchów polimeru PEDOT²¹². Z kolei zaobserwowane piki przy 944 i 862 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym wiązań C–S w pierścieniach tiofenowych PEDOT^{213,214}. Po dodaniu DMSO, pik przy 862 cm^{-1} ulega niewielkiemu przesunięciu ku wyższym wartościom do 864 cm^{-1} w przypadku PEDOT:PSS G, natomiast dla polimeru PEDOT:PSS PH 1000 jego intensywność znacząco spada, aż do niemal całkowitego zaniku, co świadczy o reorganizacji struktury PEDOT pod wpływem DMSO²¹⁵. Z kolei pik przy 944 cm^{-1} również ulega przesunięciu ku wyższym liczbom falowym do 948 cm^{-1} dla PEDOT:PSS PH oraz do 947 cm^{-1} (z 945 cm^{-1}) dla polimeru w postaci granulek.

Tego rodzaju przesunięcia sugerują wzrost uporządkowania struktury PEDOT oraz większy udział struktur chinonoidowych, co sprzyja poprawie ruchliwości ładunku i przewodnictwa elektrycznego²¹⁶. Dodatkowo, piki w okolicach 1160, 1120 oraz 1064 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym wiązań C–O–C pochodzących z grup etylenodioksydowych w łańcuchach PEDOT^{212,213}. Pik przy 1120 cm^{-1} również przesuwa się nieznacznie ku wyższym wartościom po domieszkowaniu DMSO, a jego intensywność ulega wyraźnemu zmniejszeniu. Może to wskazywać na zmiany w otoczeniu chemicznym tych grup funkcyjnych lub częściową reorganizację łańcuchów polimerowych. Obecność grup funkcyjnych PSS potwierdza pik przy 1016 cm^{-1} , co odpowiada drganiom rozciągającym grup kwasu sulfonowego (SO_3).



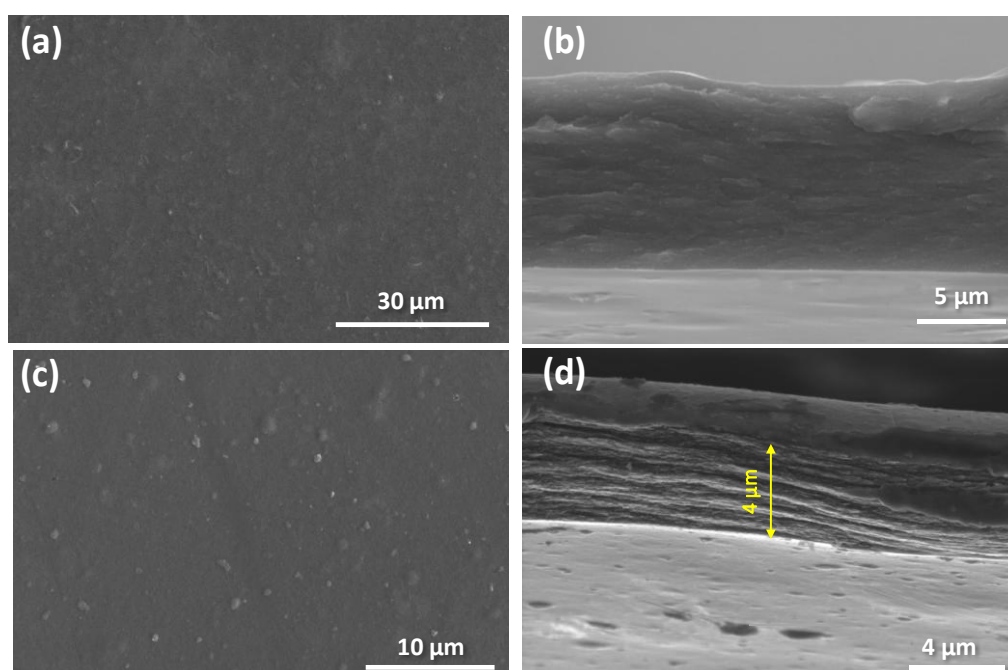
Rysunek 30. Widma FTIR badanych komercyjnych polimerów PEDOT:PSS, bez i z dodatkiem DMSO.

4.2 Właściwości mikrostrukturalne

W celu zbadania wpływu działania surfaktantów na morfologię polimeru PEDOT:PSS, przeprowadzono obserwacje SEM próbek polimeru PH 1000 przed oraz po zastosowaniu obróbki wstępnej i końcowej. Dodanie 5% objętościowych DMSO umożliwiło częściowe oddzielenie izolującego PSS od przewodzących łańcuchów PEDOT, prowadząc do poprawy przewodnictwa elektrycznego⁵⁷. Metoda ta nie usuwa jednak całkowicie PSS, dlatego w przypadku tego materiału zastosowano dodatkową obróbkę końcową. Polegała ona na

zanurzeniu próbki w mieszaninie 43% DMSO, 43% EG i 14% H₂O przez 1 godzinę, co prowadziło do dalszych zmian morfologii.

Rysunek 31 przedstawia obrazy SEM powierzchni i przekroju poprzecznego warstwy polimeru PEDOT:PSS PH przed obróbką surfaktantami (Rysunek 31a) oraz po zastosowaniu obróbki wstępnej i końcowej (Rysunek 31b). Przekrój poprzeczny warstwy ujawnia, że zastosowanie obróbki surfaktantami prowadzi do powstania struktury wielowarstwowej. Podobne zjawisko zaobserwowali między innymi Culebras i in.²¹⁷. Zjawisko to można przypisać segregacji fazowej oraz reorganizacji morfologicznej domen polimerowych. Porównywalne obserwacje przedstawili Mitsutoshi J. i in.²¹⁸, którzy udowodnili, że obróbka parą DMSO prowadzi do powstania połączonych domen, wynikających z reorganizacji składników PEDOT i PSS. Co więcej, Yuan W. i in.¹⁹⁰ zaobserwowali obecność struktur lameli w przekrojach poprzecznych filmów PEDOT:PSS po obróbce DMSO i H₂SO₄, co przypisali wzrostowi krystaliczności struktury polimerowej. Wnioski te są zgodne z wynikami badań XRD przedstawionymi w poprzednim podrozdziale.



Rysunek 31. Zdjęcia SEM polimeru PEDOT:PSS PH 1000 bez zastosowania obróbki wstępnej i końcowej (a,b), po zastosowaniu obróbki wstępnej i końcowej (c,d).

4.3 Właściwości termoelektryczne

Parametry termoelektryczne badanych materiałów polimerowych po zastosowaniu różnych procedur obróbki przedstawiono w Tabeli 6. W przypadku polimeru w postaci redyspergowalnych granulek zastosowano jedynie obróbkę wstępną z dodatkiem DMSO, przy

czym maksymalne uzyskane przewodnictwo elektryczne wynosiło około $100,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Z tego względu w przypadku polimeru PEDOT:PSS PH 1000 zastosowano dodatkowe modyfikacje w celu osiągnięcia wyższych wartości przewodnictwa elektrycznego. Obejmowały one wydłużenie czasu mieszania polimeru z DMSO do 24 godzin oraz różne warianty obróbki końcowej. Gotowe już warstwy PEDOT:PSS zanurzano w roztworach zawierających czysty DMSO, glikol etylenowy (EG) oraz ich mieszaniny z wodą, w celu usunięcia nadmiaru PSS. Próbkę wykazywały bardzo wysoką koncentrację nośników ładunku, co z kolei prowadziło do zwiększonego rozpraszania kulombowskiego i do niskiej rychliwości Halla ²¹⁹. Najwyższe przewodnictwo elektryczne ($1260 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) uzyskano dla próbki z dodatkiem 5% DMSO, która następnie została poddana obróbce końcowej w 100% DMSO. Nieco niższe przewodnictwo ($1179 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) zaobserwowano dla próbki poddanej obróbce końcowej w mieszaninie 43% EG, 43% DMSO i 14% H₂O. Ten wariant został jednak wybrany do dalszych badań ze względu na poprawę elastyczności i odporności mechanicznej warstw, co oceniono jakościowo. Co istotne, próbka ta wykazywała również najniższą koncentrację nośników ładunku spośród wszystkich analizowanych wariantów. Obniżenie koncentracji nośników może prowadzić do wzrostu wartości współczynnika Seebecka ²⁰⁰, co jest szczególnie korzystne w przypadku dalszej optymalizacji właściwości termoelektrycznych.

Tabela 6. Przewodnictwo elektryczne σ , koncentracja nośników p , ruchliwość nośników Halla μ_H PEDOT:PSS poddawanych różnym metodom obróbki.

Polimer	Surfaktant	Roztwór obróbki końcowej	Czas [h]	σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	p [cm^{-3}]	μ_H [$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
PH 1000	5% DMSO	DMSO 100%	1	1260	$3,41 \times 10^{22}$	0,230
PH 1000	5% DMSO	EG 100%	1	1130	$5,08 \times 10^{22}$	0,139
PH 1000	5% DMSO	EG 43%, DMSO 43%, H ₂ O 14%	1	1179	$3,18 \times 10^{22}$	0,159
PH 1000	5% DMSO	EG 80%, DMSO 20%	1	1001	$6,59 \times 10^{22}$	0,096
PH 1000	5% EG	DMSO 100%	1	777	$5,62 \times 10^{23}$	0,009
w postaci redyspergowalnych granulek	5% DMSO	brak	-	100,5	$8,67 \times 10^{22}$	0,025

Przeprowadzone badania jednoznacznie potwierdzają, że odpowiednie zastosowanie obróbki wstępnej i końcowej prowadzi do znacznej poprawy przewodnictwa elektrycznego PEDOT:PSS. Uzyskane wyniki wykazały, że modyfikacje te prowadzą do znaczących zmian

w morfologii i strukturze polimeru, co jest zgodne z przewidywaniami opisanymi w części teoretycznej pracy.

5. Charakterystyka tetraedrytu – $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań dotyczących materiałów tetraedrytowych, podzielone na trzy główne podrozdziały. Pierwszy podrozdział obejmuje obliczenia struktury elektronowej badanych materiałów, które umożliwiły wyjaśnienie zależności występujących w ich właściwościach. Uzyskane wyniki stanowią ważny element w zrozumieniu ich charakterystyki. W drugim podrozdziale zaprezentowano badania nad materiałami tetraedrytowymi przygotowanymi na nominalny skład $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, z uwzględnieniem wpływu różnego czasu syntezy na ich strukturę i właściwości. Ostatni podrozdział skupia się na badaniach związanych ze zmianą liczby atomów miedzi w składzie nominalnym tetraedrytu ($\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), w celu zwiększenia koncentracji nośników i poprawy właściwości termoelektrycznych. Przeprowadzone szczegółowe analizy pozwoliły na lepsze zrozumienie oraz optymalizację właściwości termoelektrycznych tetraedrytów, a następnie wybór najlepszego materiału do przygotowania kompozytów.

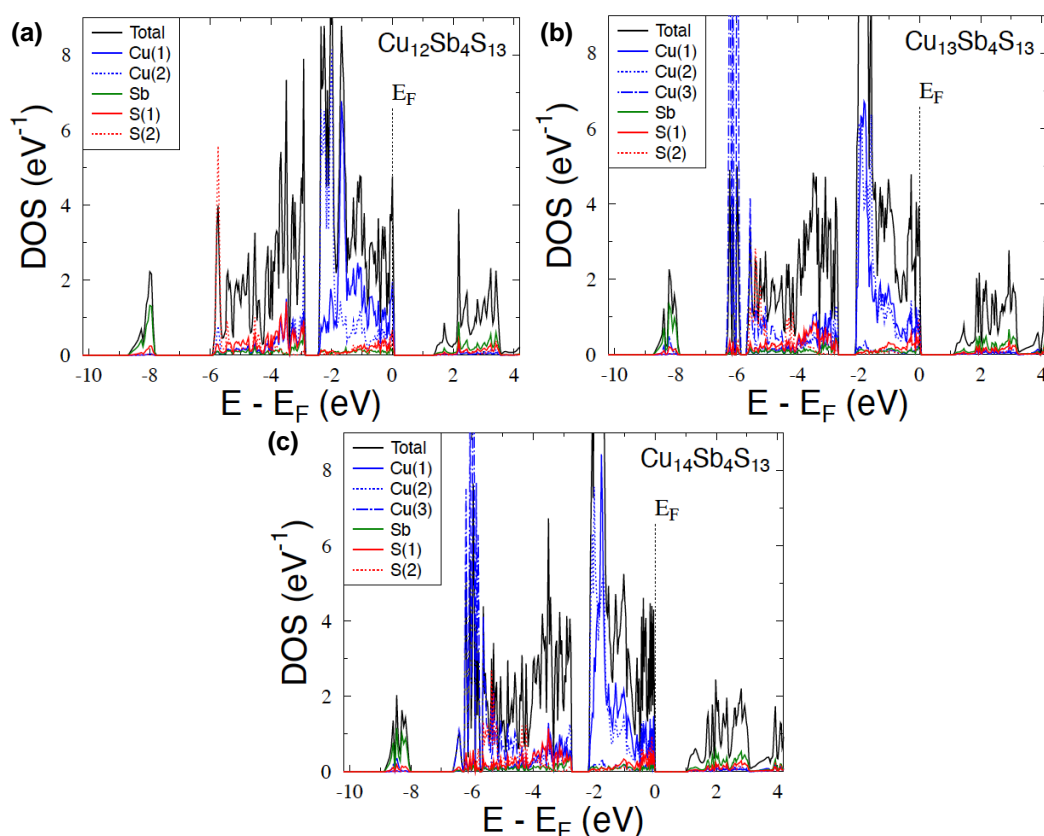
5.1 Obliczenia struktury elektronowej

Na podstawie obliczeń całkowitej energii metodą KKR-CPA, zbadano czy nadmiar atomów miedzi w układzie $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ jest związany wyłącznie z obsadzeniem trzeciej pozycji Cu(3) (miejsce 24g w notacji Wyckoffa), czy też dodatkowo wpływa na rozmieszczenie atomów miedzi na pozycjach Cu(1) i Cu(2) (Rysunek 21). W związku z tym rozważono kilka modeli o różnych obsadzeniach miejsc Cu (Tabela 7) w trzech materiałach tetraedrytowych: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Tabela 7. Wyniki obliczeń energii całkowitej metodą KKR-CPA dla modeli $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ z różnymi obsadzeniami miejsc Cu. $\Delta E = E_{min} - E_{tot}$ oznacza różnicę całkowitej energii między rozważanymi modelami o różnych rozmieszczeniach atomów miedzi na pozycjach Cu(1), Cu(2) i Cu(3) (ΔE podano na atom). E_{min} to najniższa całkowita energia spośród modeli dla każdej kompozycji, co sugeruje, że atomy Cu najpierw zajmują miejsca Cu(1) i Cu(2), a pozostałe atomy wypełniają pozycję Cu(3).

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$				$\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$				$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$			
ΔE (Ev)	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)	ΔE (Ev)	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)	ΔE (Ev)	Cu(1)	Cu(2)	Cu(3)
0	6	6	0	0	6	6	1	0	6	6	2
+0,20	5	6	1	+0,39	5	6	2	+0,29	4	6	3
+0,19	6	5	1	+0,40	6	5	2	+0,32	6	4	3

Zgodnie z wynikami KKR-CPA, najkorzystniejszy energetycznie jest model, w którym atomy Cu najpierw zajmują pozycje Cu(1) i Cu(2), a pozostałe atomy wypełniają pozycję Cu(3), niezależnie od rozważanego składu. Dla wszystkich trzech wymienionych kompozycji obliczone modele z częściowym nieuporządkowaniem we wszystkich miejscach wykazują wyraźnie wyższą całkowitą energię, o około 0,2 – 0,4 eV (na atom), w porównaniu do modelu o najniższej energii, w którym częściowe nieuporządkowanie (wakancje) występuje wyłącznie w miejscu Cu(3). Przyczynę preferencji takiego rozmieszczenia atomów miedzi w pozycjach krystalograficznych można również zauważyć, analizując bardziej szczegółowo gęstość stanów (DOS) dla trzech pozycji Cu. Stany d -Cu(3) tworzą wąskie pasmo tuż poniżej bloku stanów walencyjnych d - p , utworzonego przez elektrony z Cu(1), Cu(2), Sb oraz S(1) i S(2), co jest dobrze widoczne na Rysunkach 32b i 32c. Oznacza to, że energetycznie bardziej korzystne jest obsadzenie stanów d -Cu(3) przez elektrony niż stanów d -Cu(1) i d -Cu(2), które znajdują się znacznie wyżej na skali energetycznej. Znacząco różna pozycja i kształt DOS (wąski szczyt) dla Cu(3) w porównaniu do DOS obliczonego dla Cu(1) i Cu(2) sugeruje także ogólną ewolucję struktury elektronowej $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ wraz ze wzrostem zawartości atomów x .

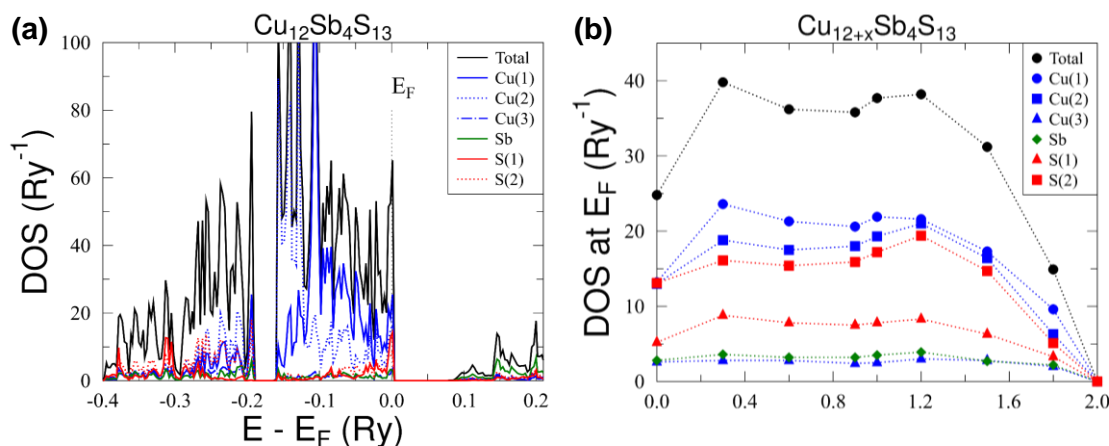


Rysunek 32. Całkowite (*total*) oraz cząstkowe gęstości stanów (DOS) dla $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ z $x = 0$ (a), $x = 1$ (b) oraz $x = 2$ (c). Energia Fermiego (E_F) została ustawiona na zero.

Słabe nakładanie się szczytu DOS Cu(3) ze stanami Cu(3) i Cu(1) spowodowało, że najwyżej położone stany walencyjne (tuż poniżej przerwy energetycznej) nie były wyraźnie zmienione wraz ze wzrostem x . Stwierdzono, że każdy dodatkowy atom Cu zajmujący pozycje 24g dostarczał w rzeczywistości tylko jeden elektron do bloku stanów walencyjnych $p-d$, przesuwając E_F na krawędź przerwy energetycznej. Konsekwencją takiego mniej lub bardziej sztywnego zachowania pasmowego było pojawienie się stanu półprzewodnikowego dla składu $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 2$), gdy poziom Fermiego znalazł się w przerwie energetycznej.

W stopach $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0 < x < 2$) atomy miedzi zajmują trzy pozycje krystalograficzne (12*d*, 12*e*, 24*g*), a nadmiar Cu został zamodelowany poprzez „domieszkowanie” atomów miedzi ($Z = 29$) oraz pustych sfer ($Z = 0$), które losowo zajmują pozycję 24*g* (Cu(3)). Powyższe obliczenia całkowitej energii metodą KKR-CPA wykazały, że nadmiar Cu wyraźnie preferuje zajmowanie pozycji krystalograficznej (24*g*), nie powodując powstawania wakancji w dwóch pozostałych miejscach (Cu(1) i Cu(2) na pozycjach 12*d* i 12*e*). Zgodnie z tym modelem, komórka elementarna, w której pozycje Cu(1) i Cu(2) są całkowicie obsadzone, a nieporządek chemiczny pojawia się jedynie w pozycji 24*g*, była przedmiotem poniższych badań teoretycznych.

Na Rysunku 33a przedstawiono całkowitą oraz cząstkową gęstość stanów (DOS) dla $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Jak przedstawiono w części teoretycznej, główną cechą charakterystyczną tego związku jest przerwa energetyczna o wartość około 1,4 eV, oddzielająca pasma walencyjne od pasm przewodnictwa¹³⁰. Poziom Fermiego (E_F) znajduje się wewnątrz pasm walencyjnych, co potwierdza metaliczny charakter typu p tego materiału. Wyniki obliczeń metodą KKR-CPA dodatkowo wskazują, że w celu uzyskania właściwości półprzewodnikowych konieczne jest obsadzenie dwóch nieobsadzonych stanów na jednostkę wzoru, co zostało wcześniej wykazane na przykład poprzez podstawienie Sb atomami Te ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ z $x = 2,0$ ¹³⁰). Stwierdzono również, że przerwa energetyczna w tetraedrytach na bazie Cu wynika z silnej hybrydyzacji stanów d atomów Cu oraz stanów p atomów S i Sb. Pasma walencyjne są wyraźnie zdominowane przez stany d atomów miedzi, z niewielkim udziałem stanów p atomów S i Sb, natomiast pasmo przewodnictwa (powyżej przerwy energetycznej) składa się niemal wyłącznie ze stanów p siarki, z niewielką domieszką stanów p antymonu. Co ciekawe, wprowadzenie dodatkowych atomów Cu do stopów $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ na dodatkową pozycję krystalograficzną (24*g*) nie tylko powoduje przesunięcie E_F w kierunku przerwy energetycznej, ale także modyfikuje stany walencyjne poszczególnych miejsc atomowych ze względu na istotny wpływ nieuporządkowania.



Rysunek 33. Całkowita oraz cząstkowa gęstość stanów elektronowych (DOS) w tetraedrycie $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (podana w stanach/Ry) obliczona metodą KKR-CPA. Poziom Fermiego został ustawiony na zero. Całkowita gęstość stanów została zmniejszona 6-krotnie, aby umożliwić porównanie z cząstkowymi gęstościami stanów (podanymi w stanach/Ry/atom) (a). Zmienność całkowitej oraz cząstkowej gęstości stanów na poziomie Fermiego w $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w zależności od nadmiaru Cu (b).

W konsekwencji, zaobserwowano raczej niemonotoniczne zmiany gęstości stanów (DOS) w pobliżu poziomu Fermiego (Rysunek 33b). Przy niskiej zawartości Cu (x) całkowita oraz cząstkowa gęstość stanów nieznacznie wzrasta, następnie utrzymuje się na stosunkowo wysokim poziomie dla wartości pośrednich, by ostatecznie zaniknąć dla $x \sim 2,0$. Ponadto wydaje się, że lokalne środowisko krystaliczne Cu(3) jest znacznie bardziej stabilizujące niż w przypadku atomów Cu(1) i Cu(2), ponieważ główny szczyt stanów d atomów Cu(3) znajduje się w dolnej części pasma walencyjnego, a ich udział w całkowitej gęstości stanów na poziomie Fermiego (E_F) jest znacznie mniejszy w porównaniu z DOS atomów Cu(1) i Cu(2). Obserwację tę potwierdzają również obliczenia liczby elektronów wewnątrz sfer „muffin-tin” (sfer otaczających atomy, w których potencjał przybliżono jako sferycznie symetryczny), które wynoszą odpowiednio 27,64 dla Cu(1), 27,61 dla Cu(2) oraz 28,34 dla Cu(3). Warto także zauważyć istotny wkład atomów S(2) w całkowitą gęstość stanów, mimo że liczba atomów S(2) w komórce jest 12 razy mniejsza niż liczba atomów S(1). Nietypowa zależność gęstości stanów na poziomie Fermiego od zawartości miedzi (x) $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, znacznie niższa wartość DOS dla $x \sim 0$ oraz półprzewodnikowy charakter układu dla $x \sim 2$ mogą wskazywać na energetycznie niekorzystny stan systemu dla pośrednich wartości składu. Aby lepiej zbadać to zjawisko, przeprowadzono wysoce precyzyjne obliczenia całkowitej energii metodą KKR-CPA (E_{tot}) dla skrajnych wartości x ($x = 0$ i $x = 2$) i porównano je z całkowitą energią dla składu pośredniego ($x = 1$) przy użyciu następującego wyrażenia:

$$\Delta E = \frac{1}{2} [E_{tot}(\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}) + E_{tot}(\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13})] - E_{tot}(\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}). \quad (18)$$

Co ciekawe, obliczenia wykazały ujemny bilans energetyczny ΔE o wartości około -46 mRy (-0,63 eV). Warto podkreślić, że wszystkie całkowite energie są ujemne i odpowiadają stanowi podstawowemu badanych układów. Oznacza to, że rozkład materiału $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ na dwie fazy ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) jest energetycznie korzystny. Wynik ten zostanie potwierdzony w poniższych badaniach eksperymentalnych.

5.2 Wpływ długości trwania syntezy na właściwości tetraedrytów

Przeprowadzono syntezy tetraedrytu o nominalnym składzie $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ według syntezy solwotermalnej przedstawionej w Podrozdziale 1.1 Rozdziału IV. Aby określić wpływ czasu trwania syntezy na skład fazowy i właściwości tetraedrytów, przeprowadzono cztery syntezy, które trwały odpowiednio 1, 2, 5 oraz 10 dni. Otrzymane podczas syntez proszki, jak i przygotowane z nich pastylki scharakteryzowano pod względem właściwości strukturalnych, mikrostruktury oraz termoelektrycznych.

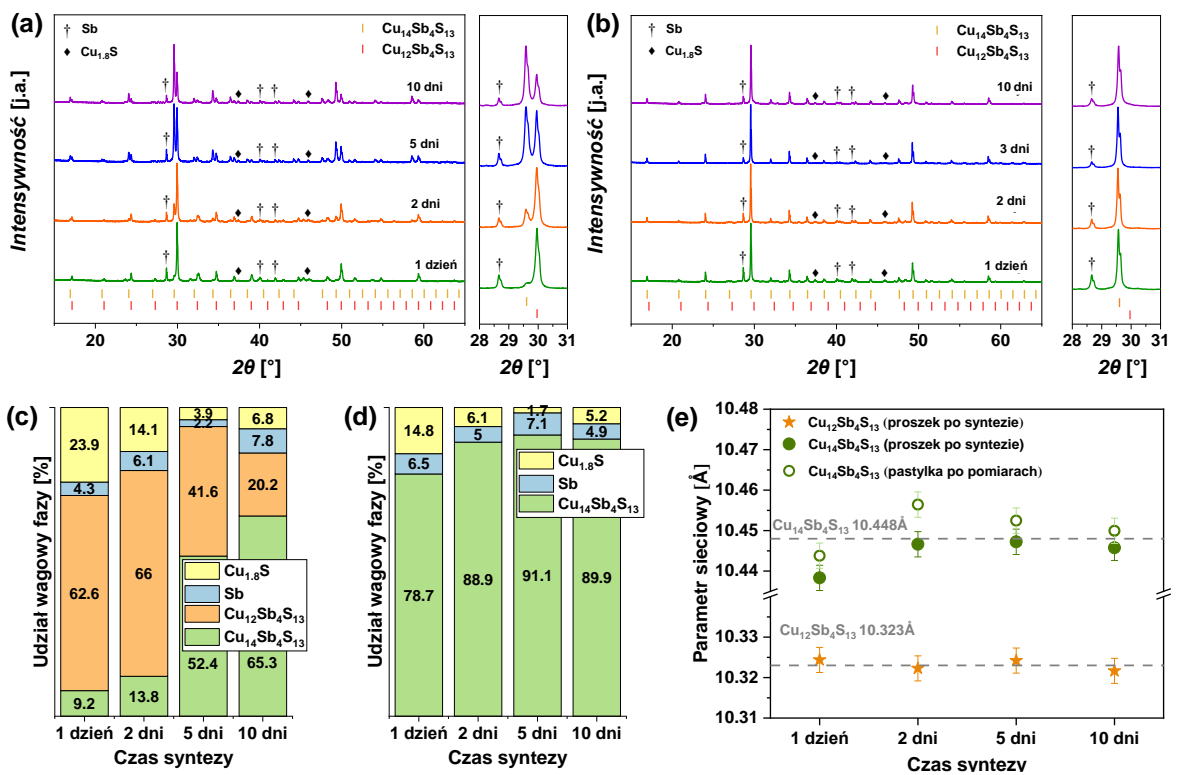
5.2.1 Właściwości strukturalne

Otrzymane podczas czterech syntez proszki scharakteryzowano za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Dyfraktogramy przedstawiono na Rysunku 34a,b wraz z teoretycznymi pozycjami Bragga tetraedrytów $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Przeprowadzona analiza faz wykazała, że główną fazą po 1-dniowej syntezie był tetraedryt ubogi w Cu (62,6%) z niewielką ilością tetraedrytu bogatego w Cu (9,2%) oraz produkty uboczne w postaci Cu_2S i Sb (Rysunek 31a,c). Wydłużenie czasu syntezy spowodowało zmniejszenie zawartości tetraedrytu ubogiego w Cu i produktów ubocznych. W rezultacie tetraedryt bogaty w Cu stał się fazą dominującą, osiągając wartość 65,3% dla 10-dniowej syntezy.

Badane proszki spiekano w pastylki, a następnie analizowano ich właściwości transportowe w temperaturach do 673 K. Po zastosowanej obróbce wysokotemperaturowej we wszystkich próbkach stwierdzono obecność wyłącznie tetraedrytu bogatego w Cu, z niewielką ilością produktów ubocznych w postaci Cu_2S i Sb. Największy udział głównej fazy zaobserwowano w proszku otrzymanym po pięciu dniach syntezy. Wyniki te wskazują, że w badanych próbkach zachodziły przemiany fazowe oraz że materiały osiągnęły skład zgodny z nominalnym, dla którego zostały przygotowane. Zgodnie z danymi literaturowymi obróbka cieplna ma istotny wpływ na skład fazowy materiałów tetraedrytowych. Na przykład Tatsuka i Morimoto¹¹⁰ wykazali, że poniżej 523 K całe pole fazowe tetraedrytu staje się niestabilne,

a minerał ulega rozpadowi na famatynit, digenit i antymon. Z kolei szybkie schłodzenie (hartowanie) jednorodnego roztworu stałego tetraedrytu z temperatury powyżej 573 K do temperatury pokojowej prowadzi do jego rozdziału na dwie fazy („*exsolution*”), które po ponownym podgrzaniu do 368 K reagują, tworząc jednorodną fazę.

Na rysunku 31e przedstawiono parametry sieciowe obu faz tetraedrytowych we wszystkich analizowanych próbkach, a wartości te są zgodne z danymi literaturowymi ¹¹⁷. Zauważono ponadto, że po poddaniu proszków procesowi spiekania oraz obróbce wysokotemperaturowej parametr sieci wszystkich tetraedrytów bogatych w miedź uległ niewielkiemu zwiększeniu. Zjawisko to można wiązać z redystrybucją atomów miedzi w trakcie obróbki wysokotemperaturowej.



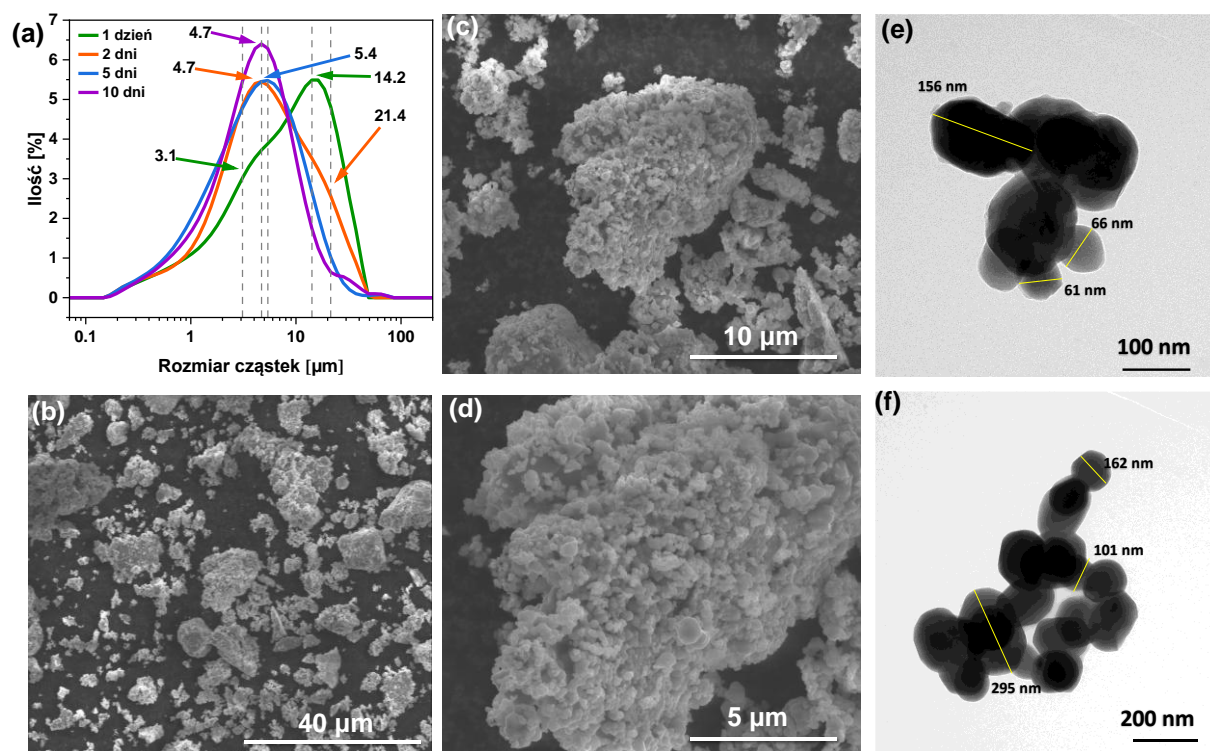
Rysunek 34. Dyfraktogramy XRD proszków po syntezie (a) i pastylek po obróbce temperaturowej (b). Skład fazowy proszków po syntezie (c) i pastylek po obróbce temperaturowej (d). Parametry sieciowe faz tetraedrytowych w otrzymanych materiałach (e).

5.2.2 Właściwości mikrostrukturalne

Rysunek 35a przedstawia wyniki analizy dynamicznego rozpraszania światła (DLS) proszków otrzymanych po syntezie oraz obrazy SEM proszku po pięciu dniach syntezy. Dane DLS pokazują, że wielkość ziaren po każdej syntezie waha się od 0,17 μm do 70 μm. Nie jest to jednak rzeczywisty rozmiar nanocząstek, ponieważ cząstki te ulegają aglomeracji, co potwierdzają obrazy SEM, dodatkowo DLS mierzy wielkość hydrodynamiczną cząstek. Analiza DLS wykazała, że dla proszków otrzymanych po 1- i 2-dniowych syntezach rozkład

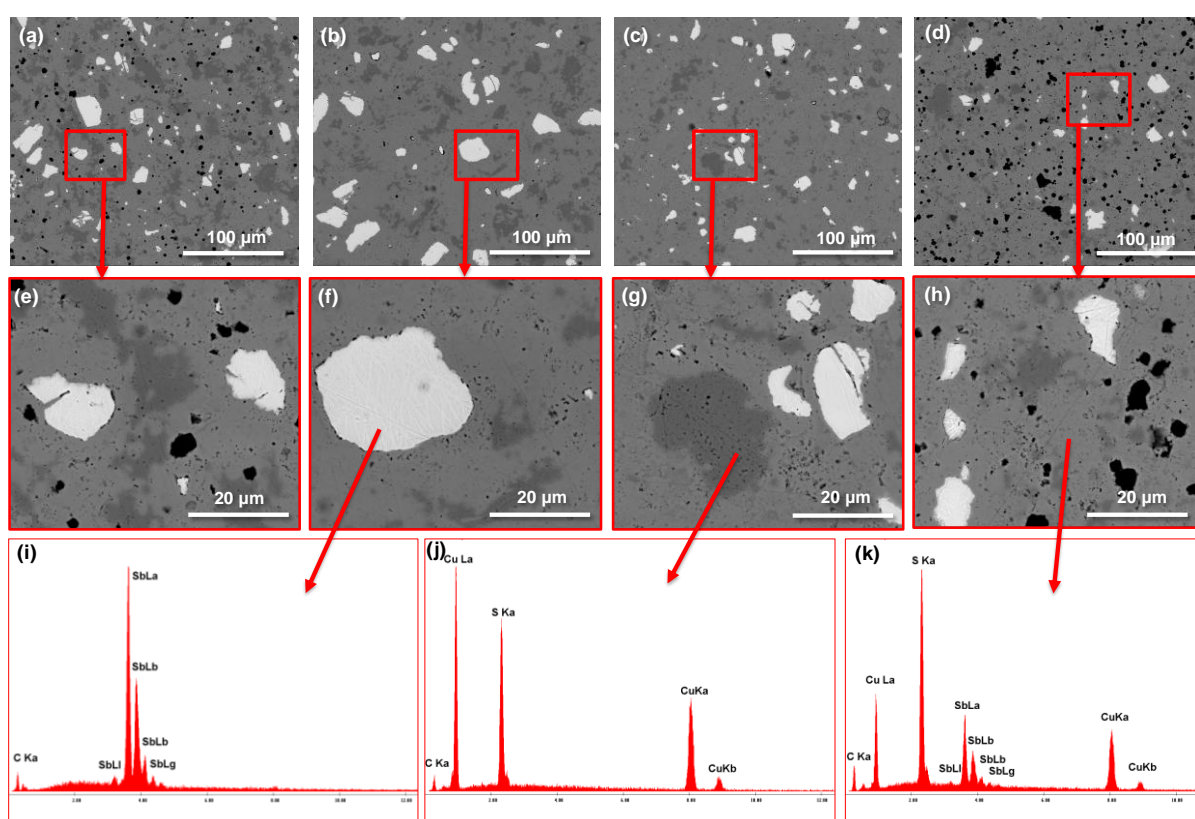
wielkości agregatów cząstek posiadał dwa nakładające się piki. W przypadku syntezy jednodniowej dominowały większe agregaty, których wartość modalna wynosiła 14,2 μm , jednak ich liczba malała wraz ze wzrostem czasu syntezy. Po 5 i 10 dniach syntezy zaobserwowano jednomodalny rozkład wielkości cząstek z modami wynoszącymi odpowiednio 5,4 i 4,7 μm . Wyniki te można powiązać z obecnością większej ilości substratów w syntezach 1- oraz 2-dniowych, które miały wielkość ziaren około 10 – 20 μm . Produkty charakteryzują się natomiast mniejszymi ziarnami, dlatego syntezy 5- i 10-dniowe prowadzą do jednomodalnego rozkładu wielkości ziaren. Świadczy to o bardziej zaawansowanym przebiegu reakcji i pełniejszej przemianie substratów, co uzasadnia wykorzystanie syntez 5- i 10-dniowych do dalszych badań.

Obrazy SEM uzyskane dla proszku po pięciu dniach syntezy potwierdziły wyniki analizy DLS (Rysunek 35b–d). Widoczna jest tendencja cząstek do aglomeracji, prowadząca do powstawania skupisk zbudowanych z nanocząstek, osiągających nawet kilkadziesiąt mikrometrów. W celu potwierdzenia nanometrycznych rozmiarów cząstek przeprowadzono obserwacje TEM. Na Rysunku 35e,f przedstawiono wyniki dla tego samego proszku po pięciu dniach syntezy. Obserwacje potwierdziły, że cząstki posiadały wymiary z zakresu od około 40 do 300 nm. Uzyskane dane są zgodne z wynikami analizy DLS oraz obserwacjami SEM, potwierdzając istnienie drobnych nanocząstek, które mogą tworzyć większe aglomeraty.



Rysunek 35. Analiza DLS badanych proszków (a). Zdjęcia SEM (b-d), zdjęcia TEM (e,f) proszku otrzymanego po 5-dniowej syntezie (b-d).

Dodatkowo wszystkie otrzymane podczas spiekania pastylki poddano badaniom SEM (Rysunek 36). Na zdjęciach można zaobserwować trzy rodzaje faz, których składy określono za pomocą EDS. Wtrącenia o białym kolorze pochodzą od antymonu (Rysunek 36i), a ciemnoszare od Cu_2S (Rysunek 36j). Wyniki te potwierdzają badania XRD, podczas których również wykryto obecność obu faz zanieczyszczeń. Powodem ich występowania mogło być wykorzystanie do syntezy antymonu o zbyt dużych ziarnach, co uniemożliwiło jego całkowite przereagowanie. W rezultacie pozostałe substraty wytrąciły się w postaci Cu_2S . Aby ograniczyć udział produktów ubocznych w otrzymanych materiałach postanowiono w następnych syntezach wykorzystać antymon zmielony w młynie kulowym (wcześniej Sb został zmielony w moździerzu).



Rysunek 36. Zdjęcia SEM pastylek otrzymanych po spiekaniu za pomocą PECS kolejno po 1 dniu syntezy (a,e), po 2 dniach syntezy (b,f), po 5 dniach syntezy (c-g), po 10 dniach syntezy (d-f). Analiza EDS poszczególnych faz występujących w pastylkach (i-k).

5.2.3 Właściwości termoelektryczne

Właściwości transportowe badanych materiałów w temperaturze $T = 300 \text{ K}$ zostały przedstawione w Tabeli 8. Wszystkie badane tetraedryty bogate w Cu wykazywały dodatnie wartości współczynnika Seebecka w całym zakresie temperatur, co świadczy o tym, że dominującymi nośnikami ładunku są dziury. Próbkki wykazywały bardzo wysokie wartości S mieszczące się w zakresie $420 - 440 \mu\text{VK}^{-1}$. Dla porównania, tetraedryty ubogie w miedź,

przedstawione w literaturze ^{111,121}, charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami współczynnika Seebecka. Wiąże się to głównie z około dwa rzędy wielkości wyższą koncentracją nośników dla tetraedrytu ubogiego w Cu ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) w porównaniu z tetraedrytem bogatym w Cu ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). W strukturze $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ obecność dwóch dodatkowych atomów miedzi na jednostkę strukturalną prowadzi do znacznej kompensacji dziur, co sprzyja ujawnieniu się półprzewodnikowego charakteru materiału. Potwierdzają to obliczenia DFT omówione w poprzednim rozdziale (Podrozdział 5.1 rozdziału IV). W fazie ubogiej w Cu potencjał chemiczny znajduje się głęboko w paśmie walencyjnym, natomiast w fazie bogatej w Cu zbliża się do krawędzi przerwy energetycznej. Skutkuje to wyraźnymi cechami półprzewodnikowymi w transporcie elektrycznym oraz wysokimi wartościami współczynnika Seebecka.

Tabela 8. Współczynnik Seebecka S , przewodnictwo elektryczne σ , przewodnictwo cieplne κ , koncentracja nośników p , ruchliwość nośników μ i masa efektywna DOS m^* dla badanych próbek w temperaturze $T = 300 \text{ K}$.

Próbka (czas syntezy)	S [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	κ , [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	p , [cm^{-3}]	μ , [$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	m^*/m_e
1 dzień	421	1,53	0,28	$1,08 \times 10^{18}$	8,7	0,9
2 dni	428	1,78	0,32	$1,32 \times 10^{18}$	8,5	0,9
5 dni	418	1,28	0,24	$1,09 \times 10^{18}$	7,4	0,9
10 dni	440	1,07	0,28	$1,06 \times 10^{18}$	6,5	0,9
Cu_3SbS_3 ¹¹¹	166	5,4	0,30	$9,1 \times 10^{19}$	3,7	0,68
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ¹²¹	71	1030	0,85	$4,1 \times 10^{20}$	15,7	1,3

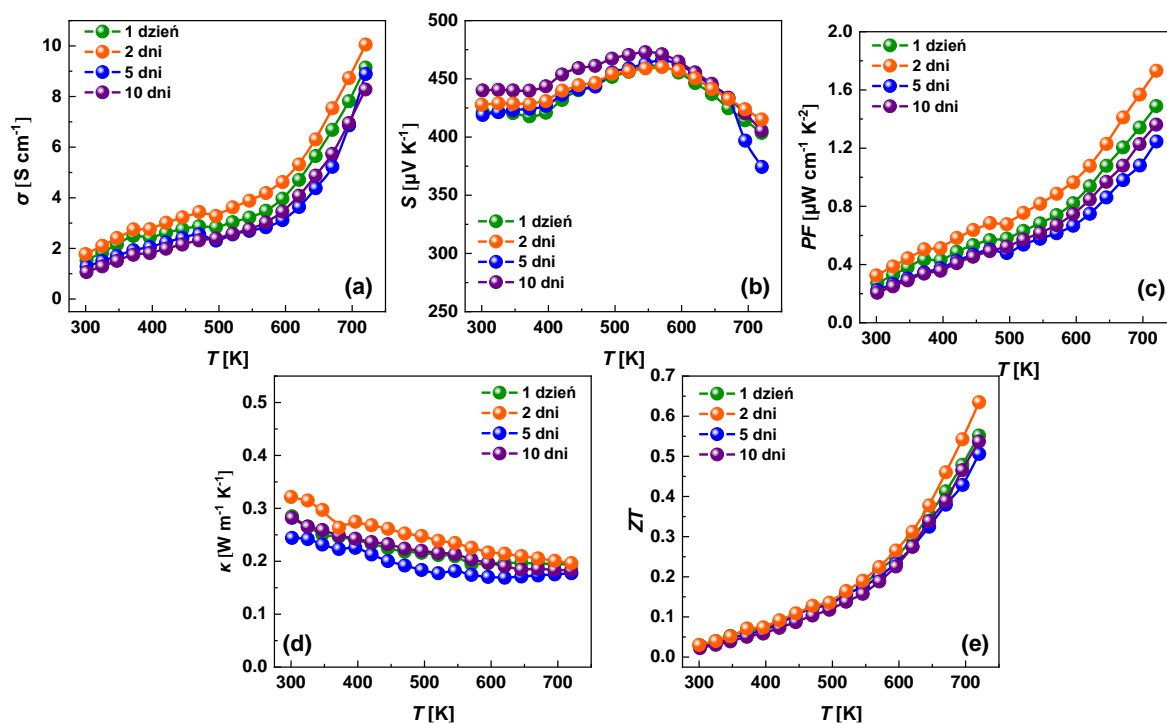
Z drugiej strony, ruchliwość nośników ładunku w badanych próbkach była stosunkowo niska i mieściła się w zakresie $6 - 9 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Tak silnie zaburzony transport nośników może być związany z mobilnymi jonami miedzi (*mobile Cu ions*) w strukturze tetraedrytów, co sugerują dane literaturowe ^{114,220}. Pozycja Cu(1) sąsiaduje z częściowo obsadzonymi pozycjami Cu(3), dlatego migracja jonów miedzi powinna zachodzić głównie między tymi miejscami. Stopień obsadzenia pozycji Cu(1) w strukturze $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ jest niższy niż w $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, co wskazuje na intensywniejszą migrację jonów miedzi w fazie bogatej w Cu ¹¹³. Zjawisko to może tłumaczyć obserwowaną niską ruchliwość nośników w analizowanych próbkach.

Aby zweryfikować właściwości termoelektryczne badanych próbek, obliczono efektywną masę gęstości stanów m^* przy użyciu modelu pasma Kane'a (Tabela 9). Szczegóły obliczeń można znaleźć w źródłach ^{9,221}. Otrzymane tetraedryty bogate w Cu mają m^* na poziomie $\sim 0,9 m_e$, co mieści się w granicach pomiędzy wartościami uzyskanymi dla Cu_3SbS_3

($\sim 0,68 m_e$ ¹¹¹) a $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\sim 1,3 m_e$ ¹²¹). Efektywne masy przedstawiane w literaturze dla tetraedrytów ubogich w Cu wykazywały złą zmienność, mieszcząc się w zakresie od $0,1 m_e$ do $1,3 m_e$ ^{111,121,146,222–224}. Jednakże duże wartości efektywnych mas zarejestrowano głównie dla tetraedrytów o wysokiej koncentracji nośników ($10^{19} \text{ cm}^{-3} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). W przypadku badanych w tej pracy tetraedrytów bogatych w Cu, stosunkowo wysoka efektywna masa ($m^* = 0,9 m_e$) towarzyszyła niskiej koncentracji nośników ($p \approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Taka zależność jest zgodna z przeprowadzonymi obliczeniami DFT.

Przy temperaturze $T = 300 \text{ K}$ wartość κ dla badanych materiałów mieściła się w zakresie $0,24 - 0,32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Tak niskie wartości były porównywalne z przewodnictwem cieplnym Cu_3SbS_3 ($0,30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ¹¹¹), a jednocześnie znacząco niższe niż dla $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($0,85 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ¹²¹). Zjawisko to może być powiązane z wysoką ruchliwością jonów miedzi (*liquid-like nature*), która jest bardziej prawdopodobna w tetraedrytach bogatych w Cu. Jak wielokrotnie wykazano w literaturze dotyczącej zarówno argyrodrytów^{225,226}, jak i tetraedrytów^{114,150,227}, migracja jonów Cu może silnie zakłócać propagację fononów, prowadząc do obniżenia wartości przewodnictwa cieplnego. Dodatkowo w przypadku badanych materiałów nanokrystaliczny charakter przygotowanych próbek może powodować dodatkowe silne obniżenie wartości przewodnictwa cieplnego.

Wyniki pomiarów właściwości termoelektrycznych badanych materiałów w funkcji temperatury w postaci pastylek przedstawiono na Rysunku 37.



Rysunek 37. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy PF (c), przewodnictwo cieplne (d), parametr ZT (e) badanych materiałów.

Dla wszystkich badanych materiałów zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury przypomina typowe zachowanie półprzewodników (Rysunek 37a). W zakresie temperatur 300 - 575 K zaobserwowano nieznaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego, który można przypisać efektowi samodomieszkowania (*self-doped region*) w obszarze półprzewodnika samoistnego. Powyżej 575 K silny wzrost przewodnictwa elektrycznego wraz ze wzrostem temperatury można przypisać przejściu do obszaru przewodnictwa własnego (*intrinsic region*). Uzyskane wartości przewodnictwa elektrycznego $\sigma = 1 - 10 \text{ Scm}^{-1}$ dla otrzymanych materiałów w badanym zakresie temperatur były niższe niż te typowo raportowane dla tetraedrytów ubogich w Cu ($400 - 1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ¹²⁰) oraz bogatych w Cu ($20 - 200 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ¹¹⁴) w podobnych temperaturach. Może to być wynikiem niskiej koncentracji nośników oraz ich niskiej ruchliwości, co potwierdzają literaturowe doniesienia o wyjątkowo dużej ruchliwości jonów Cu (*liquid-like nature*) w tetraedrytach bogatych w miedź. Przy 370 K zauważalne przerwy w monotonicznym wzroście wartości σ mogą być przypisane przejściom fazowym wtórnej fazy Cu₂S^{228,229}. Jednakże efekt ten, podobnie jak niewielkie obniżenie wartości przewodnictwa przy 480 K, mogą się również pokrywać z efektami endotermicznymi fazy tetraedrytu bogatego w miedź, co zostało zauważone przez Vaquero i in.¹¹⁴.

Wartości współczynnika Seebecka były znacznie wyższe niż wcześniej raportowano dla tetraedrytów zarówno bogatych w Cu ($80 - 225 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ¹¹⁴), jak i ubogich w Cu ($60 - 140 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ¹²⁰) (Rysunek 37b). Rekordowo wysokie wartości S można przypisać niskiej koncentracji nośników i stosunkowo dużej masie efektywnej, jak omówiono powyżej. W zakresie 300 - 400 K wartości S pozostawały praktycznie stałe, po czym w przedziale 400 - 575 K obserwowano wyraźny wzrost. Podobne tendencje dla tetraedrytów bogatych w miedź były już wcześniej raportowane^{113,114}. Zjawisko to przypisuje się zwiększonej ruchliwości jonów miedzi w wysokiej temperaturze^{114,227}. W zakresie temperatur 575 - 725 K współczynnik Seebecka wykazywał już tendencję spadkową, typową dla półprzewodników samoistnych.

Współczynnik mocy PF dla badanych materiałów tetraedrytowych przedstawiono w funkcji temperatury na Rysunku 37c. Dzięki bardzo wysokiej wartości współczynnika Seebecka, dla najlepszej próbki (czas syntezy 2 dni) PF osiągnął wartość $1,7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze 723 K.

Złożona komórka elementarna tetraedrytu bogatego w Cu, z częściowo obsadzonymi pozycjami Cu, sprzyja ruchliwości jonów miedzi w sieci krystalicznej, co prowadzi do ultraniskiego przewodnictwa cieplnego w całym badanym zakresie temperatur. Podobny mechanizm opisali Yan i in.¹¹³, wskazując, że wysoka ruchliwość atomów Cu w tetraedrytach

bogatych w miedź powodują zaburzenia w sieci krystalicznej w wysokich temperaturach, skutecznie ograniczając transport fononów. Wartości przewodnictwa cieplnego wykazują tendencję spadkową zmniejszając się z $\sim 0,24 - 0,32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 300 K do $0,18 - 0,22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 725 K. Najniższą wartość przewodnictwa cieplnego równą $0,17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 625 K zaobserwowano dla materiału otrzymanego po 5 dniach syntezy, co stanowi jedną z najniższych wartości obserwowanych w materiałach tetraedrytowych (Rysunek 37d).

Obliczone wartości współczynnika ZT w funkcji temperatury przedstawiono na Rysunku 37e. Mimo umiarkowanych wartości PF dla badanych tetraedrytów bogatych w Cu, uzyskano wysokie wartości parametru ZT , co wynikało przede wszystkim z ich wyjątkowo niskiego przewodnictwa cieplnego. W całym badanym zakresie temperatur parametr ZT systematycznie wzrastał, bez oznak efektu bipolarnego (spadku ZT), co można przypisać stosunkowo szerokiej przerwie energetycznej tetraedrytów ($1 - 1,4 \text{ eV}^{130,230}$). Najwyższą wartość współczynnika $ZT = 0,65$ w temperaturze 725 K uzyskano dla materiału otrzymanego po 2 dniach syntezy. Dalsza poprawa właściwości termoelektrycznych badanych tetraedrytów bogatych w Cu wymaga starannej optymalizacji koncentracji nośników, na czym skupiono się w kolejnym rozdziale.

5.3 Wpływ ilości Cu na właściwości tetraedrytów

Przeprowadzono 3 syntezy tetraedrytów o różnych składach nominalnych: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Dla lepszej przejrzystości oznaczono poszczególne próbki jako C1 ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), C2 ($\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) i C3 ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$). Wykonanie syntez na dodatkowe składki nominalne miało na celu otrzymanie materiałów o wyższych wartościach parametrów termoelektrycznych poprzez zwiększenie koncentracji nośników, zmniejszając liczbę atomów miedzi w składzie nominalnym tetraedrytu. Tetraedryty zsyntezowano tą samą metodą solwotermalną, co w poprzednim podrozdziale, wprowadzając jednak kilka modyfikacji przedstawionych w Podrozdziale 1.1 Rozdziału IV. Celem zmian była eliminacja istotnych zanieczyszczeń antymonem w produktach końcowych oraz uniknięcie przemian fazowych tetraedrytów podczas procesu spiekania, obserwowanych w poprzednim rozdziale. Dodatkowo obniżono więc temperaturę spiekania proszków z 723 K do 573 K. Za najbardziej optymalny czas syntezy przyjęto 5 dni, ponieważ w poprzednim podrozdziale wykazano, że dla tego czasu otrzymano najmniej produktów ubocznych w zsyntezowanym proszku. Ponadto materiał ten charakteryzował się najniższymi wartościami przewodnictwa cieplnego. Gęstości otrzymanych pastylek mierzono po procesie PECS oraz ponownie po wykonaniu wysokotemperaturowych pomiarów właściwości termoelektrycznych (Tabela 9). Po pomiarach zaobserwowano

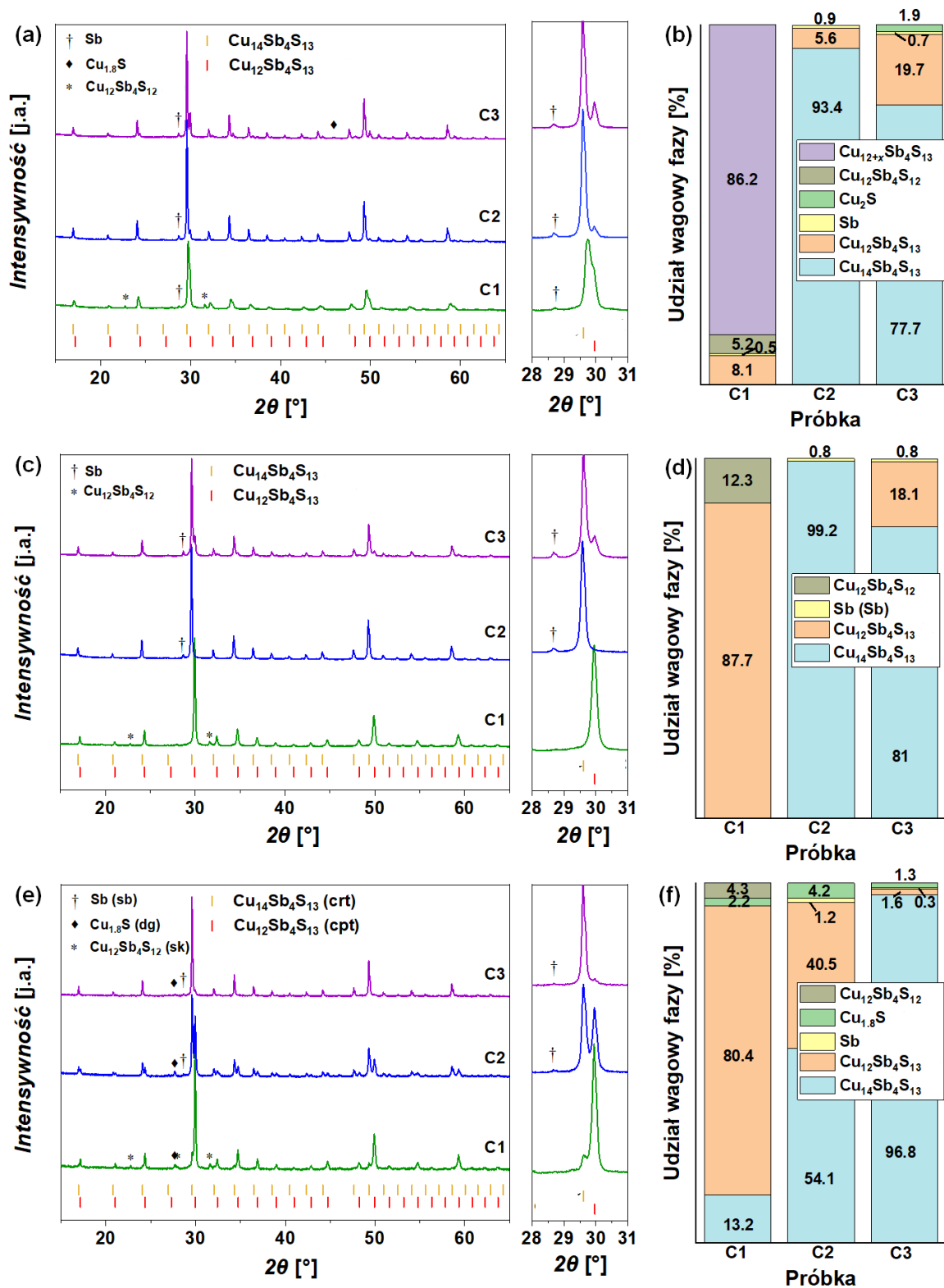
nieznaczny wzrost gęstości względnej, czego można się spodziewać na skutek dodatkowego wyżarzania próbek i wzrostu ziaren, co jest zjawiskiem typowym dla materiałów nanokrystalicznych.

Tabela 9. Zmierzone gęstości przygotowanych próbek po procedurze PECS oraz po pomiarach wysokotemperaturowych.

Próbka	Gęstości próbek po procedurze PECS			Gęstości próbek po pomiarach		
	Zmierzona gęstość [g/cm ³]	Gęstość teoretyczna [g/cm ³]	%	Zmierzona gęstość [g/cm ³]	Gęstość teoretyczna [g/cm ³]	%
C1	3,98	5,10	78	4,13	5,13	81
C2	4,33	5,17	84	4,45	5,18	86
C3	4,48	5,16	87	4,59	5,17	89

5.3.1 Właściwości strukturalne

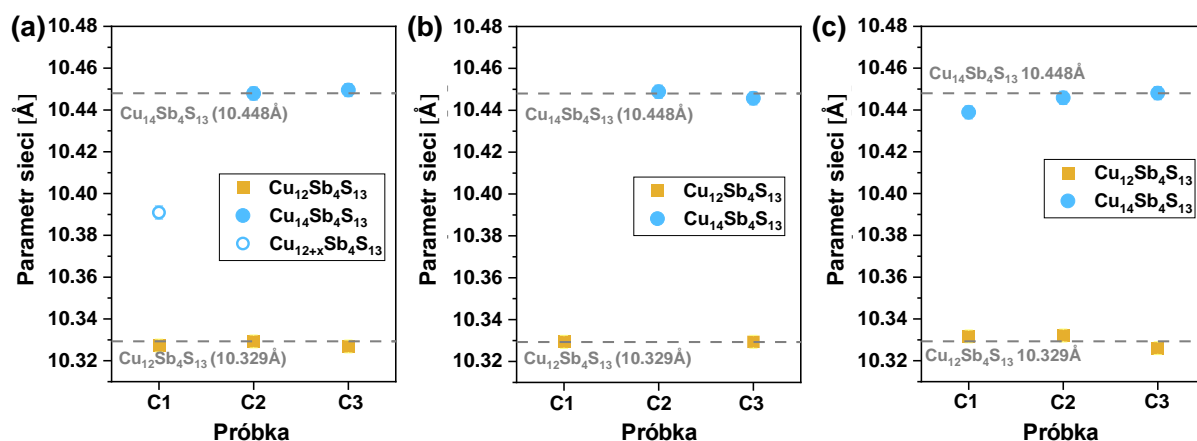
Analizę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) zastosowano do zbadania struktury krystalicznej otrzymanych materiałów: proszków uzyskanych po syntezie, zmielonych pastylek po procedurze PECS oraz zmielonych pastylek po pomiarach wysokotemperaturowych. Dyfraktogramy XRD badanych próbek przedstawiono na Rysunkach 38a,c oraz e. Dla próbki proszku C3 o nominalnym składzie Cu₁₄Sb₄S₁₃, fazą główną obserwowaną po syntezie był tetraedryt bogaty w Cu (Cu₁₄Sb₄S₁₃), stanowiący 77,7% udziału wagowego. Obecny był również tetraedryt ubogi w Cu (19,7%), a także niewielkie ilości produktów ubocznych: Cu_{1,8}S (1,9%) i Sb (0,7%). W przypadku próbki C2 o nominalnym składzie Cu₁₃Sb₄S₁₃ zawartość fazy Cu₁₄Sb₄S₁₃ była istotnie wyższa (93,4%), przy braku zanieczyszczeń w postaci Cu_{1,8}S. Wyniki te są zgodne z przedstawionymi w Podrozdziale 5.1 Rozdziału IV obliczeniami DFT energii całkowitej, mówiącymi, że faza Cu₁₃Sb₄S₁₃ jest termodynamicznie niestabilna i wykazuje tendencję do rozkładu na fazy Cu₁₂Sb₄S₁₃ i Cu₁₄Sb₄S₁₃. Przewaga fazy Cu₁₄Sb₄S₁₃ w próbce C2 jest spójna z obserwacjami Makovicky'ego i Skinnera²³¹, według których tetraedryt bogaty w miedź zawiera w rzeczywistości nieco mniej Cu (ok. Cu_{13,8}Sb₄S₁₃). Nadmiar miedzi w próbce C3 wytrącał się w postaci fazy Cu_{1,8}S, co tłumaczy jej brak w próbce C2, gdzie obecne były wyłącznie obie fazy tetraedrytowe i antymon. W przypadku próbki C1 o składzie nominalnym Cu₁₂Sb₄S₁₃, główną fazą był tetraedryt o parametrze sieci $a = 10,390(1) \text{ \AA}$ (Rysunek 36). Ta wartość a mieści się pomiędzy parametrami sieci podanymi w literaturze dla tetraedrytów ubogich w Cu ($10,323(1) \text{ \AA}$ ²³¹) i bogatych w Cu ($10,448(1) \text{ \AA}$ ²³¹) i jest ściśle zgodna z parametrem sieci dla naturalnego minerału tetraedrytu ($10,3908(6) \text{ \AA}$ ¹¹⁵). Próbka C1 nie wykazywała zanieczyszczeń takich jak Sb lub Cu_{1,8}S, jednakże wykryto znaczną ilość Cu₃SbS₃.



Rysunek 38. Dyfraktogramy XRD zszyntezowanych proszków (a), pastylek po procedurze PECS (c) i pastylek po pomiarach (e). Zawartość fazowa proszków po syntezie (b), pastylek po procedurze PECS (d) i pastylek po pomiarach (f) uzyskana przy użyciu metody Rietvela.

Spiekanie metodą PECS w temperaturze 573 K w przypadku próbki C1 spowodowało przekształcenie tetradrytu o odchylnym parametrze w typowy tetradryt $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, a udział Cu_3SbS_3 zwiększył się z 5,2% do 12,3%. Takie zestawienie wyników wskazuje na przejściowe odchylenia od stechiometrii po syntezie oraz wynikające z nich niejednorodności składu i naprężenia resztkowe. Czynniki te mogły chwilowo zmieniać parametr sieci a , a po obróbce cieplnej parametr wrócił do wartości równowagowej właściwej dla tetradrytu ubogiego w Cu. Zestawienie parametrów sieci dla zbadanych materiałów przedstawiono na Rysunku 39. Wszystkie próbki po spiekaniu charakteryzowały się wartościami parametrów sieci zgodnymi z typowymi danymi literaturowymi. W przypadku próbek C2 i C3 proces spiekania metodą PECS nie spowodował istotnych zmian w składzie fazowym materiałów (Rysunek 38c,d).

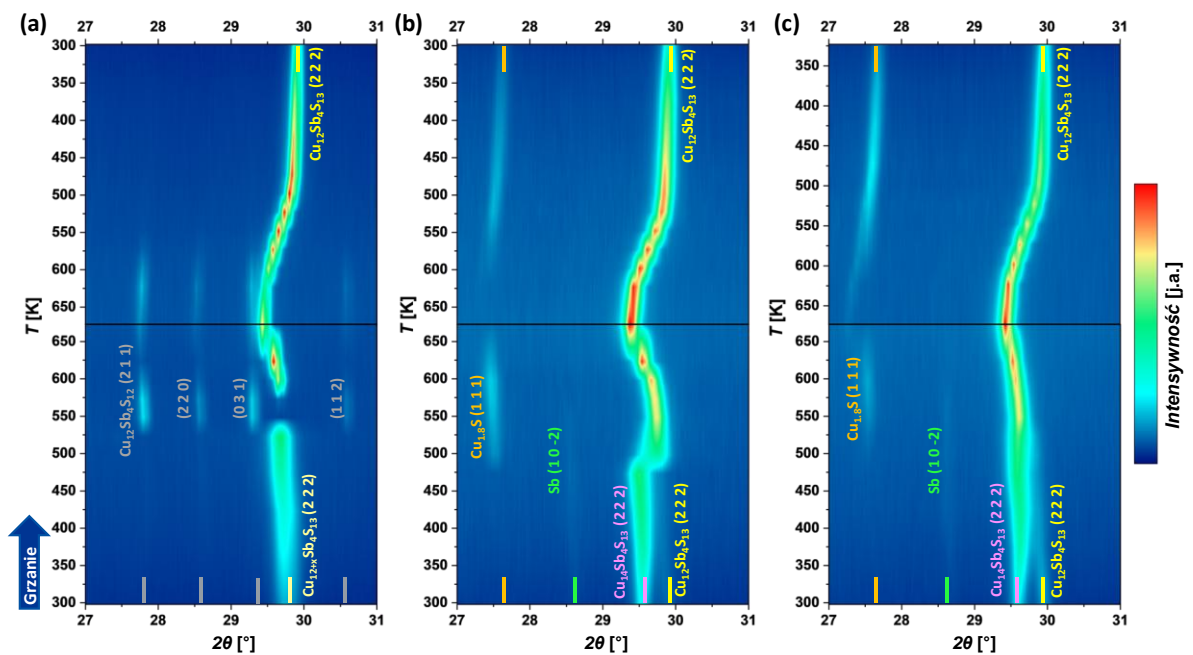
Podczas pomiarów w wysokiej temperaturze (do 673 K) w spieczonych pastylkach zaszły istotne zmiany w udziałach wagowych poszczególnych faz (Rysunek 38e,f). W próbkach C3 i C1 zawartości faz $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ oraz $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ były zbliżone do ich składów nominalnych. W szczególności próbka C3 zawierała aż 96,8% fazy $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, co stanowi powtórzenie efektu obserwowanego wcześniej dla tetradrytów bogatych w Cu opisanych w poprzednim podrozdziale. Próbka C2 zawierała dwie fazy tetradrytowe o porównywalnych udziałach wagowych, z ilościową przewagą $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, co jest zgodne z przewidywaniami, biorąc pod uwagę niestabilność fazy $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Dodatkowo, po pomiarach w wysokiej temperaturze we wszystkich próbkach stwierdzono niewielką obecność fazy $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.



Rysunek 39. Parametry sieciowe proszków tetradrytowych po syntezie (a), pastylek po procedurze PECS (b) i pastylek po obróbce wysokotemperaturowej (c) uzyskane przy użyciu metody Rietwelda.

W celu wyjaśnienia obserwowanych zmian w składzie fazowym oraz prześledzenia ewolucji faz w funkcji temperatury przeprowadzono wysokotemperaturowe pomiary XRD w zakresie 293 – 673 K dla wszystkich próbek proszkowych otrzymanych po syntezie. Schematyczne przedstawienie wszystkich przemian zachodzących w badanych materiałach

zilustrowano na Rysunku 40. Podczas nagrzewania, zarówno w przypadku próbki C2, jak i C3, zaobserwowano stopniowe zbliżanie się i łączenie głównych refleksów obu faz tetraedrytowych (2 2 2) w pojedynczy refleks, co świadczy o powstawaniu roztworu stałego tetraedrytu (Rysunek 40b,c). W próbce C3 proces ten rozpoczął się w temperaturze około 523 K, natomiast w próbce C2 w okolicach 473 K. Wyniki te są zgodne z obserwacjami Vaqueiro i in.¹¹⁴, którzy zauważyli, że dwie fazy tetraedrytowe przekształcają się w jedną podczas nagrzewania, co następowało w temperaturze 553 K dla próbki $\text{Cu}_{12,3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i 493 K dla próbki $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Z kolei Tatsuka i Morimoto¹⁰⁹ zasugerowali, że temperatura ta jest silnie zależna od składu materiału i według ich badań połączenie dwóch faz tetraedrytu w jedną następowało już przy 368 K dla próbki o składzie $\text{Cu}_{12,88}\text{Sb}_{4,09}\text{S}_{13}$. Zaobserwowane w literaturze rozbieżności w określaniu temperatury formowania się roztworu stałego tetraedrytu mogą wynikać z nierównowagowych warunków podczas pomiarów lub zastosowania odmiennych metod badawczych w poszczególnych pracach.

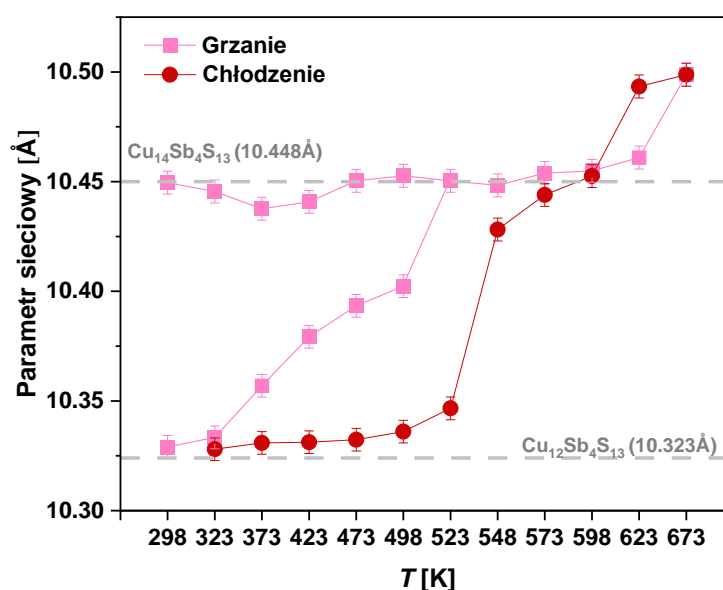


Rysunek 40. Wysokotemperaturowe dyfraktogramy rentgenowskie próbek proszku C1 (a), C2 (b) i C3 (c). Cykle ogrzewania/chłodzenia są przedstawione kolejno od dołu do góry.

W próbkach C2 i C3, po przekształceniu tetraedrytu bogatego w Cu i ubogiego w Cu w pojedynczą fazę, zaobserwowano wytrącanie się fazy $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (1 1 1). Ponadto, na Rysunku 40b,c widać, że słabe refleksy antymonu ((1 0 -2)) zanikają w temperaturze 548 K dla próbki C2 i 573 K dla próbki C3, co wskazuje na całkowite rozpuszczenie Sb w trakcie pomiarów.

Wraz ze wzrostem temperatury w obu próbkach C2 i C3 zaobserwowano przesunięcie w lewo głównego refleksu roztworu stałego tetraedrytu, co wskazuje na zwiększenie parametru

sieci (Rysunek 40b,c). W próbce C3 zmiany te zachodziły stopniowo, natomiast w próbce C2 nastąpiło gwałtowne przesunięcie refleksów, co mogło być związane z jej stanem metastabilnym i dominacją tetraedrytu bogatego w Cu. Podczas chłodzenia główny refleks tetraedrytu (2 2 2) przesuwał się w prawo, co odpowiada zmniejszeniu parametru sieci w obu próbkach. Ostatecznie, po zakończeniu pomiarów, w materiałach stwierdzono obecność wyłącznie tetraedrytu ubogiego w Cu. Szczegółową ewolucję parametrów sieci dla próbki C3 w funkcji temperatury, zarówno podczas ogrzewania, jak i chłodzenia, przedstawiono na Rysunku 41.



Rysunek 41. Zmiana parametrów sieci faz tetraedrytowych próbki C3 wraz z temperaturą (293 – 673 K). Parametry sieci określono przy użyciu metody Rietvela.

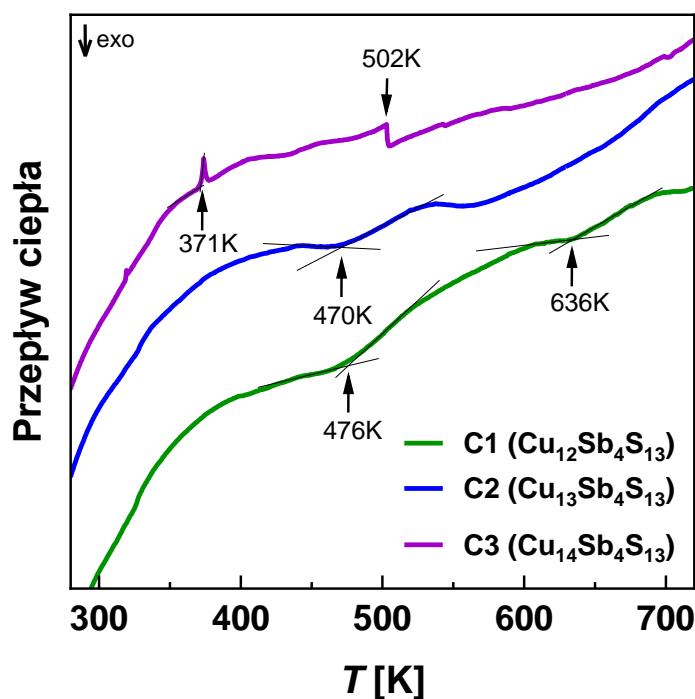
Zaobserwowane wyniki wydają się różnić od danych przedstawionych w literaturze przez Vaqueiro i in.¹¹⁴, gdzie przekształcenie dwóch faz tetraedrytowych w pojedynczy tetraedryt było odwracalne. Jednakże, ta rozbieżność może być wyjaśniona różnicami w szybkości zmian temperatury podczas pomiarów lub wspomnianymi wcześniej różnicami w metodach pomiarowych stosowanych w obu badaniach. Vaqueiro i in.¹¹⁴ przeprowadzili pomiary wysokotemperaturowe, stosując próbki zamknięte w próżniowych ampułkach, aby zapobiec zmianom składu materiałów, takim jak ulatnianie się siarki. W niniejszej pracy, pomiary przeprowadzono w otwartym układzie, dlatego próbki zaczęły częściowo się rozkładać, co sprawiło, że zaobserwowany proces stał się nieodwracalny. Potwierdza to również znacząca obecność $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ w próbkach C2 i C3 po pomiarach. Dodatkowo również Barbier i in.¹⁵² zauważyli znaczny wpływ efektów kinetycznych na rozkład tetraedrytu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Autorzy zaobserwowali, że długoterminowe pomiary tetraedrytu w wysokich

temperaturach w układzie otwartym doprowadziły do zmian w składzie materiału, w tym ubytku siarki i antymonu.

W przypadku próbki C1 zaobserwowano, że metastabilny związek tetraedrytu o parametrze sieci 10,390(1) Å rozkłada się w temperaturze 540 K do fazy Cu_3SbS_3 , która następnie częściowo przekształca się w stały roztwór tetraedrytu w temperaturze 590 K (Rysunek 40a). Związek Cu_3SbS_3 pozostaje obecny powyżej 540 K podczas ogrzewania, a następnie zanika podczas chłodzenia poniżej 570 K. Jednak podczas ogrzewania, w około 623 K, intensywności związane z fazą Cu_3SbS_3 stały się niemal niewidoczne na dyfraktogramie. Obserwację tę można wyjaśnić, odwołując się do pracy Tatsuki i Morimoto¹⁰⁹, którzy opisali istnienie fazy zwanej pseudotetraedrytem, która jest nadstrukturą o dwukrotnie większym parametrze komórki niż tetraedryt ($a = 20,848(6)$ Å dla $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0,99}\text{S}_3$). Autorzy wykazali, że pseudotetraedryt jest stabilny do temperatury 623 K i zmienia się w normalny tetraedryt ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) w tej temperaturze, podczas gdy w 634 K ponownie pojawia się wysokotemperaturowa modyfikacja związku $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0,99}\text{S}_3$. Wyniki te zgadzają się z temperaturami przejścia zaobserwowanymi w niniejszej pracy. Ponadto Barbier i in.¹⁵² zauważyli, że $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ulega złożonemu rozkładowi do Cu_3SbS_3 w temperaturze od 673 K do 753 K. Różnice w temperaturach przejścia w obu badaniach mogą być przypisane nieco odmiennym składom chemicznym badanych materiałów. Ponadto Tatsuka i Morimoto¹⁰⁹ również zgłosili istotny wpływ szybkości chłodzenia oraz specyfiki procedury technologicznej na przejścia fazowe w tetraedrytach, a także na składy chemiczne otrzymanych produktów. Czynniki te mogą wyjaśniać zaobserwowane w niniejszej pracy różnice w składzie chemicznym obserwowane między próbkami proszków po syntezie, po badaniach wysokotemperaturowych oraz w pastylkach po obróbce temperaturowej.

Wykonano również analizę DSC dla wszystkich próbek proszkowych, co przedstawia Rysunek 42. Krzywa DSC dla próbki C3 pokazuje pik endotermiczny rozpoczynający się w temperaturze około 370 K, który najprawdopodobniej pochodzi od przemian fazowych fazy $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ^{228,229}. Następnie, w temperaturze około 502 K, występuje wyraźna histereza, która została również zaobserwowana przez Vaqueiro i in.¹¹⁴ i przypisana przechodzeniu dwóch faz tetraedrytowych w roztwór stały. Krzywe DSC dla próbek C1 i C2 znacznie różnią się od danych uzyskanych dla próbki C3. Jednym z powodów jest brak zanieczyszczeń $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ w tych dwóch próbkach. Szerokie piki endotermiczne rozpoczynające się od około 470 K i 476 K zaobserwowano odpowiednio w próbkach C2 i C1. W przypadku próbki C2 pik ten można przypisać jako przejście dwóch faz tetraedrytowych w roztwór stały i wytrącenie się fazy $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, jak zasugerowano w analizie wysokotemperaturowych pomiarów XRD. W przypadku

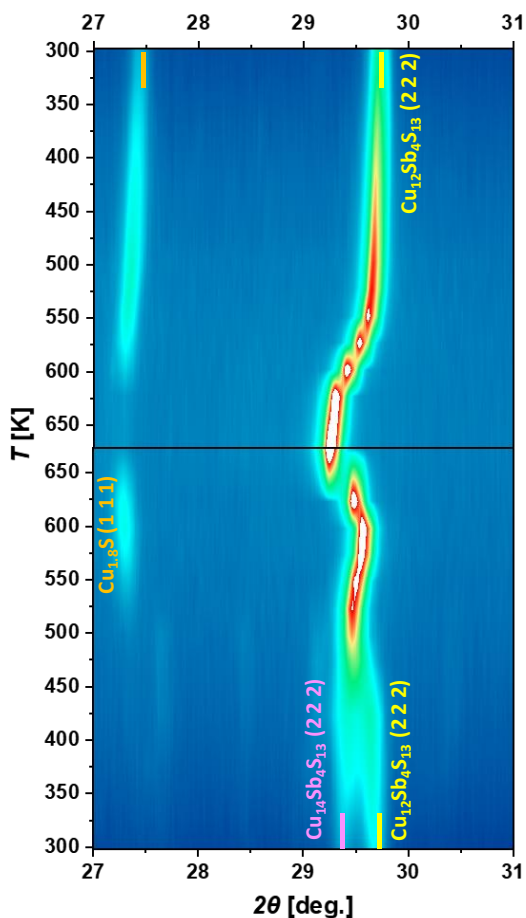
próbki C1 pik rozpoczynający się w 476 K najprawdopodobniej odnosi się do rozkładu stałego roztworu tetraedrytu do fazy Cu_3SbS_3 . Co więcej, dla próbki C1 zaobserwowano kolejny szeroki pik rozpoczynający się przy około 636 K. Pik ten może reprezentować transformację $\text{Cu}_3\text{Sb}_{0,99}\text{S}_3$ w tetraedryt ubogi w Cu, co opisano w przypadku pomiarów wysokotemperaturowych XRD. Rozbieżności między wysokotemperaturowymi pomiarami XRD a pomiarami DSC mogą wynikać z różnic w metodach badawczych oraz różnych czasach utrzymywania próbek w danej temperaturze.



Rysunek 42. Termogram DSC proszków po syntezie.

Dodatkowo, w celu oceny wpływu procesu spiekania na przemiany fazowe w badanych próbkach, przeprowadzono wysokotemperaturową analizę XRD pastylki C2 po pomiarach właściwości transportowych (Rysunek 43). Podobnie jak w przypadku proszków po syntezie, przemiana dwóch faz tetraedrytowych w pojedynczy tetraedryt okazała się nieodwracalna. Po ochłodzeniu badanego materiału stwierdzono obecność wyłącznie tetraedrytu uboższego w Cu. Otrzymany skład różnił się od składu pastylek po pomiarach w wysokiej temperaturze przedstawionego na Rysunku 38e, co potwierdza istotny wpływ obróbki cieplnej na skład chemiczny tetraedrytów. Warto podkreślić, że historia termiczna ma kluczowe znaczenie dla zachodzących przemian fazowych. Zostało to potwierdzone w pracy Barbiera i innych¹⁵², gdzie autorzy wskazali, że w trakcie wysokotemperaturowych pomiarów XRD próbka była utrzymywana w danej temperaturze przez około dwie godziny dla każdego punktu

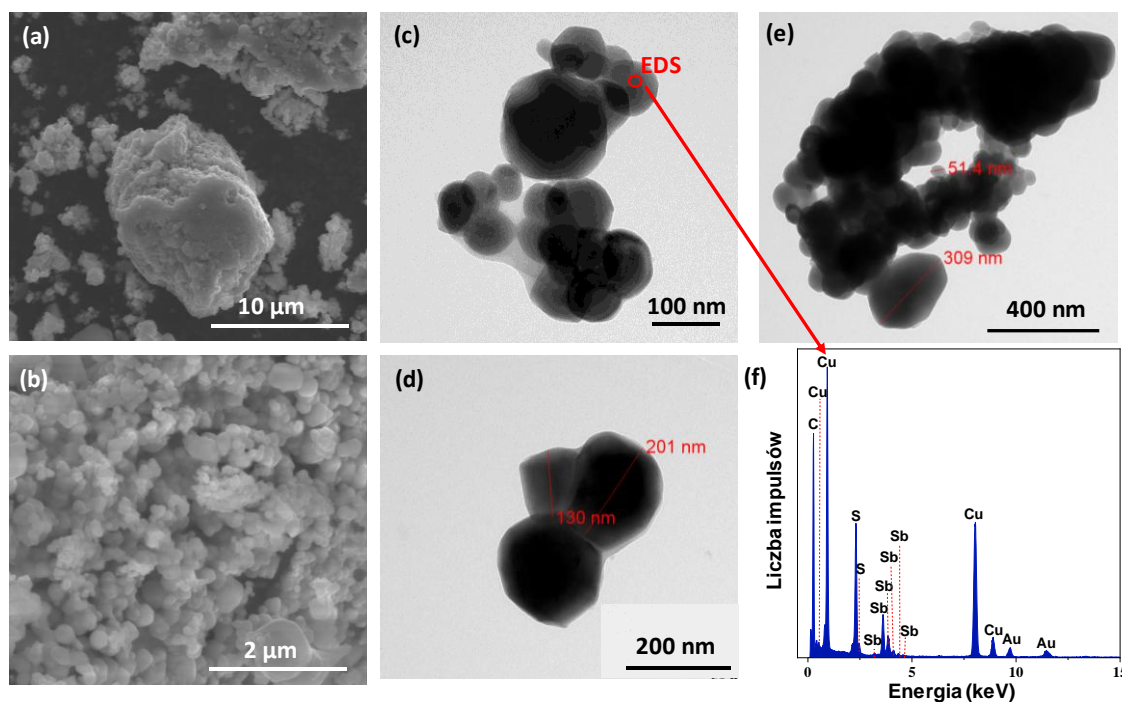
pomiarowego. Tymczasem w innych badaniach stosuje się ciągle nagrzewanie, co prowadzi do odmiennych efektów chemicznych w zależności od przebiegu procesu cieplnego.



Rysunek 43. Wysokotemperaturowe dyfraktogramy XRD pastylki C2 po pomiarach. Cykle ogrzewania/chłodzenia są skierowane od dołu do góry.

5.3.2 Właściwości mikrostrukturalne

Rysunek 44 przedstawia obrazy SEM i TEM oraz wykres analizy EDS próbki proszku C3 po syntezie. Na obrazach SEM widoczne są agregaty ziaren zbudowane z mniejszych, nanometrycznych cząstek (Rysunek 44a,b), co jest zgodne z obserwacjami opisanymi wcześniej dla nanocząstek tetradrytowych w poprzednim podrozdziale. Wyniki te potwierdzają również obrazy TEM, na których zaobserwowano nanocząstki o rozmiarach w zakresie od 50 do 300 nm (Rysunek 44c–e). Analiza EDS (Rysunek 41f) potwierdziła obecność pierwiastków Cu, Sb i S w badanym materiale, przy proporcjach atomowych zbliżonych do składu nominalnego tetradrytów.



Rysunek 44. Obrazy SEM (a, b), obrazy TEM (c-e) i analiza EDS (f) próbki proszku C3. Analizę EDS przeprowadzono dla punktów zaznaczonych czerwonym okręgiem na zdjęciu (c).

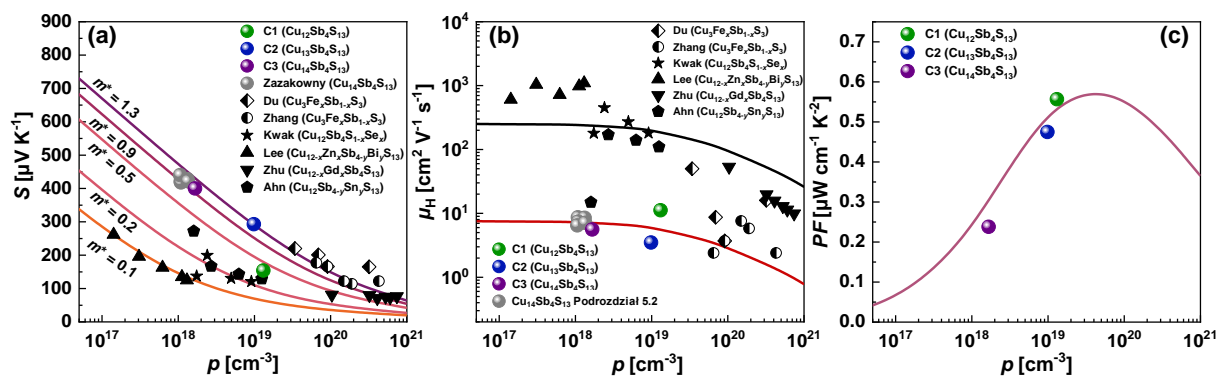
Obrazy SEM powierzchni pastylek po procedurze PECS przedstawiono na Rysunku 45. Analiza EDS wskazuje, że wszystkie próbki składają się z obu faz tetraedrytowych (tetraedryt bogaty i ubogi w Cu). Obydwie fazy wykazują obecność pierwiastków Cu, Sb i S w stosunkach wagowych zgodnych z tetraedrytami. Jednak ze względu na ich wymieszanie określenie dokładnego składu poszczególnych związków przy użyciu samego EDS nie jest możliwe. We wszystkich próbkach zaobserwowano jasne wtrącenia Sb o wielkości submikronowej, przy czym największą ilość tego pierwiastka wykryto w próbce C3. Ilości te są dużo mniejsze niż w przypadku tetraedrytów wykonanych w poprzednim rozdziale, co potwierdza słusność zastosowania mielenia kulowego Sb zastosowanego do syntezy zamiast mielenia w móżdżerze. Próbki C2 i C3 zawierają także ciemnoszare wtrącenia, które zidentyfikowano poprzez analizę EDS jako fazę Cu_{2-x}S . Wyniki te są zgodne z analizą XRD.

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ jest materiałem typu p z dwiema dziurami na jednostkę wzoru, co skutkuje najwyższą koncentracją nośników i jednocześnie najniższym współczynnikiem Seebecka w całym szeregu. Dodanie dodatkowych atomów Cu prowadzi do obniżenia koncentracji nośników, a tym samym do zwiększenia wartości współczynnika Seebecka. Uzyskane wyniki eksperymentalne są zgodne z obliczeniami DFT opisanymi w poprzednim rozdziale (Podrozdział 5.1 Rozdziału IV), w których wykazano, że wprowadzanie atomów Cu do tetraedrytu $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ przesuwa poziom Fermiego bliżej krawędzi pasma walencyjnego. Skutkuje to obniżeniem koncentracji nośników i wzrostem wartości współczynnika Seebecka w tetraedrytach bogatych w Cu.

Tabela 10. Współczynnik Seebecka S , przewodnictwo elektryczne σ , przewodnictwo cieplne κ , koncentracja nośników p , ruchliwość nośników Halla μ_H , masa efektywna DOS m^* dla badanych materiałów w $T = 300$ K.

Próbka	Skład nominalny	S [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	κ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	p [cm^{-3}]	μ_H [$\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]	m^*/m_e
C1	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	154	23,51	0,25	$1,3 \times 10^{19}$	11,2	0,42
C2	$\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	293	5,52	0,26	$9,8 \times 10^{18}$	3,5	1,40
C3	$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	400	1,49	0,25	$1,7 \times 10^{18}$	5,6	1,05

Aby lepiej zrozumieć właściwości transportowe badanych materiałów tetraedrytowych, sporządzono wykresy przedstawiające współczynnik Seebecka i ruchliwość Hall'a w funkcji koncentracji nośników p w temperaturze 300 K (Rysunek 46). Współczynnik Seebecka zależny od p obliczono przy użyciu modelu pasma Kane'a, przyjmując fonony akustyczne jako główny mechanizm rozpraszania (z parametrem rozpraszania $r = 0$). Szczegółowe informacje na temat obliczeń znajdują się w publikacjach ^{102,221,232}. Rysunek 46a przedstawia znaczną zmienność koncentracji nośników i mas efektywnych dla badanych tetraedrytów, a także tych opisywanych w literaturze ^{111,112,121,146,222–224}. Ta zmienność wskazuje, że koncentracja nośników i struktura pasm mogą być skutecznie modyfikowane, co spełnia kluczowe wymagania dla wysokoefektywnych materiałów termoelektrycznych ²³³.

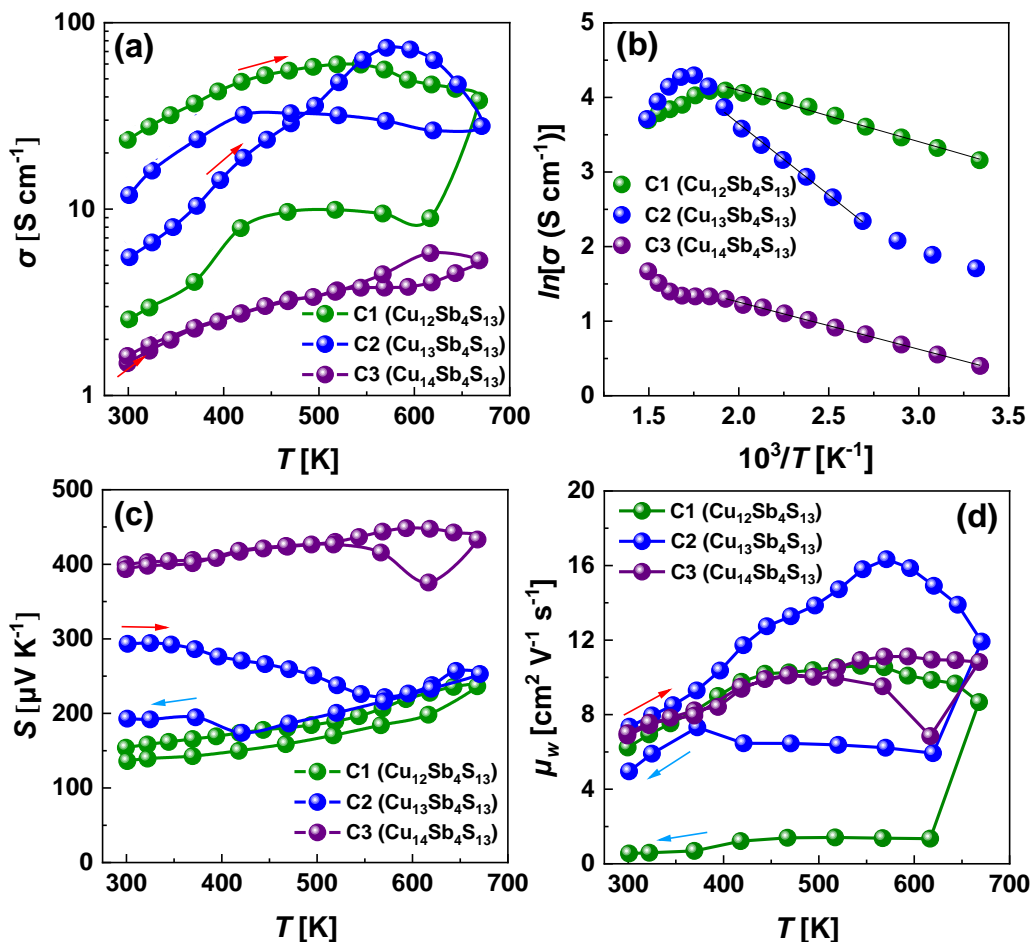


Rysunek 46. Wykres Pisarenko współczynnika Seebecka (a) i ruchliwości Hall'a (b) w zależności od koncentracji nośników dla badanych materiałów tetradrytowych oraz (c) obliczone i eksperymentalne wartości PF w funkcji koncentracji nośników w temperaturze pokojowej. Dla porównania na wykresie zaznaczono również dane literaturowe pochodzące z referencji ^{111,112,121,146,222–224}. Linie ciągłe na panelach (a-c) przedstawiają zależności obliczone za pomocą modelu pasma Kane'a, uwzględniając różne masy efektywne.

Jak przedstawia Rysunek 46a masy efektywne tetradrytów ubogich w Cu (dane literaturowe) zmieniają się w szerokim zakresie od $0,1 m_e$ do $1,3 m_e$. W niniejszej pracy badane próbki C2 i C3 mają wysoką masę efektywną odpowiednio $1,4 m_e$ i $1,05 m_e$, podczas gdy próbka C1 ma mniejszą masę efektywną wynoszącą $0,42 m_e$. Wskazuje to na zwiększanie się masy efektywnej wraz ze wzrostem zawartości Cu w próbkach. Zjawisko to można przypisać modyfikacji pasma walencyjnego ze względu na wysoką ruchliwość jonów Cu (*liquid-like nature*), czego nie można uwzględnić podczas obliczeń DFT. Dodatkowo ruchliwość Halla μ_H dla badanych materiałów C2 i C3 jest nieco niższa w porównaniu do tetradrytu C1 (Rysunek 46b i Tabela 10), co jest zgodne z niższą gęstością stanów (DOS) oraz mniejszą masą efektywną zaobserwowaną w tej próbce. Przeprowadzono także obliczenia współczynnika mocy PF na podstawie obliczonego współczynnika Seebecka oraz ruchliwości nośników ładunku (Rysunek 46c) z wykorzystaniem modelu pasma Kane'a. Próbki C1 i C2 osiągają wartości współczynnika mocy zbliżone do obliczonych wartości maksymalnych w temperaturze pokojowej, jednak dalsza optymalizacja koncentracji nośników jest wciąż konieczna.

Wykonano również badania właściwości termoelektrycznych w zakresie temperatur 273 – 673 K. Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury oraz wykres Arrheniusa przedstawiono na Rysunku 47a i b. Próbka C3 charakteryzowała się najniższymi wartościami przewodnictwa elektrycznego, mieszczącymi się w przedziale 1,5 do $5,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($E_a = 0,11 \text{ eV}$), co potwierdza zachowanie typowe dla półprzewodnika samoistnego. Uzyskane rezultaty są zgodne z charakterystyką opisaną w poprzednim podrozdziale dla tetradrytów bogatych w Cu, przygotowanych na ten sam skład nominalny ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), co wskazuje na powtarzalność otrzymanych właściwości. Dla próbki C1 zarejestrowano wyższe wartości przewodnictwa

elektrycznego niż dla próbki C3. Wraz ze wzrostem temperatury przewodnictwo zwiększało się od około $24 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do około $60 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ przy 520 K ($E_a = 0,12 \text{ eV}$), po czym obserwowano jego spadek. Obniżenie wartości przewodnictwa elektrycznego można powiązać z przemianami fazowymi zachodzącymi w materiale. W przypadku próbki C2 odnotowano znacznie bardziej wyraźny wzrost wartości σ w porównaniu z C1, od około $5,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ do wartości maksymalnej $73,4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ przy 571 K ($E_a = 0,33 \text{ eV}$), po czym również nastąpił spadek. Wyższe wartości przewodnictwa elektrycznego próbek C1 i C2 w porównaniu z C3 przypisuje się większej koncentracji nośników w tych materiałach. Wyniki te są jakościowo zgodne z danymi literaturowymi przedstawionymi przez Yan i in.¹¹³, gdzie przewodnictwo elektryczne σ malało wraz ze wzrostem zawartości atomów miedzi w tetradrytach $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Dla próbek C1 i C2 wartości przewodnictwa elektrycznego nie są odtwarzalne podczas pomiarów w trybach grzania i chłodzenia. Efekt ten jest zgodny z przemianami fazowymi zaobserwowanymi w analizie XRD (Rysunek 38c,e). W przypadku próbki C3, pomiary XRD wykazały najmniejsze różnice w składzie próbki przed i po pomiarach, dlatego przewodnictwo elektryczne jest odtwarzalne.



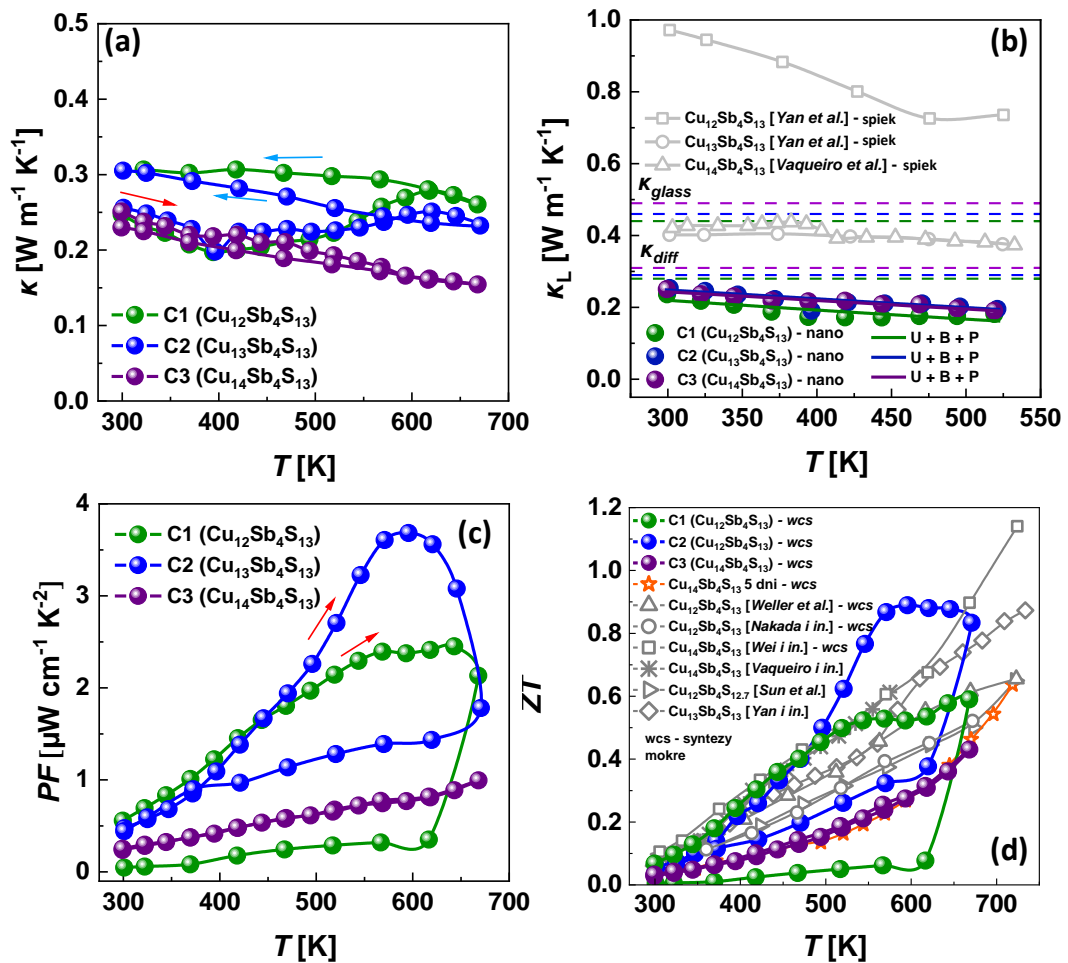
Rysunek 47. Przewodnictwo elektryczne (a), wykres Arrheniusa przewodnictwa elektrycznego (b), współczynnik Seebecka (c) i ruchliwość ważona (*weighted mobility*) (d) badanych tetradrytów.

Na Rysunku 47c przedstawiono zależność wartości współczynnika Seebecka od temperatury dla badanych próbek. Próbki C1 i C3 wykazują rosnącą tendencję wartości S wraz z temperaturą, co jest zgodne z trendami współczynnika Seebecka dla tetradrytów opisanych w poprzednim podrozdziale. W przypadku próbki C2 wartości współczynnika Seebecka są niższe w porównaniu do próbki C3 i pokazują dwa wyraźne regiony. Współczynnik Seebecka najpierw zmniejsza się z $293 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (przy 300 K) do $222 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (przy 571 K), co jest zgodne z zachowaniem charakterystycznym dla półprzewodników samoistnych. Następnie obserwuje się wzrost wartości S , któremu towarzyszy spadek wartości przewodnictwa elektrycznego, co wskazuje na silnie zdegenerowany charakter przewodnictwa. Vaqueiro i in.¹¹⁴ zaobserwowali podobne zachowanie dla tetradrytu bogatego w Cu i przypisali tę zmianę $S(T)$ początkowi ruchliwości jonów miedzi. We wszystkich badanych przez nich próbkach stwierdzono obecność dwóch faz tetradrytowych: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, co jest zbliżone składem do próbki C2 po pomiarach wysokotemperaturowych (Rysunek 38c,e). Możliwe jest również, że wysoka ruchliwość jonów miedzi (*liquid-like nature*) przyczynia się do zaobserwowanych trendów wartości współczynnika Seebecka w próbkach badanych w niniejszej pracy.

Rysunek 47d ilustruje ruchliwość ważoną (*weighted mobility*) w funkcji temperatury badanych materiałów tetradrytowych. Co ciekawe, przy 300 K zależność ruchliwości ważonej od składu chemicznego jest odwrotnie proporcjonalna do trendu ruchliwości Halla (*Hall mobility*), gdzie próbka C1 wykazuje najwyższą ruchliwość, a próbka C2 najniższą (Tabela 10). Obserwację tę można wytłumaczyć zależnością pomiędzy tymi parametrami:

$$\mu_w = \mu_H \left(m^* / m_e \right)^{3/2}, \quad (19)$$

gdzie m^* to masa efektywna gęstości stanów, a m_e oznacza masę elektronu. Najwyższa masa efektywna zaobserwowana dla próbki C2 (Tabela 10) odpowiada najwyższej ruchliwości ważonej w tej serii (Rysunek 47d). Rosnący trend ruchliwości ważonej dla badanych próbek może sugerować, że rozpraszanie fononów na różnych typach defektów, takich jak zjonizowane zanieczyszczenia lub granice ziaren, odgrywa dominującą rolę w transporcie nośników¹¹⁶.



Rysunek 48. Całkowite (a) i sieciowe (b) przewodnictwo cieplne badanych próbek. Linie na wykresie (b) odpowiadają obliczeniom przy użyciu modelu Callawaya^{102,234,235}. U, B i P reprezentują rozpraszanie Umklappa, rozpraszanie na granicach ziaren i rozpraszanie na defektach punktowych. Obliczony współczynnik mocy PF (c) i współczynnik ZT (d) badanych tetraedrytów. Dane literaturowe na Rysunku b podano w celach porównawczych^{113,114}. Źródła wartości parametrów ZT niedomieszkowanych tetraedrytów z literatury na Rysunku d^{112–114,119,157,158,236}.

Na Rysunku 48a przedstawiono wyniki pomiarów przewodnictwa cieplnego wszystkich przygotowanych materiałów tetraedrytowych w badanym zakresie temperatur. Wszystkie próbki charakteryzują się bardzo niskim przewodnictwem cieplnym (poniżej $0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), porównywalnym z wartościami uzyskanymi dla tetraedrytów opisanych w poprzednim rozdziale. Dla próbki C3 obserwuje się wyraźną tendencję spadkową wartości κ , analogiczną do tej zarejestrowanej w poprzednim rozdziale dla materiałów bogatych w Cu. Natomiast w przypadku próbek C1 i C2 zaobserwowano niewielki wzrost wartości κ w zakresie średnich temperatur, co można wiązać ze wzrostem składowej elektronowej przewodnictwa cieplnego. Aby ocenić ten efekt, obliczono sieciowe przewodnictwo cieplne κ_L (Rysunek 48b), odejmując składową elektronową κ_{el} od całkowitego przewodnictwa cieplnego κ . Wartość κ_{el} została obliczona za pomocą prawa Wiedemanna-Franza (równanie 10). Liczbę Lorentza obliczono

z modelu pasma Kane'a, biorąc pod uwagę rozpraszanie akustyczne jako główny mechanizm rozpraszania ($r = 0$), według wzoru przedstawionego w pracy ¹⁰². Niskie wartości κ_L , obserwowane dla wszystkich próbek, są analogiczne do tych uzyskanych w przypadku tetraedrytów bogatych w Cu opisanych w poprzednim podrozdziale i mogą być powiązane z mechanizmami ograniczania transportu fononów omówionymi wcześniej w części teoretycznej (migracja jonów Cu, separacja faz) ¹¹³. Dodatkowo, jak zasugerowano w poprzednim podrozdziale, nanokrystaliczny charakter badanych próbek może stanowić kolejny czynnik silnie obniżający wartość κ_L . Potwierdza to Rysunek 45b, w którym porównano wartości sieciowego przewodnictwa cieplnego materiałów nanostrukturyzowanych otrzymanych w tej pracy z próbkami litymi, przygotowanymi metodami konwencjonalnego spiekania przy tym samym nominalnym składzie chemicznym ^{113,114}. Wyraźnie widać, że próbki nanostrukturyzowane, uzyskane metodą syntezy solwotermalnej, osiągają znacznie niższe wartości κ_L w porównaniu z litymi materiałami polikrystalicznymi (spiekami).

Aby przeanalizować transport ciepła w badanych próbkach tetraedrytowych, przeprowadzono dodatkowo pomiary ultradźwiękowe. Tabela 11 przedstawia zmierzone wartości prędkości dźwięku podłużnego v_l , poprzecznego v_t oraz średniego v_m , a także obliczone wartości temperatur Debye'a Θ_D , współczynnika Poissona ν , parametrów Grüneisena γ , średniej drogi swobodnej fononów l_{ph} oraz teoretycznego minimalnego przewodnictwa cieplnego κ_{glass} i κ_{diff} dla badanych materiałów. Szczegóły obliczeń przedstawionych parametrów można znaleźć w publikacji ¹⁰².

Tabela 11. Wyniki pomiarów ultradźwiękowych badanych tetraedrytów.

Próbka	Skład nominalny	v_l [m·s ⁻¹]	v_t [m·s ⁻¹]	v_m [m·s ⁻¹]	Θ_D [K]	ν	γ	l_{ph} [Å]	κ_{glass} [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	κ_{diff} [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]
C1	Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	2582	1554	1718	223,6	0,22	1,35	1,7	0,44	0,28
C2	Cu ₁₃ Sb ₄ S ₁₃	2908	1443	1620	216,4	0,34	2,03	1,9	0,46	0,29
C3	Cu ₁₄ Sb ₄ S ₁₃	3091	1539	1727	233,2	0,34	2,01	1,8	0,49	0,31

Tabela 11 pokazuje, że wartości prędkości podłużnej v_l wzrastają wraz ze wzrostem zawartości atomów miedzi w badanych próbkach tetraedrytowych. Zgłaszane w literaturze wartości prędkości dźwięku dla tego typu materiałów są zazwyczaj znacznie wyższe. Na przykład Route i in. ²³⁷ zgłosili wartości 3569 m·s⁻¹ i 1720 m·s⁻¹ dla odpowiednio prędkości dźwięku podłużnej i poprzecznej w domieszkowanym tetraedrycie Cu₁₂Sb_{3,9}Te_{0,1}S₁₂Se₁.

Wartości parametru Grüneisena γ obliczone w niniejszej pracy wynoszą 1,35 dla tetraedrytu ubogiego w miedź (próbka C1) i wartości powyżej 2,0 dla próbek C2 i C3. Tak wysokie wartości γ sugerują istnienie silnej anharmoniczności sieci krystalicznej, co jest

zgodne z wynikami Lai i in.¹¹⁶. Efekt ten przypisuje się obecności wolnych par elektronowych na atomach Sb (a w rezultacie silnej anharmoniczności sieci), co jest odpowiedzialne za niskie sieciowe przewodnictwo cieplne w tetraedrytach.

Obliczona niska średnia droga swobodna fononów (1,7 – 1,9 Å) jest zbliżona do wartości uzyskanych dla innych przewodników superjonowych, takich jak argyrodyty, dla których sugeruje się cechy charakterystyczne dla układów o wysokiej ruchliwości jonów²³⁸. Obliczono również teoretyczne wartości minimalnego przewodnictwa cieplnego: granica szklista (*glassy limit*) κ_{glass} oraz minimum dyfuzonowe (*diffuson-mediated minimum*) κ_{diff} . Granica szklista została oszacowana zgodnie ze sformułowaniem Cahilla²³⁹, a minimalne przewodnictwo dyfuzonowe została obliczona za pomocą modelu dyfuzonowego²⁴⁰, który jest dostosowany do układów nieuporządkowanych. Szacowana κ_L dla badanych materiałów jest znacznie niższa niż zarówno κ_{glass} , jak i κ_{diff} (Rysunek 48b). Zjawisko to można przypisać złożonym efektom związanym z nanostrukturyzacją. Aby potwierdzić istotny wpływ nanostrukturyzacji na sieciowe przewodnictwo cieplne, zastosowano model Klemensa-Callawaya. Wszystkie szczegóły procedury obliczeniowej można znaleźć w pracach^{102,241}. Zależne od temperatury sieciowe przewodnictwo cieplne zostało dość dobrze dopasowane przez modelowanie Callawaya z wykorzystaniem rozpraszania Umklappa, rozpraszania na granicach ziaren i rozpraszania na defektach punktowych (Rysunek 48b). Najlepsze dopasowanie linii teoretycznej do punktów eksperymentalnych uzyskano przy zastosowaniu rozmiaru ziarna 50 nm, co jest zgodne z wielkościami cząstek zmierzonymi w próbkach przygotowanych metodą PECS (Rysunek 45i-k).

Rysunek 48c przedstawia wartości współczynnika mocy (PF) badanych materiałów tetraedrytowych w funkcji temperatury. Najwyższą wartość PF równą $3,68 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze 596 K uzyskano dla próbki C2 co dobrze koreluje z najwyższą zaobserwowaną ruchliwością ważoną w tej próbce (Rysunek 47d).

Na rysunku 48d przedstawiono wartości parametru ZT w funkcji temperatury dla badanych materiałów. Na wykresie zaznaczono również wartość ZT dla materiału $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ otrzymanego po 5 dniach syntezy za pomocą niezmodyfikowanej syntezy w poprzednim paragrafie. Wartości te pokrywają się z wartościami dla próbki C3, również przygotowanej na skład nominalny $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Łącząc najwyższy współczynnik mocy z niskim przewodnictwem cieplnym, dla próbki tetraedrytu C2 uzyskano najwyższą wartość ZT wynoszącą około 0,9 przy 596 K, co jest jednym z najlepszych wyników osiągniętych do tej pory niedomieszkowanych tetraedrytów w tej temperaturze. Dla potwierdzenia na Rysunku 48d zestawiono parametry ZT w funkcji temperatury z niedomieszkowanymi tetraedrytami z literatury. W zakresie temperatur

500 – 650 K otrzymany materiał osiągnął najwyższe wartości parametru ZT . Zmierzone wartości parametru ZT są bardzo obiecujące, jednak badane materiały ulegają przemianom fazowym. Z jednej strony próbki C1 i C2 mają wartości koncentracji nośników bliskie optymalnemu, ale nie są one stabilne temperaturowo i powtarzalne. Z drugiej strony próbka C3 charakteryzuje się dobrą powtarzalnością właściwości termoelektrycznych, ale koncentracja nośników jest zbyt niska, aby uzyskać wysoką wydajność termoelektryczną. Powyższe badania nad materiałami tetradrytowymi przyniosły istotny postęp, lecz pełne wykorzystanie ich potencjału wymaga kontynuacji prac badawczych.

5.4 Podsumowanie

W powyższym rozdziale przeprowadzono obliczenia DFT dla tetradrytów $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, a następnie dokonano syntezy materiałów i przeprowadzono szczegółową analizę ich właściwości. Obliczenia wykazały, że dodatkowe atomy Cu w strukturze $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ powodują przesunięcie poziomu Fermiego oraz stabilizują konfigurację elektronową, co skutkuje pojawieniem się stanu półprzewodnikowego. Dodatkowo analiza energetyczna wskazała, że faza $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ jest termodynamicznie niestabilna i wykazuje tendencję do rozkładu na dwie fazy: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Materiały o nominalnym składzie $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ zsyntezowano metodą solwotermalną, wykorzystując 1-(2-aminoetylo)piperazynę jako rozpuszczalnik. Zastosowana procedura pozwoliła na uzyskanie cząstek o nanometrycznych rozmiarach. Analizowano wpływ czasu trwania syntezy na właściwości otrzymanych materiałów. Na podstawie uzyskanych wyników za optymalny czas syntezy przyjęto 5 dni, ponieważ próbka otrzymana po tym czasie charakteryzowała się najwyższą czystością fazową oraz najniższym przewodnictwem cieplnym.

Otrzymane próbki wykazywały bardzo wysokie wartości współczynnika Seebecka (powyżej $400 \mu\text{VK}^{-1}$), co jest wynikiem niskiej koncentracji nośników ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) oraz położeniem poziomu Fermiego blisko krawędzi przerwy energetycznej, zgodnie z wynikami obliczeń DFT. Dodatkowo badane materiały charakteryzowały się niską ruchliwością nośników oraz niskim przewodnictwem cieplnym ($\kappa = 0,17 - 0,32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w zakresie 300 – 625 K), co można wyjaśnić wysoką ruchliwością (*liquid-like nature*) jonów miedzi w strukturze tetradrytu bogatego w Cu oraz z nanokrystalicznym charakterem przygotowanych próbek. Pomimo umiarkowanych wartości współczynnika mocy PF , wynikających z niskiego przewodnictwa elektrycznego (maks. $\sim 10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), połączenie wysokich wartości współczynnika Seebecka z niskim przewodnictwem cieplnym pozwoliło

uzyskać wysoki współczynnik $ZT \approx 0,65$ przy 723 K dla tetraedrytu otrzymanego w procesie syntezy dwudniowej.

W celu zwiększenia PF materiałów tetraedrytowych przeprowadzono dodatkowe syntezy solwotermalne dla nowych składów nominalnych ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), zmniejszając zawartość atomów miedzi w strukturze. Ponadto proces syntezy został zmodyfikowany w taki sposób, aby otrzymać materiały o wyższej czystości fazowej. Otrzymane próbki poddano szczegółowym analizom strukturalnym i termicznym w celu zrozumienia ewolucji fazowej układu Cu–Sb–S w obszarze związków tetraedrytowych, potwierdzając istotny wpływ obróbki cieplnej na skład chemiczny.

Dla badanych materiałów wartości współczynnika Seebecka mieściły się w zakresie 154 – 400 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, co zgodnie z oczekiwaniami wskazuje na skuteczne sterowanie koncentracją nośników poprzez regulację zawartości miedzi w strukturze. Jednocześnie wszystkie próbki charakteryzowały się niskim sieciowym przewodnictwem cieplnym, wynoszącym około 0,25 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ przy 300 K. Dzięki połączeniu nanoinżynierii z precyzyjnym dostrajaniem składu chemicznego uzyskano współczynnik dobroci termoelektrycznej $ZT = 0,9$ przy 596 K dla próbki o składzie nominalnym $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, zawierającej mieszaninę faz $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że tetraedryty to perspektywiczne, przyjazne dla środowiska materiały termoelektryczne, które dzięki nanostrukturze i korzystnym właściwościom termoelektrycznym wydają się idealnym kandydatem do badań w kierunku projektowania kompozytów z materiałami polimerowymi, co zostanie omówione w kolejnym rozdziale.

6. Kompozyty PEDOT:PSS-TH

Otrzymane w poprzednich rozdziałach tetraedryty wykorzystano do przygotowania kompozytów z polimerem PEDOT:PSS. Do dalszych badań wybrano tetraedryt o składzie nominalnym $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, otrzymany w pięciodniowej syntezie. Rozdział podzielono na dwie części, z których każda koncentruje się na odmiennym podejściu do wytwarzania i charakterystyki kompozytów. W obu częściach przeprowadzono nową syntezę tetraedrytów i wykorzystano świeżo otrzymany materiał.

W pierwszej części skupiono się na syntezie kompozytów z użyciem polimeru PEDOT:PSS w formie redyspergowalnych granulek. Wykonano kompozyty w dwóch formach: jako cienkie warstwy na szklanych podłożach oraz jako sprasowane pastylki. Porównano

właściwości otrzymanych kompozytów, analizując zarówno ich strukturę, jak i parametry termoelektryczne.

Druga część rozdziału poświęcona została opracowaniu wolnostojących, elastycznych kompozytów o możliwie najwyższych właściwościach termoelektrycznych. Do tego celu wykorzystano komercyjny wariant polimeru PEDOT:PSS PH 1000. Część eksperymentalna została przeprowadzona w instytucie NIMS w Tsukubie (Japonia). Dodatkowo, w ramach badań wykonano kompozyty trójskładnikowe z dodatkiem nanorurek węglowych oraz przygotowano prototyp urządzenia termoelektrycznego, wykorzystującego najbardziej obiecujący z otrzymanych materiałów.

6.1 Kompozyty osadzone na podłożach i w formie pastylek

W niniejszym podrozdziale przygotowano kompozyty z polimerem PEDOT:PSS w formie redyspergowalnych granulek. W przeciwieństwie do konwencjonalnych gotowych roztworów PEDOT:PSS, które zazwyczaj zawierają około 1,1% - 1,3% wag. polimeru, użycie formy suchej pozwoliło na przygotowanie bardziej skoncentrowanego roztworu o stężeniu polimeru wynoszącym 4% wag. Wybór tego polimeru pozwolił na przygotowanie kompozytów w dwóch różnych formach, zarówno cienkich warstw na szklanych podłożach jak i pastylek. Podejście oparte na wytwarzaniu pastylek umożliwiło przygotowanie kompozytów w szerokim zakresie składu (2 – 98% obj.). Metoda ta polega na przygotowaniu pasty, która następnie jest sprasowywana z użyciem PECS. Rozwiązanie to pozwala na formowanie kompozytów w różne kształty jeszcze przed prasowaniem, co otwiera możliwość ich zastosowania w specjalistycznych aplikacjach. Szczegółowy opis metod przygotowania kompozytów przedstawiono w Podrozdziale 1.2 Rozdziału IV.

Próbki w formie warstw przygotowano z następującymi nominalnymi udziałami objętościowymi nanoproszków TH (V_f): 0%, 2%, 3,8%, 16,7% i 23,1% (Tabela 12). Próbki w postaci pastylek przygotowano o następujących udziałach objętościowych nanoproszków TH (V_f): 0%, 2%, 3,8%, 16,7%, 23,1%, 75%, 85,7%, 96%, 98%, 100%. Polimer PEDOT:PSS z dodatkiem 5% obj. DMSO, bez dodatku nanocząstek, oznaczono jako PEDOT:PSS L w przypadku warstw oraz PEDOT:PSS P w przypadku pastylek.

Tabela 12. Stosunki wagowe i objętościowe przygotowanych kompozytów.

Forma próbki	PEDOT:PSS-TH nominalny stosunek wagowy W_r	PEDOT:PSS-TH nominalny stosunek objętościowy V_r	Nominalny udział wagowy nanocząstek TH [%] W_f	Nominalny udział objętościowy nanocząstek TH [%] V_f
Warstwy	1-0	1-0	0	0
	10-1	50-1	9,1	2
	5-1	25-1	16,7	3,8
	1-1	5-1	50	16,7
	2-3	10-3	60	23,1
Pastylki	1-0	1-0	0	0
	10-1	50-1	9,1	2
	5-1	25-1	16,7	3,8
	1-1	5-1	50	16,7
	2-3	10-3	60	23,1
	1-15	1-3	93,8	75
	1-30	1-6	96,8	85,7
	1-120	1-24	99,1	96
	1-240	1-48	99,6	98
	0-1	0-1	100	100
0-1	0-1	100	100	

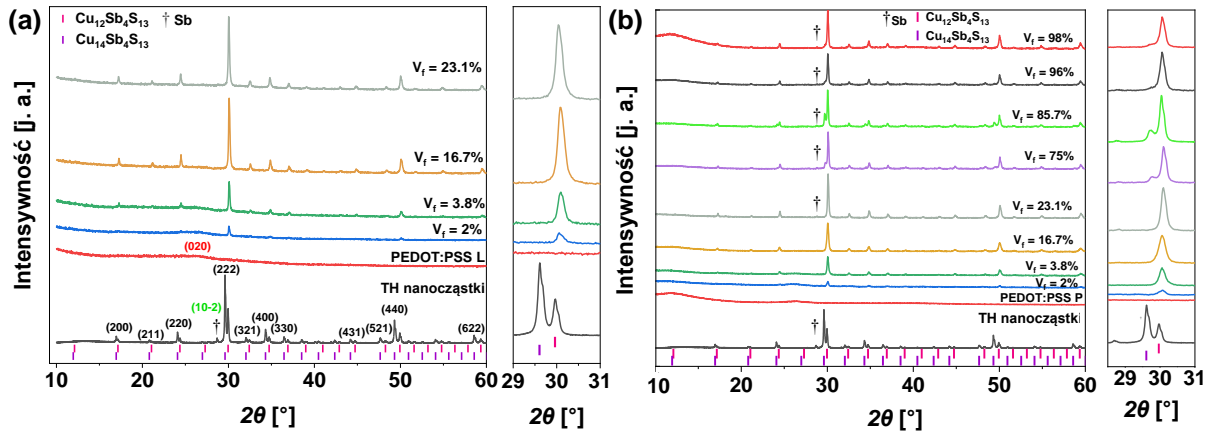
Przygotowane pastylki o wysokiej zawartości nanoproszków TH ($V_f = 16,7\%$, $23,1\%$, 75% , $85,7\%$, 96% , 98%) charakteryzowały się gęstością, wyznaczoną na podstawie wymiarów geometrycznych, na poziomie około 50 – 65% gęstości teoretycznej, co wynikało z niskiej temperatury spiekania (393 K) (Tabela 13). Zwiększenie temperatury spiekania do 473 K nie spowodowało poprawy gęstości otrzymanych materiałów, natomiast zastosowanie wyższych temperatur okazało się niemożliwe ze względu na ograniczoną stabilność termiczną polimeru PEDOT:PSS. Pomimo stosunkowo niskiej gęstości, wskazującej na znaczną porowatość próbek, główny nacisk położono na analizę zależności wewnętrznych występujących w strukturze kompozytów. Wpływ porowatości na właściwości termoelektryczne oceniono w dalszej części rozdziału przy użyciu modelu Bruggemana. Dodatkowo, w celu dokładniejszej interpretacji wyników, przeprowadzono porównania pomiędzy próbkami w formie warstw i pastylek, co pozwoliło częściowo ograniczyć wpływ porowatości na analizowane parametry.

Tabela 13. Gęstości teoretyczne i gęstości zmierzone przygotowanych kompozytów w postaci pastylek.

Nominalny udział objętościowy TH V_f [%]	98	96	85,7	75	23,1	16,7	3,8	2
Gęstość zmierzona [g/cm^3]	2,69	2,49	2,97	3,06	2,12	1,88	1,60	1,37
Gęstość teoretyczna [g/cm^3]	5,15	5,13	5,02	4,89	3,40	3,00	1,66	1,37
Gęstość względna %	52,2	48,5	58,8	62,6	62,4	62,7	96,4	100

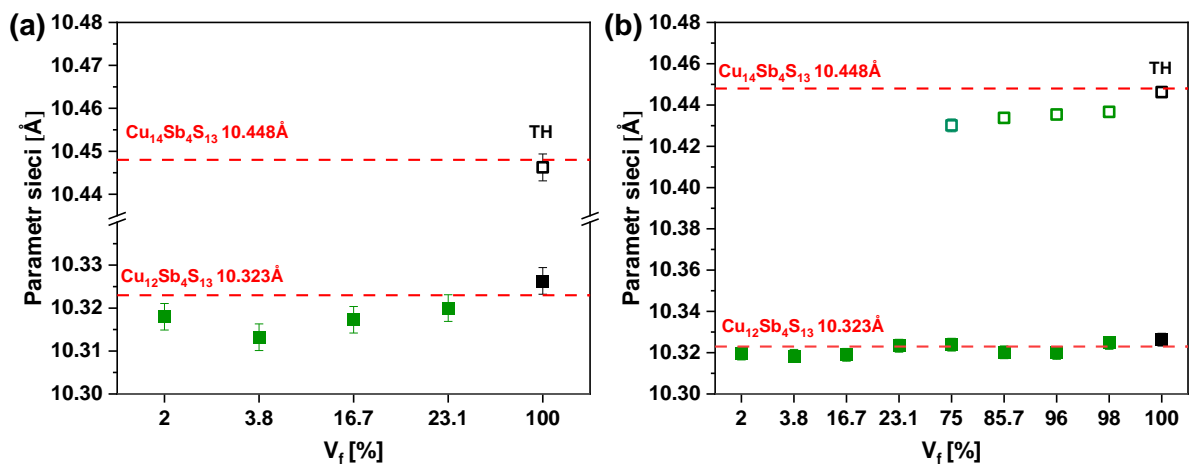
6.1.1 Właściwości strukturalne

Dyfraktogramy XRD kompozytów zarówno w formie warstw, jak i pastylek przedstawiono na Rysunku 49. W obu przypadkach dyfraktogram PEDOT:PSS z dodatkiem 5% DMSO wykazuje jedynie słaby refleks przy $2\theta \approx 25,8^\circ$, co potwierdza dominujący amorficzny charakter warstwy ^{200,209–211}. Do przygotowania kompozytów wykorzystano zsyntezowane nanocząstki TH zawierające 69,7% tetraedrytu bogatego w Cu ($\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), 29,1% tetraedrytu ubogiego w Cu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) oraz niewielką ilość antymonu (1,2%).



Rysunek 49. Wzory dyfrakcyjne XRD kompozytów w postaci warstw (a) oraz pastylek (b).

Rysunek 49a ilustruje dyfraktogramy XRD kompozytów w formie warstw. Warto zauważyć, że wraz ze wzrostem ilości nanocząstek TH w kompozytach, refleksy dyfrakcyjne odpowiadające fazom tetraedrytu stają się bardziej wyraźne.



Rysunek 50. Parametry sieci kompozytów w formie warstw (a) oraz w formie pastylek (b), określone na podstawie udoskonalenia metodą Rietvelde. Czerwone linie przedstawiają wartości literaturowe parametrów sieci dla fazy ubogiej w Cu (10,323 Å) oraz bogatej w Cu (10,448 Å [117]). Czarne punkty przypisane fazie TH odpowiadają parametrom sieci nanocząstek.

Rysunek 50a przedstawia analizę parametrów sieciowych wszystkich próbek w formie warstw. Wyniki wskazują, że obie fazy tetraedrytu obecne w kompozytach mają nieco mniejsze

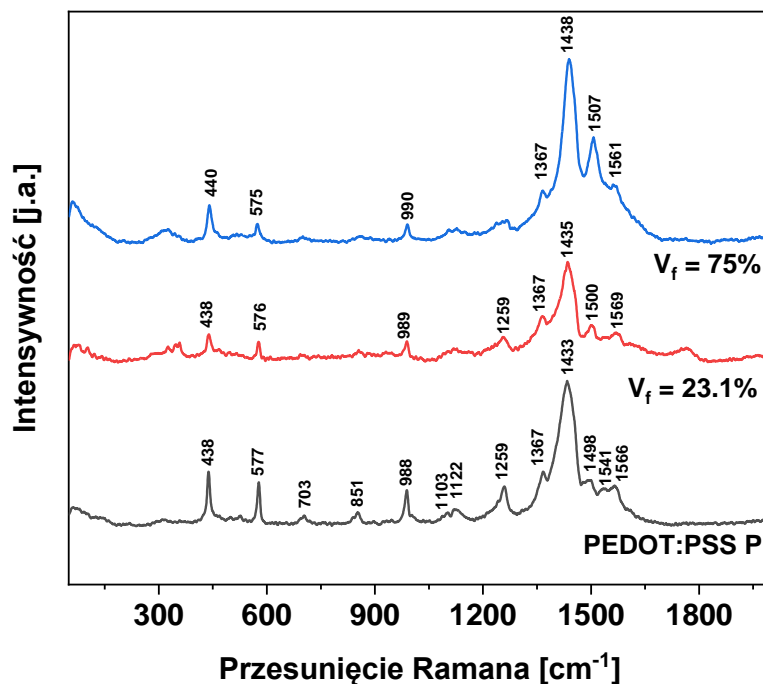
parametry sieciowe niż czyste nanocząstki. Co istotne, we wszystkich kompozytach konsekwentnie obserwowano wyłącznie fazę $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, co sugeruje niestabilność fazy $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ i jej rozkład. Jak pokazano w podrozdziale 5.3.2 (Rysunek 40), podczas obróbki cieplnej w zakresie 473 – 523 K obie fazy tetradrytu (uboga i bogata w Cu) przechodzą w roztwór stały, a następnie po ochłodzeniu rozkładały się do fazy ubogiej w Cu. W przypadku omawianych kompozytów w formie warstw podczas ich przygotowania nie stosowano wysokiej temperatury. Mieszaniny nanocząstek z DMSO i PEDOT:PSS poddawano jedynie działaniu ultradźwięków, a temperatura wzrastała maksymalnie do ok. 310 K. Między innymi Makovicky i Skinner¹⁰⁸ opisali zjawiska rozkładu faz tetradrytowych w syntetycznym tetradrycie, sugerując, że faza bogata w Cu może być niestabilna w warunkach otoczenia ze względu na wysoką ruchliwość jonów miedzi w sieci krystalicznej. Można więc przypuszczać, że działanie ultradźwięków, w połączeniu z nieznacznym wzrostem temperatury przetwarzania, sprzyjało obserwowanym przemianom fazowym. Niewykluczone są również reakcje pomiędzy składnikami kompozytu oraz działanie kwasowego środowiska pochodzącego od polimeru. Ustalenie dominującego mechanizmu odpowiedzialnego za tę przemianę wymaga jednak dalszych badań.

Rysunek 48b przedstawia dyfraktogramy XRD próbek kompozytów w formie pastylek. Dla próbek o $V_f = 2\%$, 3,8%, 16,7% i 23,1%, zaobserwowano podobnie jak w przypadku próbek warstwowych przemianę tetradrytu bogatego w Cu w tetradryt ubogi w Cu. W kompozytach o wyższej zawartości nanocząstek TH ($V_f = 75\%$, 85,7%, 96% i 98%) po prasowaniu metodą PECS obecne były obie fazy tetradrytu. Udział fazy bogatej w Cu był jednak mniejszy, a dominującą pozostawała faza uboga w Cu. Wydaje się, że w tym przypadku mniejsza ilość polimeru nie wystarczyła do pełnej przemiany fazowej, obserwowanej w kompozytach o niższej zawartości nanocząstek. Zjawisko to nie ma jednak charakteru całkowicie systematycznego, ponieważ największy udział tetradrytu bogatego w Cu stwierdzono dla próbki o $V_f = 85,7\%$, natomiast najmniejszy dla $V_f = 98\%$ (Tabela 14). Wskazuje to, że stabilność fazowa zależy od wielu konkurujących czynników. Potencjalnymi przyczynami mogą być różnice w warunkach prasowania PECS (np. lokalne wahania ciśnienia) oraz różny czas suszenia mieszaniny składników w eksykatorze przed procesem prasowania.

Tabela 14. Udziały fazowe badanych kompozytów w postaci pastylek.

Skład nominalny V_f [%]	Udział $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ [%]	Udział $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ [%]	Udział Sb [%]
2,0	100	0	-
3,8	100	0	-
16,7	100	0	-
23,1	99,0	0	1,0
75,0	69,0	30,4	0,6
85,7	59,3	40,2	0,5
96,0	85,4	14,4	0,2
98,0	93,5	6,4	0,1
100	29,1	69,7	1,2

Rysunek 51 przedstawia widma Ramana dla czystej próbki PEDOT:PSS + DMSO (PEDOT:PSS P) i kompozytów w postaci pastylek o $V_f = 23,1\%$ i 75% . Widmo PEDOT:PSS P ściśle odpowiada widmom prezentowanym w literaturze dla PEDOT:PSS²⁴². Wprowadzenie nanocząstek tetraedrytu (TH) do matrycy PEDOT:PSS powoduje pojawienie się dodatkowych pików w widmach kompozytów w okolicach 350 cm^{-1} , charakterystycznych dla struktury regularnej tetraedrytu²⁴³, co potwierdza skuteczne włączenie nanocząstek do polimeru. Wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek TH w kompozycie zaobserwowano także wyraźne przesunięcie głównego pików PEDOT:PSS z 1433 cm^{-1} do 1438 cm^{-1} (tzw. *blue shift*). Podobne zjawisko opisali Jucius Dalius i in.²⁴² dla filmów PEDOT:PSS poddanych działaniu H_2SO_4 , przypisując je zwiększonemu poziomowi domieszkowania wywołanemu obecnością anionów siarczanowych, co sprzyja przejściu ze struktury benzoidowej do chinoidowej. Ponadto w przypadku kompozytu z $V_f = 75\%$ zaobserwowano zwężenie szerokości głównego pików, zanik pasm przy 1490 cm^{-1} i 1541 cm^{-1} oraz pojawienie się nowego intensywnego pasma przy 1507 cm^{-1} . Jucius Dalius i in.²⁴² podobnie odnotowali zanik pasm przy 1486 cm^{-1} i 1537 cm^{-1} oraz pojawienie się nowego pasma przy 1510 cm^{-1} w PEDOT:PSS poddanym działaniu H_2SO_4 , co przypisali przegrupowaniom łańcuchów wywołanym działaniem utleniającym jonów HSO_4^- na pierścienie tiofenowe. Dodatkowo, zmniejszenie intensywności pików przy 990 cm^{-1} dla kompozytów sugeruje zmniejszenie stężenia PSS, wskazując na możliwe interakcje między matrycą polimerową a nanocząstkami tetraedrytowymi^{242,244}.

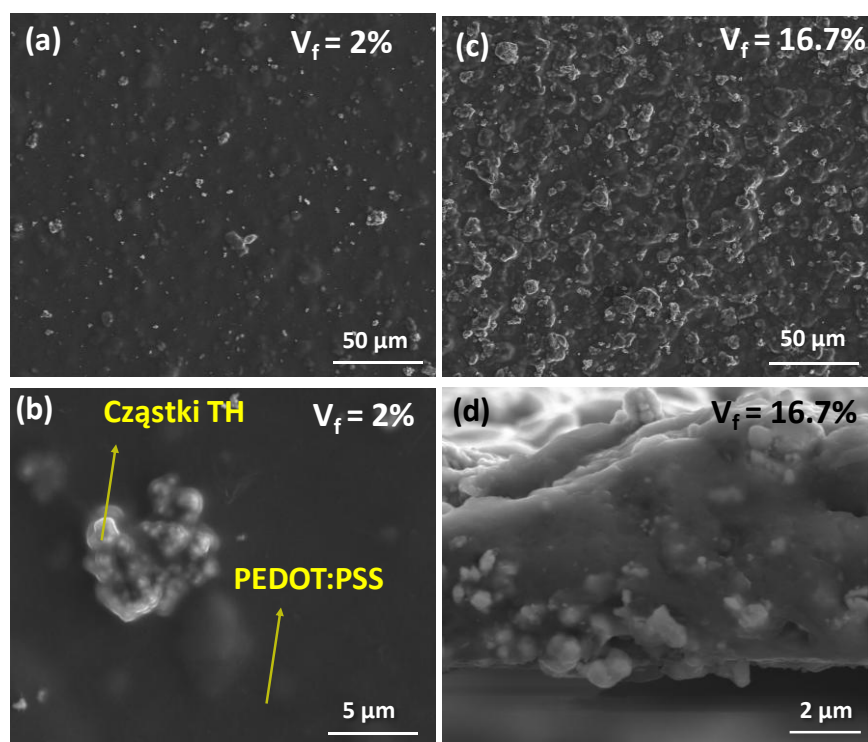


Rysunek 51. Widma Ramana pastylki PEDOT:PSS P oraz kompozytów w formie pastylek o $V_f = 23,1\%$ i $V_f = 75\%$.

6.1.2 Właściwości mikrostrukturalne

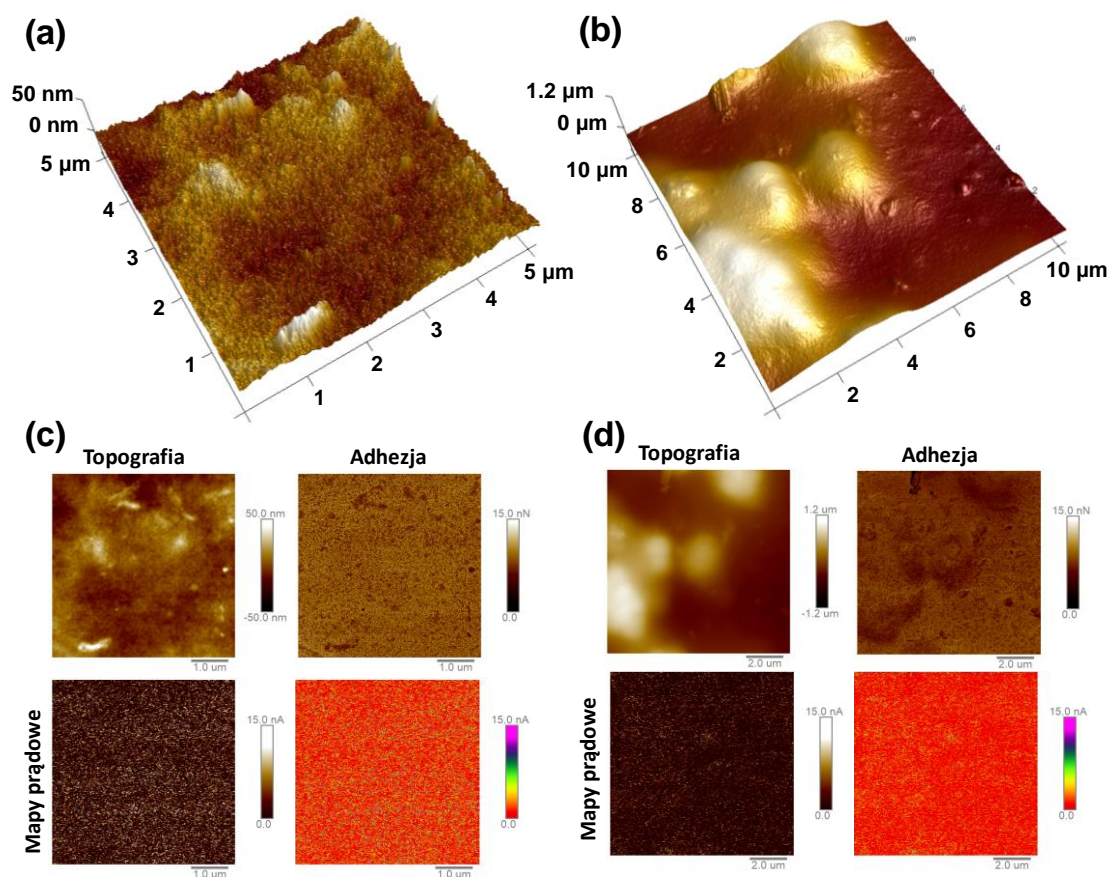
Rysunek 52 przedstawia obrazy powierzchni wybranych warstw kompozytowych o różnej zawartości nanocząstek tetraedrytowych (TH). Po wprowadzeniu nanocząstek TH powierzchnia kompozytu staje się chropowata, a ich obecność jest wyraźnie widoczna. Analiza EDS potwierdza, że jasne inkluzje odpowiadają nanocząstkom TH, podczas gdy otaczające szare obszary reprezentują matrycę PEDOT:PSS. Zaobserwowano również tendencję nanocząstek TH do tworzenia aglomeratów, które mimo to pozostają równomiernie rozmieszczone na powierzchni polimeru.

W kompozytach o niskiej zawartości nanocząstek TH ($V_f = 2\%$) na powierzchni widoczna jest jedynie niewielka ilość dodatku (Rysunek 52a,b). W próbkach o wyższej zawartości ($V_f = 16,7\%$) liczba równomiernie rozmieszczonych cząstek i aglomeratów na powierzchni wyraźnie wzrasta (Rysunek 52c). Przekrój poprzeczny kompozytu o $V_f = 16,7\%$ o grubości $8 \mu\text{m}$ (Rysunek 52d) ujawnia obecność nanocząstek TH w całej warstwie. Zauważono jednak, że podczas suszenia cząstki mają tendencję do opadania ku dolnej części filmu, co prowadzi do niejednorodnego pionowego rozkładu w obrębie kompozytu.



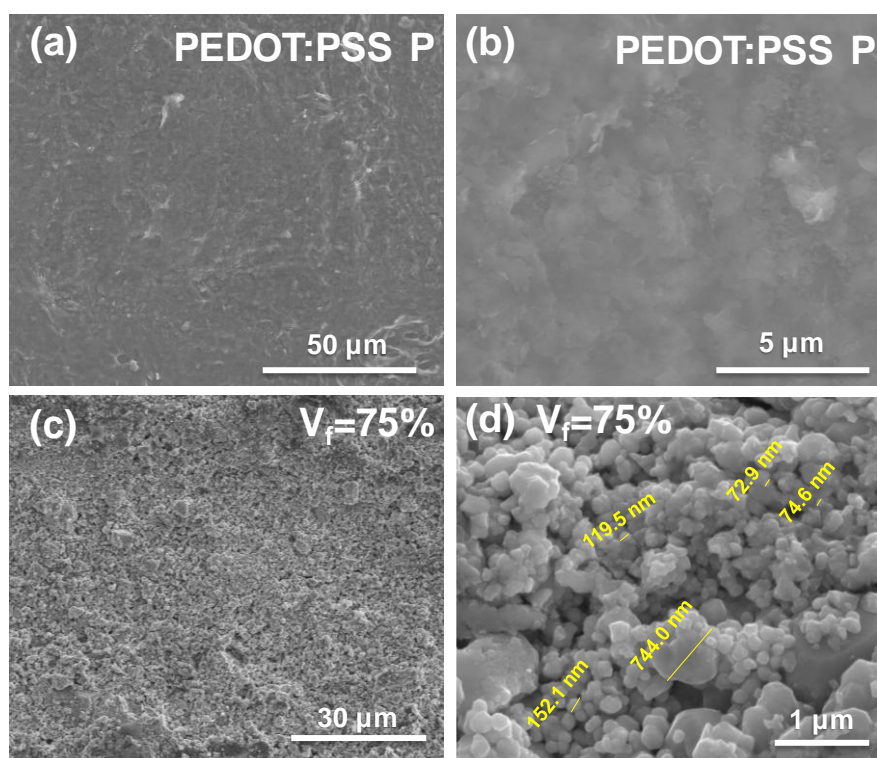
Rysunek 52. Obrazy SEM powierzchni warstw kompozytowych o $V_f = 2\%$ (a,b) i $V_f = 16,7\%$ (c). Obrazy przekrojów poprzecznych warstwy kompozytowej o $V_f = 16,7\%$ (d).

Aby uzupełnić przedstawione obserwacje i dokładniej scharakteryzować topografię powierzchni oraz właściwości przewodzące, wykonano dodatkowo trójwymiarowe obrazy metodą AFM dla warstwy PEDOT:PSS L oraz kompozytu o $V_f = 3,8\%$ (Rysunek 53a,b). Średnia arytmetyczna chropowatości powierzchni (Ra) próbki PEDOT:PSS L wynosiła 7 nm. W przypadku próbki z dodatkiem TH, wartość Ra osiągnęła 219 nm, ze względu na obecność nanocząstek. Uzyskane mapy prądu czystej warstwy PEDOT:PSS L i próbki z $V_f = 3,8\%$ pokazano na Rysunku 53c,d. Nie było możliwe zmierzenie morfologii próbek w postaci pastylek za pomocą AFM ze względu na zbyt dużą chropowatość powierzchni. Mapy prądu obu mierzonych próbek w postaci warstw są dość jednorodne, bez widocznych obszarów wykazujących istotne odchylenie od średnich wartości prądu. Warto wspomnieć, że warstwy przewodzące zostały osadzone na szkle izolacyjnym, stąd zmierzony sygnał prądu wynika z przewodnictwa w płaszczyźnie, a nie poza płaszczyzną, jak w przypadku folii polimerowych odlewanych na przewodzących podłożach (np. złoto lub ITO). W tym kontekście obserwowane jednorodne przewodnictwo kompozytu o $V_f = 3,8\%$ wskazuje, że nanocząstki są otoczone warstwą PEDOT:PSS, co zapobiega tworzeniu się dużych aglomeratów fazy nieorganicznej i zapewnia brak dalekozasięgowych ścieżek przewodzących w płaszczyźnie warstwy.



Rysunek 53. Obrazy topograficzne AFM warstwy PEDOT:PSS L (a) oraz warstwy o $V_f = 3,8\%$ (b). Mapy 2D topografii, adhezji i prądu (przedstawione w dwóch różnych skalach dla lepszej czytelności) próbek w postaci warstw PEDOT:PSS L (c) oraz kompozytu o $V_f = 3,8\%$ (d).

Obrazy SEM pastylki PEDOT:PSS P oraz kompozytu o $V_f = 75\%$ przedstawiono na rysunku 54a,b. Na powierzchni kompozytu widoczne są nanocząstki TH o rozmiarach 70 – 150 nm, połączone ze sobą za pośrednictwem matrycy PEDOT:PSS, co prowadzi do utworzenia ciągłej sieci. Dodatkowo obrazy ujawniają wysoki stopień porowatości próbki, zgodny ze zmierzonymi wartościami gęstości (Tabela 13). Należy podkreślić, że wysoka porowatość jest bezpośrednio związana z niską temperaturą prasowania zastosowaną podczas formowania pastylek (393 K). Taka mikrostruktura może wpływać na właściwości transportowe materiału, w szczególności ograniczać przewodnictwo cieplne poprzez rozpraszanie fononów na granicach porów. Wpływ porowatości na właściwości transportowe materiałów zostanie przeanalizowany w dalszej części pracy z wykorzystaniem teorii ośrodka efektywnego (*Effective Medium Theory*).



Rysunek 54. Zdjęcia SEM czystej pastylki PEDOT:PSS (PEDOT:PSS P) (a,b), pastylki kompozytu z $V_f = 75\%$ (c,d).

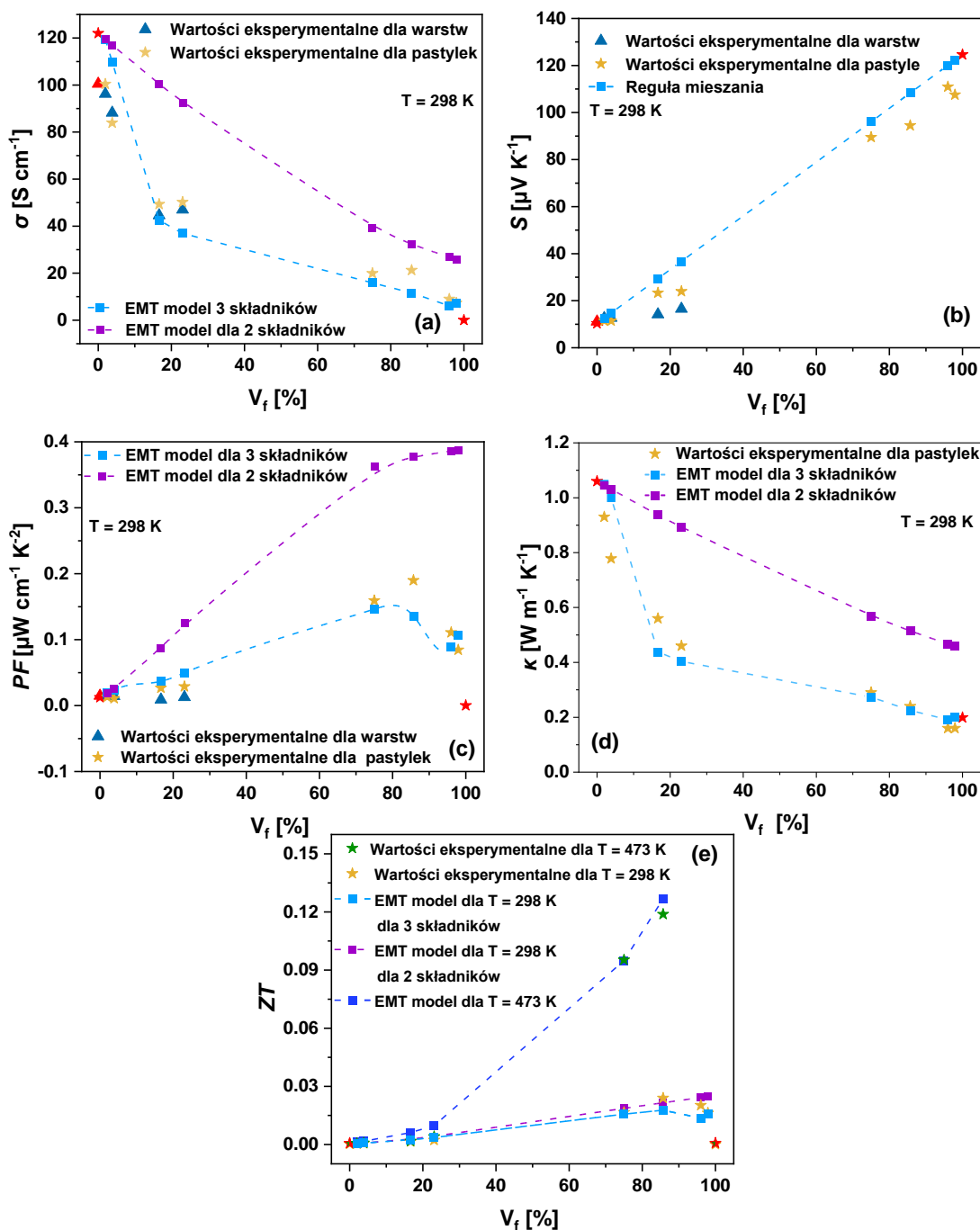
6.1.3 Właściwości termoelektryczne

Właściwości termoelektryczne kompozytów PEDOT:PSS/TH w funkcji zawartości nanocząstek TH przedstawiono na Rysunku 55. Wszystkie próbki wykazywały dodatnie wartości współczynnika Seebecka, co potwierdza ich zachowanie typu p z dziurami jako dominującymi nośnikami ładunku. Warstwa PEDOT:PSS L charakteryzowała się przewodnictwem elektrycznym równym $100,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz współczynnikiem Seebecka $11,1 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. W przypadku polimeru w formie pastylki (PEDOT:PSS P) uzyskano zbliżone wartości: $\sigma = 115,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ i $S = 10,3 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Dla czystego tetraedrytu spiekanego w 573 K uzyskano współczynnik Seebecka równy około $293 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Dodatkowo, nanoproszek TH sprasowano w temperaturze 393 K, odpowiadającej warunkom przygotowania kompozytów, aby określić właściwości termoelektryczne nanocząstek, uzyskując $S = 124,6 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

W miarę wzrostu zawartości nanocząstek TH w kompozytach zaobserwowano wyraźny trend: wartości przewodnictwa elektrycznego malały, natomiast wartości współczynnika Seebecka systematycznie wzrastały, od $11,4 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla próbki o $V_f = 2\%$ do $111 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla próbki o $V_f = 96\%$ (Rysunek 55a,b). Dla próbki o $V_f = 98\%$ współczynnik Seebecka był nieznacznie niższy niż dla próbek z mniejszą zawartością TH ($S = 107 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$), co mogło wynikać z niewystarczającej ilości PEDOT:PSS i słabego mechanicznego związania próbki.

Tendencję wzrostu wartości S i spadku wartości σ przypisano efektowi synergii obu składników: tetraedryt wnosił wyższy współczynnik Seebecka, a PEDOT:PSS zapewniał wyższe przewodnictwo elektryczne. Prowadziło to do nasilenia zjawiska rozpraszania nośników, skutkującego wzrostem wartości S i jednoczesnym obniżeniem wartości σ ¹⁹⁴. Zaobserwowany trend był zgodny z wynikami wcześniejszych badań, które wykazały, że wprowadzenie cząstek do PEDOT:PSS prowadziło do zwiększenia współczynnika Seebecka przy równoczesnym spadku przewodnictwa elektrycznego ^{190,245}.

Zależności zaobserwowane w badaniach przeanalizowano przy użyciu modelu Bruggemana ³³ w ramach teorii ośrodka efektywnego (EMT) dla materiałów kompozytowych. W modelu tym uwzględniono właściwości transportowe zarówno polimeru, jak i fazy tetraedrytu (TH), a także obecność porów wynikającą z wysokiej porowatości kompozytów (Tabela 13). Klasyczna teoria EMT nie dostarcza jednak modelu dla współczynnika Seebecka w materiałach o dużej porowatości, dlatego jego wartości oszacowano na podstawie reguły mieszania. Wszystkie równania EMT użyte w obliczeniach podano w części teoretycznej (Równania 8 i 15) oraz w pracy ²⁴⁶. Wyniki modelowania przedstawiono na Rysunku 55 jako linie przerywane. Obliczenia wykazały bardzo dobrą zgodność trójskładnikowego modelu Bruggemana z danymi eksperymentalnymi, potwierdzając kluczowy wpływ porowatości na właściwości termoelektryczne. Na wykresach zamieszczono także obliczone wartości dla hipotetycznych materiałów nieporowatych. Symulacje wskazują, że w przypadku takich materiałów przewodnictwo elektryczne byłoby znacząco wyższe, co skutkowałoby ponad dwukrotnym wzrostem współczynnika mocy PF (np. dla próbki o $V_f = 75\%$). Jednocześnie przewodnictwo cieplne wzrosłoby o ok. 100%, a zatem w temperaturze pokojowej współczynnik ZT poprawiłby się jedynie nieznacznie. Ostatecznie porowatość ogranicza wartości PF , ale częściowo kompensuje ten efekt poprzez redukcję przewodnictwa cieplnego.



Rysunek 55. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy (PF) (c), przewodnictwo cieplne (d), współczynnik ZT (e) próbek w postaci pastylek. Wyniki dla próbki $V_f = 100\%$ (czerwone gwiazdki) odpowiadają próbce TH sprasowanej w 393K.

W kontekście materiałów kompozytowych próbki o równoważnej zawartości składników, wytworzone oboma metodami, wykazywały porównywalne wartości zarówno przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka. Jednak wyraźnie wyższe wartości współczynnika Seebecka uzyskano dla pastylek ($23,3 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla próbki o $V_f = 16,7\%$ oraz $24 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla próbki o $V_f = 23,1\%$) w porównaniu do warstw ($14,2 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla próbki o $V_f =$

16,7% oraz $16,5 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla próbki o $V_f = 23,1\%$). Wyższe wartości współczynnika Seebecka obserwowane w pastylkach w porównaniu do tych uzyskanych metodą nanoszenia kroplowego można przypisać lepszemu połączeniu między składnikami osiągniętemu dzięki zastosowaniu ciśnienia 40 MPa podczas ich prasowania. Warto zauważyć, że podobny efekt poprawy właściwości termoelektrycznych uzyskali Liu D. i in.¹⁷⁴, wykazując, że dodatkowe prasowanie na zimno warstw kompozytowych z PEDOT:PSS stanowi skuteczną metodę zwiększania wydajności TE elastycznych folii kompozytowych.

W próbkach o wyższych udziałach wagowych nanocząstek ($V_f = 75\%, 85,7\%, 96\%, 98\%$) tetraedryt pełni rolę matrycy, a polimer działa jako dodatek. W rezultacie próbki te wykazywały wysokie wartości współczynnika Seebecka w zakresie od $89 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ do $111 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze pokojowej.

Maksymalna wartość PF wynosząca $0,19 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ została zaobserwowana dla kompozytu o $V_f = 85,7\%$. Przy wyższych frakcjach objętościowych tetraedrytu ($V_f = 96\%, 98\%$), pomimo wysokich wartości współczynnika Seebecka, zawartość polimeru była niewystarczająca do poprawy przewodnictwa elektrycznego, co skutkowało niższymi wartościami PF .

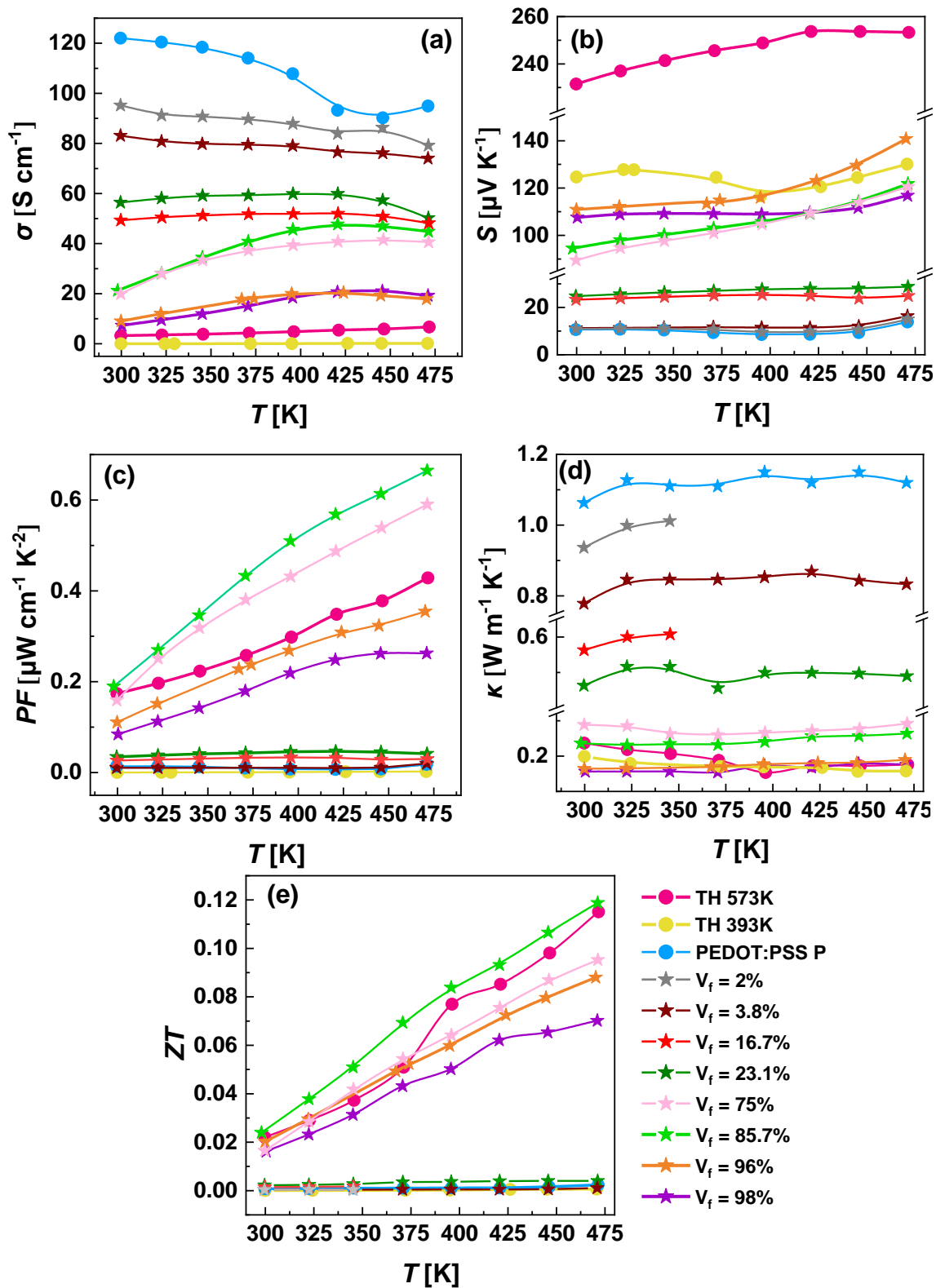
Wartości przewodnictwa cieplnego w temperaturze pokojowej dla próbek w formie pastylek przedstawiono na Rysunku 55d. W przypadku PEDOT:PSS zmierzone przewodnictwo cieplne (w kierunku prostopadłym do powierzchni) wynosiło około $1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, co jest stosunkowo wysoką wartością jak na polimer otrzymywany w formie warstwy²⁴⁷. Według literatury, przewodnictwo cieplne w filmach PEDOT:PSS cechuje się znaczną anizotropią. Liu i in.²⁴⁸ wykazali, że grubsze filmy ($>20 \mu\text{m}$) PEDOT otrzymane metodą nanoszenia kroplowego charakteryzują się kierunkowo zależnym przewodnictwem cieplnym, wykazującym różne wartości w płaszczyźnie filmu oraz prostopadle do jego powierzchni. Podobnie, Smith i in.²⁴⁹ zaobserwowali, że przewodnictwo cieplne w PEDOT:PSS zazwyczaj mieści się w zakresie od 0,3 do $2,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, podkreślając znaczenie warunków procesu przygotowania materiału i organizacji strukturalnej dla właściwości termofizycznych. Dodatek nanocząstek TH prowadził do obniżenia przewodnictwa cieplnego kompozytów, osiągając wartość $0,18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze pokojowej (próbka $V_f = 98\%$). Na niskie wartości κ wpływała również porowatość materiałów, co potwierdziła analiza EMT.

Rysunek 55e przedstawia obliczone wartości parametru ZT dla przygotowanych próbek w formie pastylek w temperaturze 298 K i 473 K, a także wykresy modelu EMT odpowiadające obu temperaturom. Należy zaznaczyć, że przewodnictwo cieplne mierzono w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, natomiast przewodnictwo elektryczne oraz współczynnik

Seebecka w płaszczyźnie próbki. Wszystkie przygotowane kompozyty wykazują wyższe wartości współczynnika ZT w porównaniu do czystych PEDOT:PSS L, PEDOT:PSS P oraz pastylki TH prasowanej w temperaturze 393 K. Najwyższą wartość ZT odnotowano dla próbki o $V_f = 85,7\%$, co wynika z jej najwyższego współczynnika mocy ($PF = 0,66 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) oraz stosunkowo niskiego przewodnictwa cieplnego ($\kappa = 0,24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Zaobserwowano również, że obliczenia teoretyczne według trójskładnikowego modelu EMT bardzo dobrze odwzorowują zależności eksperymentalne dla parametru ZT .

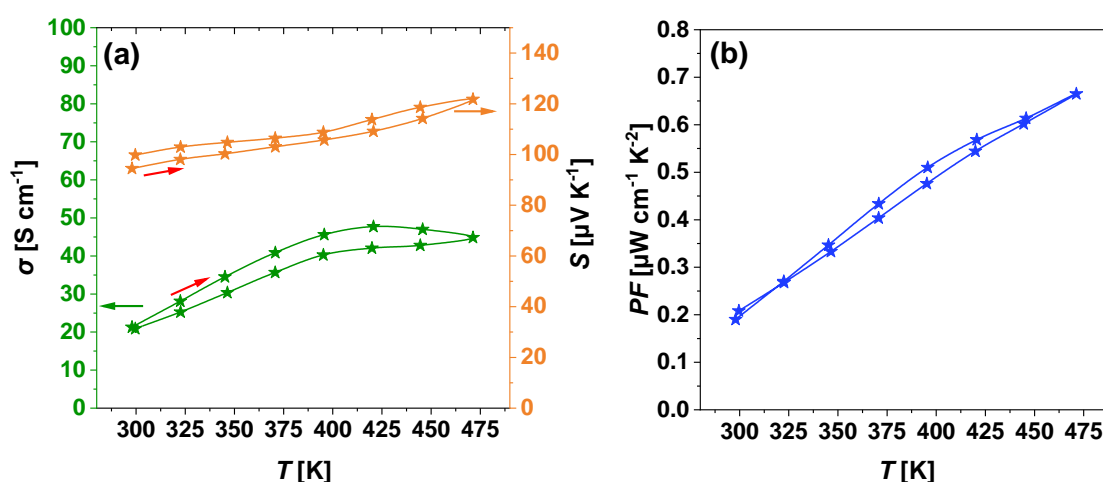
Właściwości termoelektryczne (σ , S , PF , κ , ZT) wszystkich próbek w formie pastylek zmierzono również w wyższych temperaturach 273 – 473 K, co przedstawiono na Rysunku 56. Dla kompozytów o dominującym udziale polimeru ($V_f = 2\%$, $3,8\%$, $16,7\%$, $23,1\%$) wartości przewodnictwa elektrycznego nieznacznie maleją wraz ze wzrostem temperatury, podobnie jak w czystym PEDOT:PSS P, w którym dodatkowo zaobserwowano gwałtowny spadek wartości σ powyżej 400 K, prawdopodobnie związany z początkiem degradacji polimeru. Podobny efekt opisali Deng i in.¹⁹⁰, dla kompozytów PEDOT:PSS/SWCNT z cieczą jonową (IL). Dla badanych próbek z dominującym udziałem polimeru współczynnik Seebecka oraz parametry PF i ZT pozostają praktycznie niezależne od temperatury, a przewodnictwo cieplne utrzymuje się na stałym poziomie.

Odmienne zachowanie wykazują kompozyty o dominującym udziale TH ($V_f = 75\%$, $85,7\%$, 96% , 98%), dla których przewodnictwo elektryczne rośnie wraz z temperaturą, co odpowiada charakterystyce półprzewodnikowej. W tym przypadku współczynnik Seebecka zwiększa się wraz z temperaturą, podobnie jak w czystych tetraedrytach, co skutkuje wyraźnym wzrostem wartości zarówno PF , jak i ZT . Wyniki jednoznacznie wskazują, że właściwości kompozytów są zdeterminowane przez fazę dominującą, gdzie przy małym udziale TH odpowiadają zachowaniu PEDOT:PSS, natomiast przy dużym udziale TH wykazują cechy charakterystyczne dla tetraedrytów. Najwyższą wartość współczynnika ZT zaobserwowano dla próbki o $V_f = 85,7\%$, co wskazuje na korzystną równowagę pomiędzy udziałem fazy polimerowej i nieorganicznej.



Rysunek 56. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy PF (c), przewodnictwo cieplne (d), parametr ZT (e) badanych materiałów. Brak wszystkich punktów pomiarowych dotyczących przewodnictwa cieplnego próbek o $V_f = 2\%$ i $16,7\%$ wynika z ich niewystarczającej grubości, uniemożliwiającej wykonanie pomiarów.

Rysunek 57 przedstawia właściwości termoelektryczne próbki o najwyższym parametrze ZT (pastylka o $V_f = 85,7\%$) w zakresie temperatur od 298 K do 473 K, obejmując zarówno cykle grzania, jak i chłodzenia. W obu cyklach zaobserwowano niewielkie wahania wartości przewodnictwa elektrycznego i współczynnika Seebecka, które ostatecznie prowadzą do stabilnego i powtarzalnego współczynnika mocy PF . W poprzednim rozdziale dotyczącym czystych tetraedrytów, zaobserwowano znaczące zmiany właściwości podczas nagrzewania i chłodzenia, wynikające z przemian fazowych. Co istotne, w przypadku kompozytów przygotowanych w tym rozdziale stabilność jest utrzymywana do temperatury 473 K.



Rysunek 57. Przewodnictwo elektryczne i współczynnik Seebecka (a), współczynnik mocy PF (b) kompozytu o $V_f = 85,7\%$ podczas cykli ogrzewania i chłodzenia w zakresie temperatur 293 – 473 K.

6.2 Cienkowarstwowe kompozyty wolnostojące

Przedstawione w poprzednim podrozdziale wyniki podkreślają potencjał kompozytów polimerowych z dodatkiem nanocząstek TH do zastosowań termoelektrycznych. Jednak możliwe jest zwiększenie ich właściwości termoelektrycznych między innymi poprzez zastosowanie alternatywnych rodzajów komercyjnego polimeru PEDOT:PSS i jego optymalizację w celu zwiększenia przewodnictwa elektrycznego, na czym skupiono się w poniższym rozdziale. Dodatkowo, szczególną uwagę poświęcono opracowaniu metody wytwarzania filmów wolnostojących, a nie jedynie warstw osadzonych na szklanych podłożach, co umożliwi ich późniejsze wykorzystanie do konstrukcji prototypowego elastycznego generatora termoelektrycznego.

6.2.1 Kompozyty dwuskładnikowe

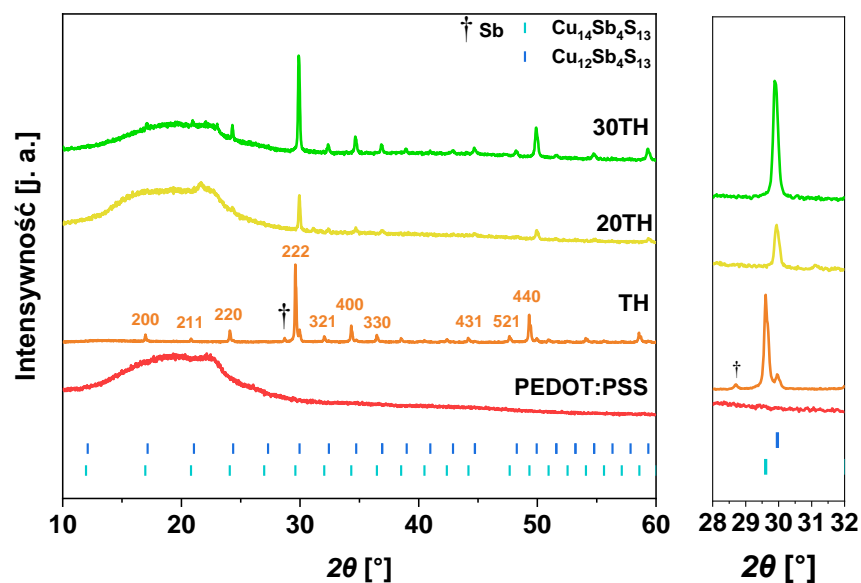
Do przygotowania filmów kompozytowych wykorzystano komercyjny PEDOT:PSS PH 1000, zoptymalizowany poprzez obróbkę wstępną i końcową zgodnie z procedurą opisaną

w Podrozdziale 1.2 Rozdziału IV. W porównaniu z materiałami kompozytowymi opisanymi w poprzednim rozdziale zmodyfikowano proces syntezy poprzez zastosowanie innego komercyjnego PEDOT:PSS, wydłużenie czasu mieszania składników oraz wprowadzenie dodatkowej obróbki końcowej (zanurzenie na godzinę w roztworze DMSO/EG/H₂O) (Podrozdział 1.2 Rozdziału IV). Zastosowanie tej obróbki pozwoliło na otrzymanie elastycznych filmów wolnostojących, co stanowi istotną zaletę w kontekście potencjalnych zastosowań w elastycznych urządzeniach termoelektrycznych. Szczegółową charakterystykę otrzymanego materiału polimerowego bez dodatków przedstawiono w Podrozdziale 4 Rozdziału IV. Jako fazę nieorganiczną wykorzystano zsyntezowane wcześniej nanocząstki TH. Przygotowano serię kompozytów o udziałach wagowych: 10% (10TH), 15% (15TH), 20% (20TH), 30% (30TH), 40% (40TH), 50% (50TH), 60% (60TH) oraz 70% (70TH).

6.2.1.1 Właściwości strukturalne

Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) otrzymanych kompozytów przedstawiono na Rysunku 58. Profil dyfrakcyjny czystego PEDOT:PSS z dodatkiem 5% DMSO nie wykazuje ostrych refleksów, lecz dwa nakładające się szerokie refleksy w zakresie 16° – 24°. Yang W. i in.²⁵⁰ również zaobserwowali szeroki refleks w widmie dyfrakcyjnym PEDOT:PSS w zakresie 16,4 – 30,9°.

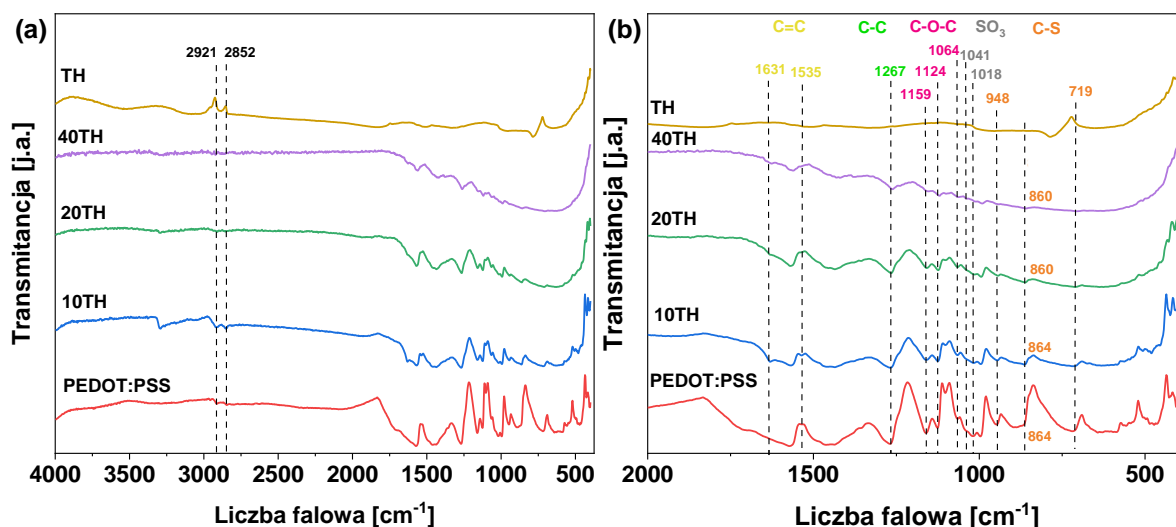
Zastosowane w badaniach nanocząstki TH składały się w 88,6% z fazy bogatej w Cu (Cu₁₄Sb₄S₁₃) oraz w 10,4% z fazy ubogiej w Cu (Cu₁₂Sb₄S₁₃), przy śladowej zawartości Sb (1%). Wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek w kompozytach obserwowano refleksy o rosnącej intensywności, odpowiadające fazie Cu₁₂Sb₄S₁₃, co potwierdza skuteczne wprowadzenie nanocząstek do matrycy polimerowej. Podobnie jak w poprzednim rozdziale, proces przygotowania kompozytów prowadził do rozkładu fazy tetraedrytu bogatego w Cu, a w uzyskanych kompozytach obecna była wyłącznie faza uboga w Cu.



Rysunek 58. Dyfraktogramy XRD wybranych kompozytów.

Na Rysunku 59 przedstawiono widma FTIR wybranych materiałów. Piki przy 2852 i 2921 cm^{-1} przypisuje się odpowiednio symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym wiązań C–H²⁵¹. W przypadku próbek 40TH oraz 20TH piki te nie są widoczne, co może wynikać z obecności dużej ilości nanocząstek, które absorbują lub rozpraszają promieniowanie podczerwone, obniżając tym samym wykrywalność tych wiązań. Piki przy 1535 i 1267 cm^{-1} przypisuje się odpowiednio drganiom rozciągającym wiązań C=C i C–C w pierścieniu tiofenowym PEDOT²¹², natomiast sygnały przy 948, 864 i 719 cm^{-1} odpowiadają drganiom C–S w łańcuchach PEDOT^{213,214}. W kompozytach zaobserwowano przesunięcie piku 864 cm^{-1} do 860 cm^{-1} , co wskazuje na zmiany w otoczeniu chemicznym. Podobne efekty przesunięć pasm FTIR w PEDOT:PSS raportowali Yin i in.²⁵², wiążąc je ze wzrostem stopnia utlenienia polimeru. Dodatkowo, piki w zakresie 1159, 1124 i 1064 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym wiązania C–O–C pochodzącym z grup etylenodioksyłowych obecnych w łańcuchach PEDOT^{212,213}. Wraz z dodatkiem nanocząstek TH odnotowano również odwrócenie względnych intensywności pasm 1159/1124 cm^{-1} , co świadczy o przejściu do liniowej konformacji łańcuchów PEDOT oraz o występowaniu oddziaływań międzyfazowych w domenach PEDOT:PSS. Obecność grup funkcyjnych PSS potwierdzają piki przy 1041 i 1018 cm^{-1} (drgania SO_3), jednak w kompozytach są one silnie osłabione lub niewidoczne. Obserwowany pik przy 1631 cm^{-1} związany jest z drganiami rozciągającymi wiązań C=C pochodzących z pierścieni benzenowych w łańcuchach polimeru PSS. Pik ten jest wyraźnie widoczny jedynie w próbce 10TH, natomiast w próbce 20TH jest bardzo słabo widoczny^{253,254}, co może świadczyć o zmniejszonej ilości PSS lub reorganizacji strukturalnej w obrębie

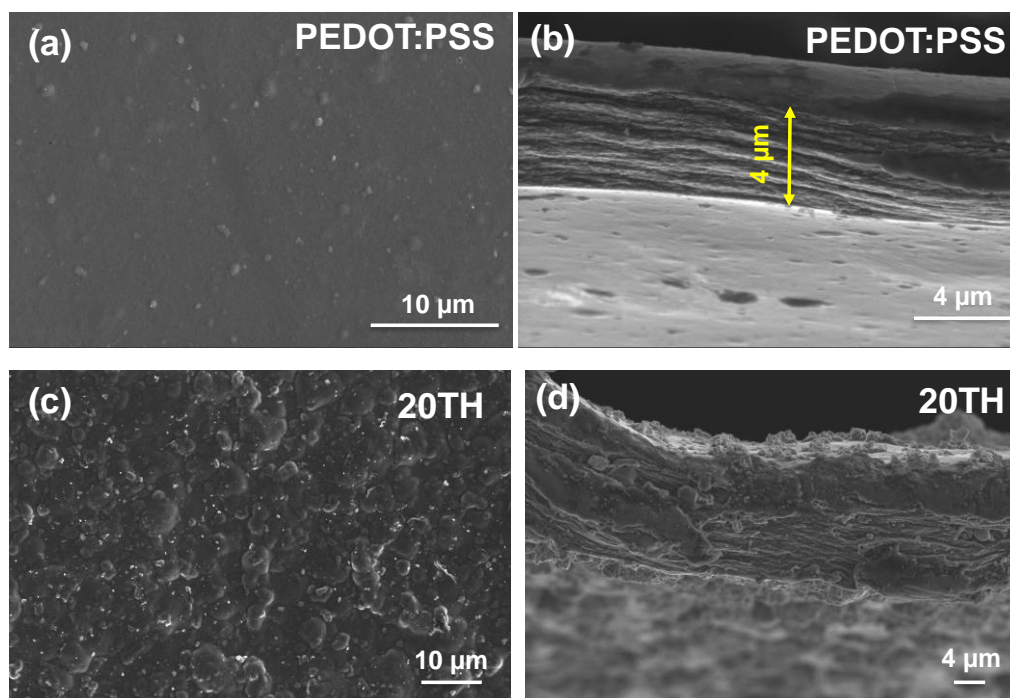
kompozytu. Wraz ze wzrostem udziału nanocząstek TH obserwuje się także wyraźne osłabienie sygnałów w zakresie 860 – 500 cm^{-1} .



Rysunek 59. Analiza FTIR PEDOT:PSS, TH i wybranych kompozytów (a). Powiększenie widm FTIR w zakresie od 2000 do 400 cm^{-1} (b).

6.2.1.2 Właściwości mikrostrukturalne

Zdjęcia SEM (Rysunek 60) przedstawiają powierzchnię oraz przekrój poprzeczny warstwy PEDOT:PSS z dodatkiem 5% DMSO po obróbce końcowej oraz, dla porównania, kompozytu 20TH. Szczegółową charakterystykę mikrostrukturalną polimeru bez dodatku nanocząstek omówiono w Podrozdziale 4.2 Rozdziału IV. Obrazy SEM kompozytu zawierającego 20% nanocząstek TH (Rysunek 60c,d) ujawniają obecność równomiernie rozmieszczonych nanocząstek z tendencją do tworzenia aglomeratów, podobnie jak w przypadku kompozytów opisanych w poprzednim podrozdziale. W przekroju poprzecznym widoczna jest także wielowarstwowa struktura PEDOT:PSS. Jak wykazano w Podrozdziale 4.2, taki układ jest charakterystyczny dla polimeru poddanego obróbce surfaktantami (DMSO/EG) i wynika z segregacji fazowej oraz reorganizacji morfologicznej domen polimerowych. Grubość wszystkich badanych warstw kompozytowych mieści się w zakresie 4–20 μm , w zależności od zawartości nanoproszku.



Rysunek 60. Zdjęcia SEM powierzchni (a) i przekroju poprzecznego (b) czystego PEDOT:PSS, powierzchni (c) i przekroju poprzecznego (d) kompozytu 20TH.

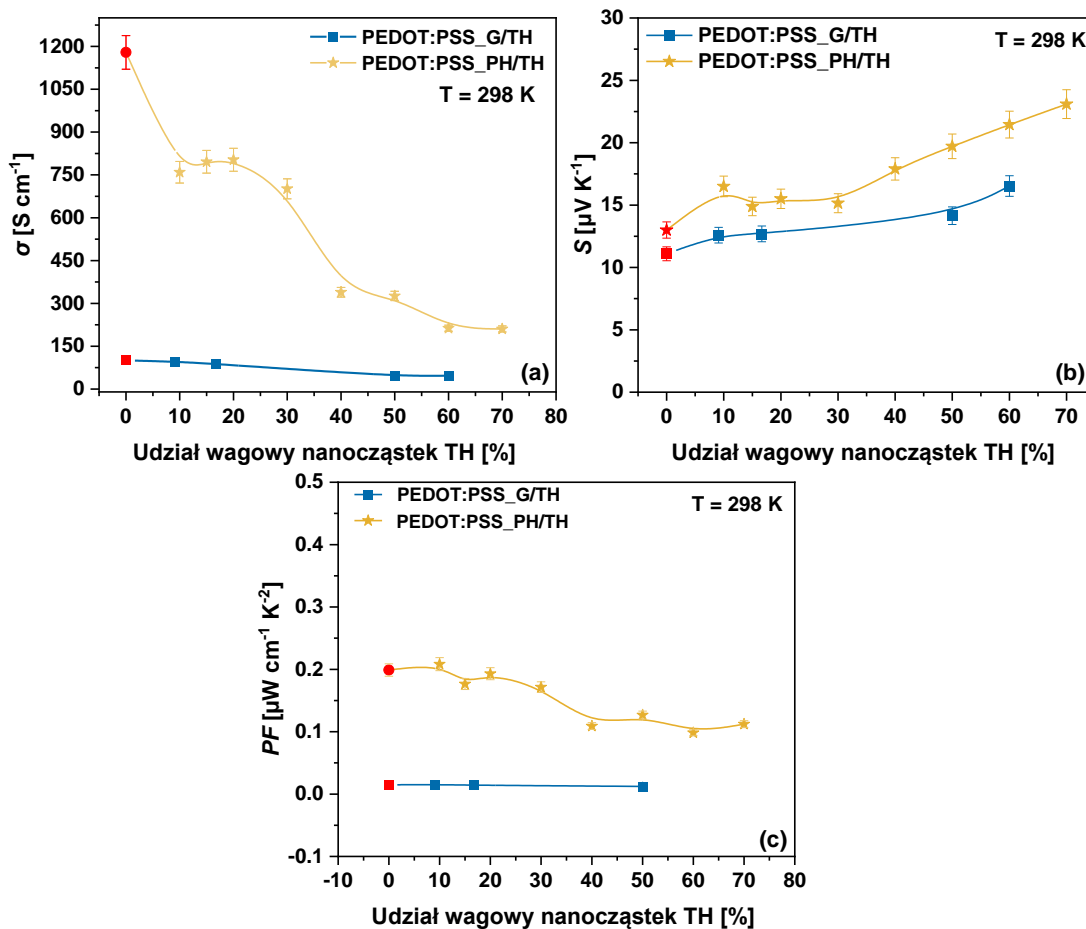
6.2.1.3 Właściwości termoelektryczne

Właściwości termoelektryczne kompozytów PEDOT:PSS z dodatkiem nanocząstek TH w temperaturze pokojowej przedstawiono na Rysunku 61. Przewodnictwo elektryczne czystego, domieszkowanego PEDOT:PSS wynosiło $1179 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, natomiast współczynnik Seebecka $13 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. Dla porównania, próbka tetraedrytu spiekanej w temperaturze 573 K charakteryzowała się wartością σ na poziomie $12,9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz wartością S równą $267 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

Analogicznie do wyników uzyskanych dla kompozytów w poprzednim rozdziale dodatek nanocząstek TH do matrycy PEDOT:PSS powodował systematyczny spadek przewodnictwa elektrycznego i równoczesny wzrost współczynnika Seebecka. Przewodnictwo elektryczne zmniejszyło się do $210,5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla kompozytu zawierającego 70% TH, podczas gdy współczynnik Seebecka wzrósł do $23,1 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ dla tego samego materiału. Poprawa wartości współczynnika Seebecka wynika przede wszystkim z większej liczby granic fazowych w kompozytach o wyższej zawartości TH oraz z wysokiej wartości S samego tetraedrytu. Zjawiska te prowadzą do intensyfikacji rozpraszania nośników, co sprzyja wzrostowi wartości S , ale jednocześnie obniża wartość σ ^{194,245}.

Najwyższą wartość współczynnika mocy PF wśród badanych kompozytów odnotowano dla próbki z 10% zawartością tetraedrytu, uzyskując wartość $0,21 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Jest to wartość porównywalna, a nawet nieco wyższa niż dla zoptymalizowanego PEDOT:PSS

bez dodatku nanocząstek ($0.20 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$). Jednak dalsze zwiększanie udziału TH prowadzi do obniżenia wartości PF wskutek spadku wartości σ .



Rysunek 61. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (c) i współczynnik mocy PF (d) badanych kompozytów. Jako niebieskie prostokąty zaznaczono wyniki uzyskane w poprzednim rozdziale dla kompozytów na szklanych podłożach.

Warto podkreślić, że w porównaniu z kompozytami PEDOT:PSS/TH otrzymanymi na bazie PEDOT:PSS w formie redyspergowalnych granulek (opisanymi w poprzednim rozdziale), uzyskano znaczną poprawę parametrów termoelektrycznych, zarówno współczynnika Seebecka, jak i przewodnictwa elektrycznego. Rysunek 61 przedstawia wyniki dla obu grup materiałów, pokazując co najmniej dziesięciokrotny wzrost wartości współczynnika mocy PF we wszystkich kompozytach. Tak wyraźna poprawa wynika z zastosowania komercyjnego polimeru PEDOT:PSS PH 1000 oraz jego optymalizacji, co pozwoliło zwiększyć wartość przewodnictwa elektrycznego i podnieść wartość PF w stosunku do materiału bazującego na granulowanym PEDOT:PSS. Wyniki te wskazują na duży potencjał dalszej poprawy właściwości poprzez odpowiednią modyfikację składu i struktury polimeru.

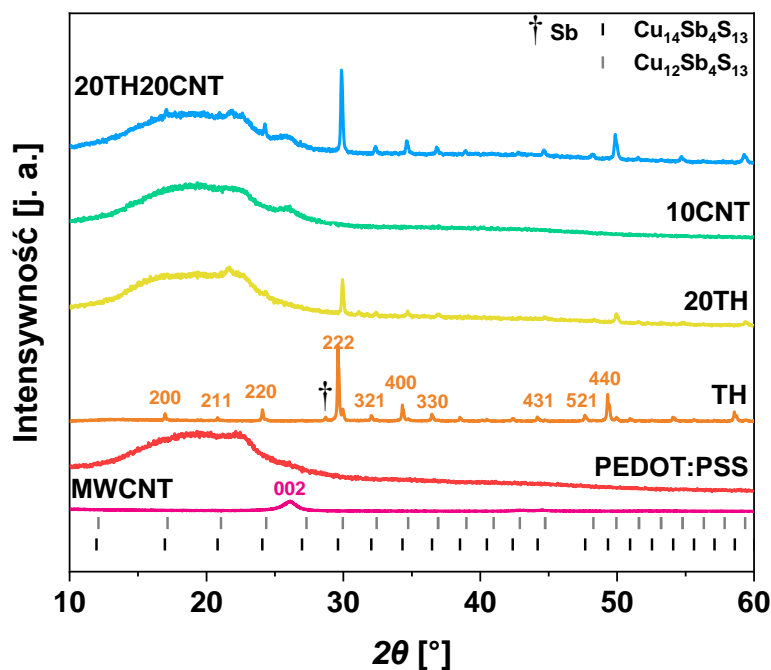
6.2.2 Kompozyty trójskładnikowe

Otrzymane wolnostojące filmy kompozytowe PEDOT:PSS/TH, opisane w poprzednim podrozdziale, wykazują obiecujący potencjał aplikacyjny. Jednak uzyskane wartości współczynnika mocy PF pozostają niezadowalające. Wynika to z faktu, że wprowadzenie nanocząstek tetradrytu zwiększa wartość S , ale jednocześnie znacząco obniża wartość przewodnictwa elektrycznego σ . Aby zrównoważyć ten efekt, podjęto próbę opracowania trójskładnikowych kompozytów poprzez dodanie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT). Nanorurki charakteryzują się bardzo wysokim przewodnictwem elektrycznym i mogą pełnić rolę dodatkowych ścieżek przewodzenia w matrycy polimerowej, co pozwoli ograniczyć spadek wartości σ powodowany przez obecność TH. Tym samym możliwe jest jednoczesne wykorzystanie korzystnego wpływu TH na współczynnik Seebecka oraz właściwości przewodzących MWCNT w celu poprawy wartości PF .

Do wybranych kompozytów dwuskładnikowych o najlepszych właściwościach, opisanych w poprzednim podrozdziale, wprowadzono 5% MWCNT, uzyskując trójskładnikowe kompozyty: 10% TH + 5% MWCNT (10TH5CNT), 15% TH + 5% MWCNT (15TH5CNT), 20% TH + 5% MWCNT (20TH5CNT), 30% TH + 5% MWCNT (30TH5CNT) oraz 40% TH + 5% MWCNT (40TH5CNT). Aby porównać wpływ poszczególnych składników na właściwości kompozytów, przygotowano również kompozyty PEDOT:PSS tylko z dodatkiem MWCNT o udziale wagowym 5% (5CNT), 10% (10CNT) oraz 20% (20CNT).

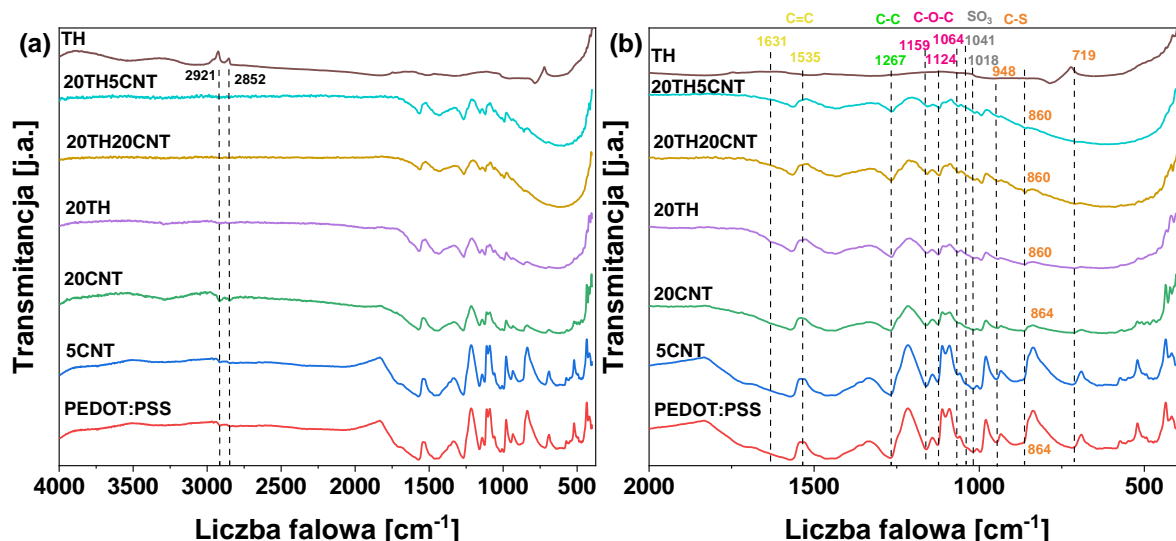
6.2.2.1 Właściwości strukturalne

Dyfraktogramy rentgenowskie (XRD) kompozytów trójskładnikowych PEDOT:PSS/TH/MWCNT przedstawiono na Rysunku 62. Podobnie jak w przypadku kompozytów dwuskładnikowych, w widmach obserwuje się jedynie refleksy odpowiadające fazie tetradrytu ubogiego w Cu ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), co potwierdza rozkład fazy bogatej w Cu podczas procesu przygotowania. Nowym elementem jest dodatkowy refleks w okolicach $25,7^\circ$, odpowiadający płaszczyznom (002) nanorurek węglowych, zgodnie z danymi literaturowymi^{210,255}. Obecność charakterystycznych refleksów zarówno dla TH, jak i MWCNT potwierdza skuteczne otrzymanie kompozytów trójskładnikowych.



Rysunek 62. Dyfraktogramy XRD wybranych kompozytów trójskładnikowych.

Widma FTIR kompozytów trójskładnikowych PEDOT:PSS/TH/MWCNT przedstawiono na Rysunku 63. Podobnie jak w przypadku kompozytów dwuskładnikowych (Rysunek 59), charakterystyczne piki PEDOT:PSS obserwowane są w zakresie 1535 i 1267 cm^{-1} (drgania C=C i C–C pierścienia tiofenowego), 948 , 864 i 719 cm^{-1} (drgania C–S) oraz $1159 - 1064\text{ cm}^{-1}$ (drgania C–O–C grup etylenodioksyłowych). Obecność nanocząstek TH i CNT skutkuje przesunięciem piku z 864 do 860 cm^{-1} oraz znacznym osłabieniem sygnałów odpowiadających grupom sulfonowym PSS (1041 i 1018 cm^{-1}), co świadczy o interakcjach międzyfazowych i reorganizacji polimeru. Dodatek MWCNT nie prowadzi do pojawienia się nowych pasm w widmie FTIR, co wskazuje, że nanorurki nie wprowadzają dodatkowych grup funkcyjnych wykrywalnych w tej technice. Obserwowane zmiany są więc analogiczne jak w przypadku kompozytów dwuskładnikowych, a obecność CNT jedynie wzmacnia efekt tłumienia intensywności wybranych pików w wyniku modyfikacji struktury molekularnej i dodatkowych oddziaływań międzyfazowych.



Rysunek 63. Analiza FTIR PEDOT:PSS, TH i wybranych kompozytów (a). Powiększenie widm FTIR w zakresie od 2000 do 400 cm^{-1} (b).

Spektroskopia fotoelektronów rentgenowskich (XPS) została wykorzystana do szczegółowego zbadania wpływu dodatków na skład chemiczny PEDOT:PSS. Na Rysunku 64 przedstawiono widmo przeglądowe XPS oraz charakterystyczne widma C 1s, O 1s i S 2p dla filmów PEDOT:PSS i 20TH5CNT oraz 10CNT. Dodatkowo, dla próbki 20TH5CNT zawierającej nanocząstki tetraedrytu zaprezentowano także widma Cu 2p oraz Sb 3d.

Rysunki 64d–f przedstawiają widma S 2p dla próbek PEDOT:PSS, 20TH5CNT oraz 10CNT. Widma wszystkich próbek wykazują obecność pików odpowiadających dwóm różnym typom atomów siarki. Szeroki pik przy wyższych energiach wiązania (166 – 170 eV) przypisywany jest nakładającym się pikom S 2p_{3/2} oraz S 2p_{1/2}, odpowiadającym atomom S obecnym w grupach PSS^{256,257}. Z kolei dublety przy niższych energiach wiązania (163 – 167 eV) odpowiadają atomom siarki w strukturze PEDOT²⁵⁷. Na Rysunku 64e dla próbki 20TH5CNT widoczne są dwa dodatkowe piki z dekonwolucji, zlokalizowane przy 161,7 i 163 eV (odpowiednio 2p_{3/2} i 2p_{1/2}), o rozdzielaniu energetycznym 1,3 eV, które odpowiadają obecności jonów S²⁻ pochodzących z nanocząstek tetraedrytu^{258,259}. Na podstawie dekonwolucji widma S 2p obliczono stosunek PEDOT/PSS w czystym PEDOT:PSS, uzyskując wartość 1/1,14, co wskazuje na zmniejszenie zawartości PSS względem roztworu wyjściowego PEDOT:PSS PH 1000 (Tabela 1). Taka reorganizacja sprzyja zwiększeniu krystaliczności oraz ruchliwości nośników ładunku²⁶⁰. Warto zauważyć, że wszystkie widma S 2p wykazują podobne przesunięcie pików w kierunku niższych energii wiązania w porównaniu z czystym PEDOT:PSS. Tego typu przesunięcia obserwowano również w pokrewnych układach i przypisywano je osłabieniu oddziaływań elektrostatycznych między PEDOT a PSS oraz częściowemu oddomieszkowaniu PEDOT wynikającemu z usunięcia nadmiaru PSS^{257,261}.

Widma C 1s dla PEDOT:PSS, przedstawione na Rysunku 64a–c, wykazują charakterystyczne sygnały odpowiadające różnym grupom funkcyjnym węgla. Pik przy 284,3 eV przypisuje się aromatycznym wiązaniom C=C w strukturze PEDOT, natomiast sygnał przy 285,3 eV odpowiada alifatycznym wiązaniom C–C/C–H^{262,263}. Pasma zlokalizowane przy 286,2eV wiąże się z obecnością grup C–O oraz C–S, a sygnał przy 287,8eV przypisuje się grupom karbonylowym C=O^{264,265}. W próbkach kompozytowych większość sygnałów przesuwana jest w kierunku wyższych energii wiązania, co również odnotowano w literaturze^{76,265}. Zjawisko to można powiązać ze wzrostem charakteru chinonoidowego, będącego efektem silniejszych oddziaływań π – π pomiędzy segmentami PEDOT a dodatkami^{76,265}. Oddziaływania te sprzyjają częściowemu przeniesieniu ładunku i zwiększonej koncentracji dodatnich nośników (dziur). Podobne mechanizmy opisano również w przypadku kompozytów PEDOT z grafenem i nanorurkami węglowymi^{266,267}.

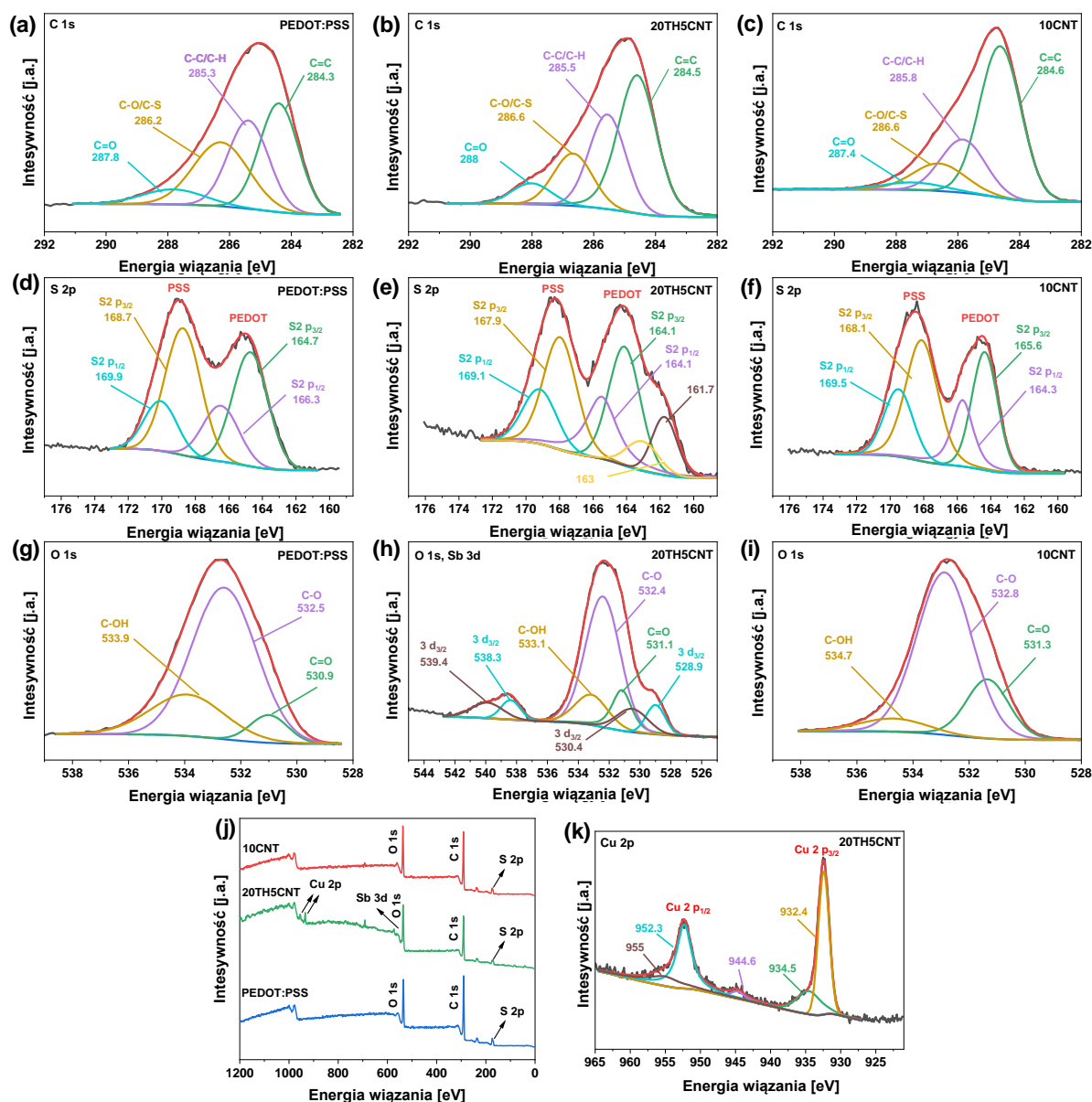
Widma O 1s dla próbki PEDOT:PSS oraz kompozytów przedstawiono na rysunku 64g–i. W przypadku PEDOT:PSS zaobserwowano piki odpowiadające różnym stanom chemicznym atomów tlenu. Sygnał przy 532,5 eV przypisuje się wiązaniom C–O w łańcuchach PEDOT^{70,268}. Natomiast pik przy 530,9 eV związany jest z obecnością grup karbonylowych (C=O) w łańcuchach PSS^{266,268}. Dodatkowo niektóre źródła wskazują, że piki w okolicach 531 eV oraz 533 eV mogą odpowiadać grupom O–S w PSS oraz C–O–C w strukturach PEDOT^{193,269}. Trzeci składnik, pojawiający się przy 533,9 eV, przypisywany jest grupom hydroksylowym C–OH^{266,270}. Ich obecność może wynikać z pozostałości po zastosowanych rozpuszczalnikach/środkach powierzchniowo czynnych, takich jak EG czy DMSO. Dla próbek kompozytowych 20TH5CNT i 10CNT odpowiadające sygnały występują z przesunięciami ku wyższym energiom wiązania, co sugeruje zmiany w lokalnym otoczeniu chemicznym atomów tlenu w wyniku interakcji międzyfazowych.

Na rysunku 64h przedstawiono nakładające się widma Sb 3d i O 1s dla próbki 20TH5CNT. Widoczne są dwa wyraźne sygnały przy 528,9 eV i 538,3 eV, odpowiadające odpowiednio pasmom Sb 3d_{5/2} i Sb 3d_{3/2}. Są one charakterystyczne dla stopnia utlenienia Sb³⁺, a ich separacja energetyczna (ok. 9,4 eV) jest zgodna z danymi literaturowymi^{271,272}. Ponadto obserwuje się dodatkowe piki przy 530,5 eV i 539,4 eV, również odpowiadające pasmom Sb 3d_{5/2} i 3d_{3/2}. Wyższe energie wiązania tych sygnałów sugerują obecność antymonu w wyższym stopniu utlenienia²⁷³.

Rysunek 64k przedstawia widma Cu 2p dla kompozytu 20TH5CNT. W zakresie Cu 2p_{3/2} obserwuje się dwa główne piki przy 932,4 eV i 934,5 eV, natomiast w zakresie Cu 2p_{1/2} przy 952,3 eV i 955 eV. Para pików o niższych energiach wiązania, rozdzielonych o 19,9 eV,

potwierdza obecność jonów Cu^+ ^{258,274}. Piki przy wyższych energiach wiązania oraz charakterystyczny pik satelitarny ($\sim 944,6$ eV) jednoznacznie wskazują na obecność jonów Cu^{2+} ^{135,273}. Współwystępowanie stanów utlenienia Cu^+ i Cu^{2+} odzwierciedla oczekiwany rozkład ładunku w strukturach typu tetraedrytu, o ogólnym wzorze $\text{A}_{10}^{1+}\text{B}_2^{2+}\text{C}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$ ¹³⁵.

Podsumowując, analiza XPS ujawnia, że dodatek TH i MWCNT w sposób synergiczny modyfikuje środowisko chemiczne PEDOT:PSS poprzez sprzyjanie usuwaniu PSS, zwiększanie stopnia utlenienia łańcuchów PEDOT oraz ułatwianie transferu ładunku. Zmiany te są kluczowe dla poprawy właściwości termoelektrycznych kompozytów na bazie PEDOT:PSS.

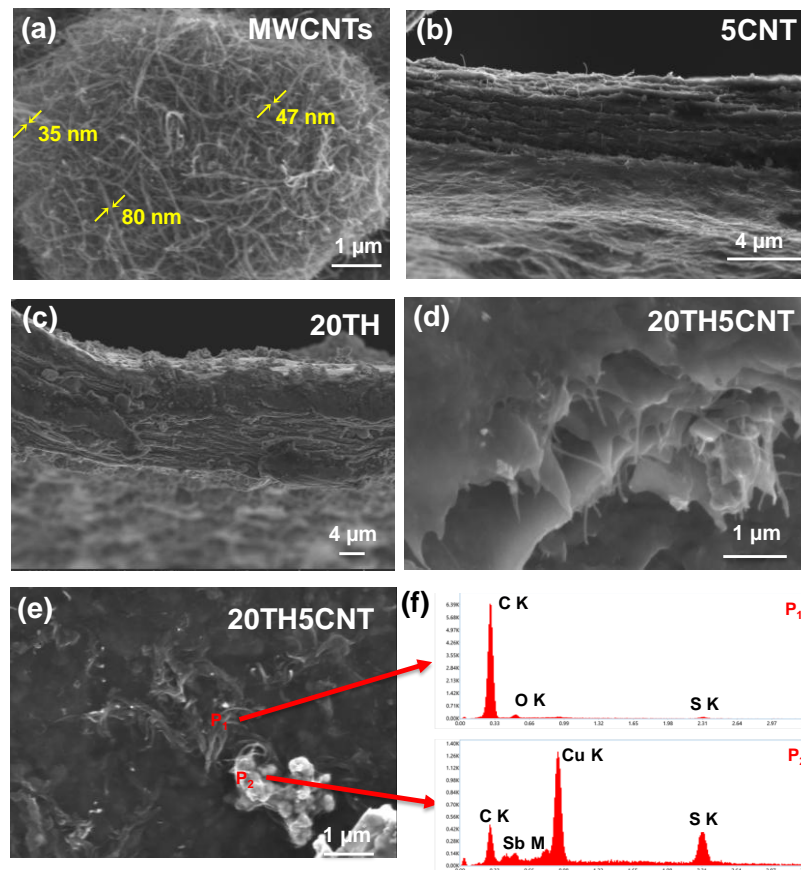


Rysunek 64. Dekonwolucja widm C 1s (a-c), S 2p (d-f) oraz O 1s (g-i) dla próbek PEDOT:PSS, 20TH5CNT i 10CNT. Widmo całościowe XPS próbek PEDOT:PSS, 20TH5CNT i 10CNT (j). Dekonwolucja widma Cu 2p (k) dla próbki 20TH5CNT.

6.2.2.2 Właściwości mikrostrukturalne

Na rysunku 65a przedstawiono obrazy SEM wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), których średnice mieszczą się w zakresie od około 35 do 80 nm. Nanorurki wykazują tendencję do aglomeracji, tworząc kuliste skupiska.

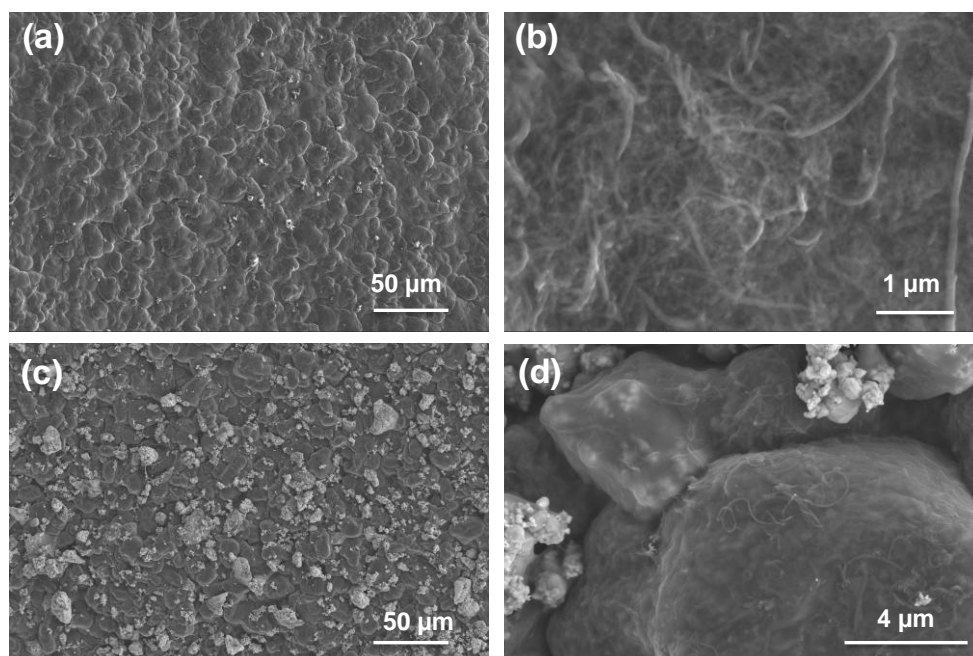
Dla porównania, na rysunkach 65b i 65c pokazano przekroje poprzeczne warstw kompozytowych zawierających odpowiednio 5% MWCNT, 20% TH oraz 20% TH + 5% MWCNT. Próbkę charakteryzują się strukturą warstwową, w której wyraźnie widoczne są wprowadzone dodatki. Z kolei na Rysunku 65e przedstawiono powierzchnię kompozytu trójskładnikowego 20TH5CNT. Na powierzchni tej próbki wyraźnie widoczne są zarówno nanocząstki TH, jak i nanorurki węglowe, występujące pojedynczo lub w postaci skupisk. Identyfikację obserwowanych składników potwierdzono dodatkowo analizą EDS (Rysunek 64f).



Rysunek 65. Zdjęcia SEM wielościennych nanorurek węglowych MWCNT (a) przekroju poprzecznego próbek 5CNT (b), 20TH (c) i 20TH5CNT(d). Powierzchnia warstwy kompozytu 20TH5CNT (e). Analiza EDS (f) punktów P1 i P2 z obrazu (e).

Zbadano również morfologię próbek zawierających wyższą zawartość nanorurek węglowych. Na Rysunku 66 przedstawiono zdjęcia SEM kompozytów PEDOT:PSS z dodatkiem 20% MWCNT (Rysunek 66a,b) oraz kompozytów zawierających 20% TH i 20%

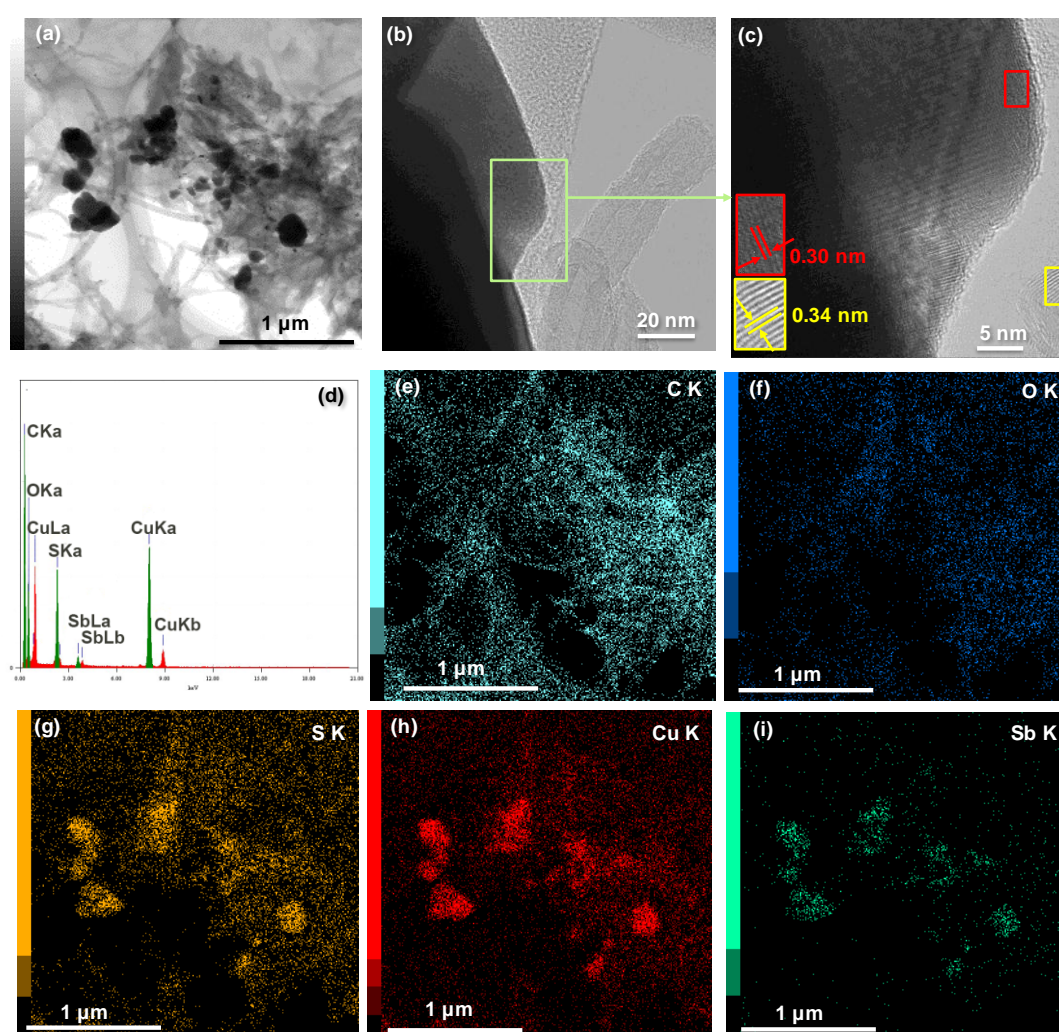
MWCNT (Rysunek 66c,d). Połączenie PEDOT:PSS z 20% dodatkiem MWCNT prowadzi do utworzenia ziarnistej powierzchni, prawdopodobnie wskutek aglomeracji nanorurek węglowych. Nanorurki MWCNT charakteryzują się niską zdolnością do dyspergowania, wysoką energią oddziaływań van der Waalsa między rurkami (500 eV/μm), a także dużym stosunkiem długości do średnicy, co powoduje ich wzajemne splątanie i tendencję do tworzenia skupisk²⁷⁵. Pomimo że PEDOT:PSS uznawany jest za dobry czynnik dyspergujący dla wielościennych nanorurek węglowych i taka mieszanina jest szeroko stosowana^{245,276}, zjawisko aglomeracji nasila się przy wyższych zawartościach dodatków. Zjawisko to zostało potwierdzone przez Cai-Wan Chang-Jian i in.²⁷⁷, którzy wskazali, że maksymalne stężenie MWCNT, przy którym możliwe jest jeszcze zapobiegnięcie aglomeracji, wynosi 10% wagowych.



Rysunek 66. Zdjęcia SEM powierzchni kompozytu 20CNT (a,b), 20TH20CNT (c,d).

Dodatkowo, w celu szczegółowej charakterystyki morfologii i struktury kompozytów, wykonano analizy TEM i HRTEM kompozytu 20TH5CNT. Rysunek 67a–c przedstawia zdjęcia w różnych powiększeniach. Jasna matryca składa się z PEDOT:PSS oraz wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), które widoczne są jako cienkie, wydłużone struktury rurkowe osadzone w polimerze. Ciemniejsze cząstki odpowiadają $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TH) i są równomiernie rozproszone w matrycy, choć miejscami obserwuje się ich aglomeraty. Taka morfologia jest zgodna z obserwacjami SEM. Mapy EDS (Rysunek 67e–i) potwierdzają skład pierwiastkowy oraz jego rozmieszczenie w próbce. Siarka i tlen obecne są w całej matrycy, co jest zgodne z obecnością PEDOT:PSS. Miedź, antymon i siarka występują wspólnie

w cząstkach tetraedrytu. PEDOT:PSS zdaje się pokrywać zarówno nanorurki węglowe, jak i cząstki tetraedrytu, co świadczy o dobrej dyspersji i kontakcie międzyfazowym. Rozmiary cząstek TH wahają się od około 20 nm do 300 nm, natomiast średnice MWCNT mieszczą się w zakresie od ~20 nm do ~80 nm. Obraz HRTEM na rysunku 7c zawiera dwa powiększenia. Pierwszy obraz ujawnia prążki dyfrakcyjne o odległości międzyplaszczynowej 0,34 nm, odpowiadające płaszczyźnie (002) nanorurek węglowych. Drugi pokazuje prążki o rozstawie 0,30 nm, przypisywane płaszczyźnie (222) tetraedrytu. Te cechy strukturalne i składowe wskazują na skuteczną integrację nanocząstek tetraedrytu oraz MWCNT z matrycą PEDOT:PSS, zapewniającą dobry kontakt międzyfazowy.



Rysunek 67. Obrazy TEM (a, b), obrazy HRTEM (c), analiza EDS (d) oraz mapy EDS (e–i) uzyskane z obrazu TEM (a) próbki kompozytu 20TH5CNT.

6.2.2.3 Właściwości termoelektryczne

Właściwości termoelektryczne kompozytów trójskładnikowych PEDOT:PSS/TH/MWCNT przedstawiono na Rysunku 68. Jak zaprezentowano w poprzednim

podrozdziale dla zoptymalizowanego PEDOT:PSS (po obróbce wstępnej i końcowej) wartość przewodnictwa elektrycznego wynosiła $1179 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a wartość współczynnika Seebecka $13 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, podczas gdy dla spiekane go tetraedrytu (573 K) uzyskano odpowiednio: $\sigma = 12,9 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ oraz $S = 267 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$.

Przypominając, dodatek nanocząstek tetraedrytu w kompozytach dwuskładnikowych prowadził do obniżenia wartości przewodnictwa elektrycznego przy jednoczesnym wzroście wartości współczynnika Seebecka, a najwyższą wartość współczynnika mocy PF uzyskano dla kompozytu 10TH ($0.21 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$).

Dodanie 5% wag. wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) do wybranych kompozytów z nanocząstkami TH pozwoliło utrzymać przewodnictwo elektryczne na poziomie zbliżonym do próbek bez tego dodatku (Rysunek 68a). Jednocześnie zaobserwowano wzrost wartości współczynnika Seebecka. Dla kompozytu zawierającego 20% TH i 5% MWCNT (20TH5CNT) uzyskano najwyższą wartość S równą $24,9 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ w temperaturze 298 K. MWCNT mogą tworzyć bariery energetyczne dla nośników ładunku na granicach faz (PEDOT:PSS – tetraedryt – MWCNT), co może prowadzić do selektywnego transportu nośników o wyższej energii (efektu filtracji energetycznej). Podobne zjawisko zaobserwowali Singh M. i in.²⁷⁸, którzy odnotowali wzrost wartości współczynnika Seebecka po dodaniu nanorurek węglowych do kompozytu PEDOT:PSS/g-C₃N₄, przypisując ten efekt wzrostowi ruchliwości nośników oraz selektywnemu transportowi na granicach faz. Jednakże przy zwiększeniu zawartości tetraedrytu do 30% (w próbce 30TH5CNT) współczynnik Seebecka zaczął maleć. Wyższe stężenia TH utrudniają równomierne rozproszenie nanorurek węglowych w matrycy PEDOT:PSS, co prowadzi do powstawania dodatkowych barier transportowych, zwiększonego rozpraszania nośników i w konsekwencji do obniżenia ich ruchliwości.

Właściwości termoelektryczne kompozytów trójskładnikowych oceniono w dwóch temperaturach: pokojowej oraz 348 K. We wszystkich próbkach wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano niewielki spadek wartości przewodnictwa elektrycznego przy jednoczesnym wzroście wartości współczynnika Seebecka. Takie zachowanie jest zgodne z doniesieniami literaturowymi, np. dla kompozytów CNT/Se/PEDOT:PSS²⁷⁹ czy SWCNT/SnSe/PEDOT:PSS¹⁹⁴. Obserwowany spadek przewodnictwa elektrycznego przy wzroście temperatury świadczy o typowym, metalicznym charakterze przewodnictwa²⁷⁹.

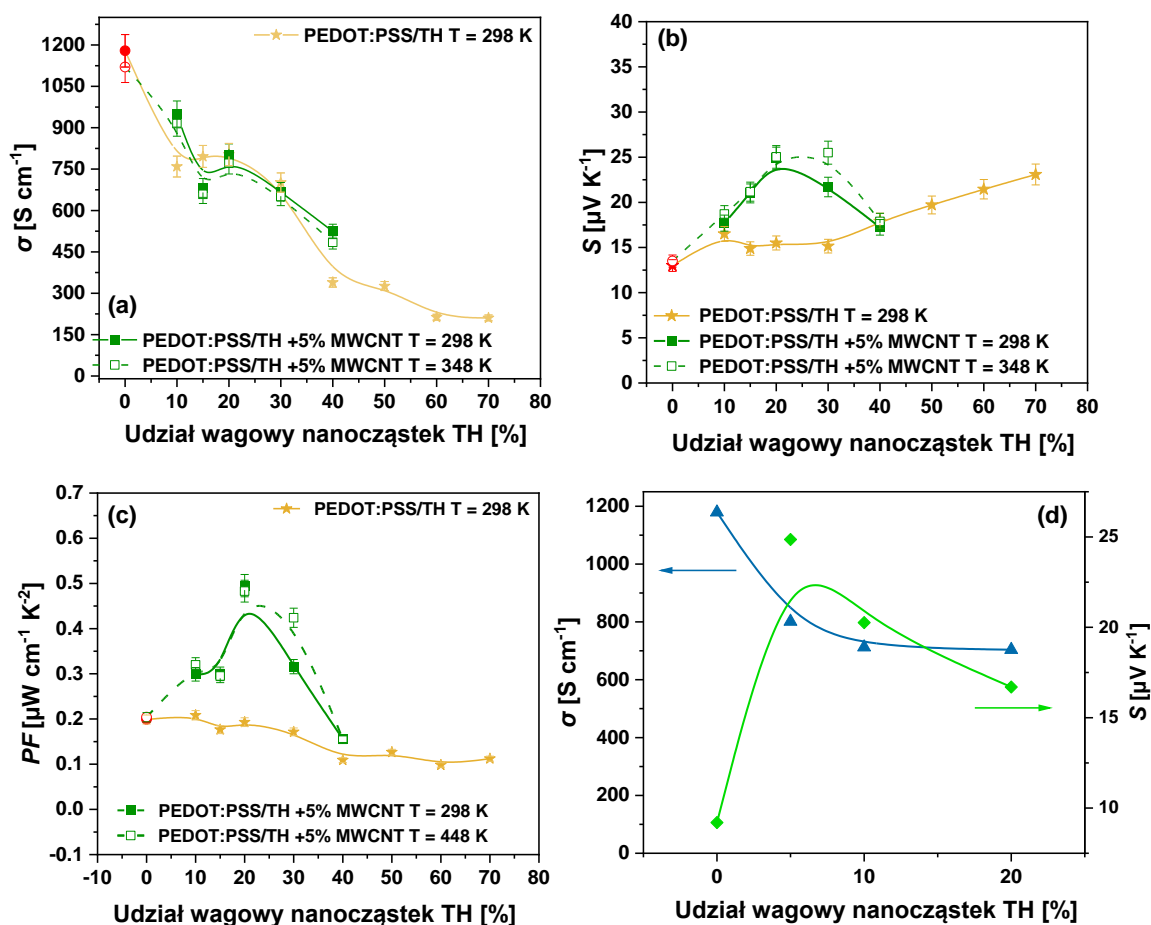
Najwyższą wartość współczynnika mocy uzyskano dla próbki 20TH5CNT, która osiągnęła wartość $0.50 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze pokojowej, co związane jest z najwyższą wartością współczynnika Seebecka odnotowaną dla tej próbki. Uzyskana wartość jest około dwukrotnie wyższa od wartości dla czystego zoptymalizowanego polimeru oraz dla

kompozytów dwuskładnikowych omówionych w poprzednim podrozdziale. Wykres 68 przedstawia porównanie właściwości termoelektrycznych kompozytów trójskładnikowych i dwuskładnikowych z poprzedniego podrozdziału.

Dla pełniejszego porównania właściwości termoelektrycznych w Tabeli 15 zestawiono najlepszy uzyskany w tej pracy kompozyt trójskładnikowy z innymi wieloskładnikowymi kompozytami na bazie PEDOT:PSS zawierającymi MWCNT, raportowanymi w literaturze.

Tabela 15. Porównanie metod wytwarzania oraz właściwości termoelektrycznych w temperaturze pokojowej próbki 20TH5CNT uzyskanej w niniejszej pracy z materiałami raportowanymi w literaturze.

Kompozyt	Forma	Metoda otrzymania	Surfaktant	S [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	σ [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	PF [$\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$]	Ref.
PEDOT:PSS/ MWCNT (10% wag.)/ SnSe (10% wag.)	Warstwy na nylonowej membranie	Filtracja próżniowa	5% DMSO	16.15	1230.9	32.1	174
PEDOT:PSS (3 wt%)/ Graphene (0.5% wag.)/ MWCNT (0.25% wag.)	Film na podłożu z polipropylenu	Technika powlekania raklowego (<i>doctor-blade</i>)	DMSO	16.12	86.9	2.26	280
Bi_2Te_3 /PEDOT: PSS/PU/ MWCNT	Wolnostojące filmy	Przygotowany przy użyciu aplikatora do powlekania	5% DMSO	30.5	4.1	3.8	281
PEDOT:PSS/ TH (20 % wag.)/ MWCNT (5 % wag.)	Wolnostojące filmy	Nanoszenie kroplowe	5% DMSO, Obróbka końcowa	24.9	801.2	49.5	Ta praca

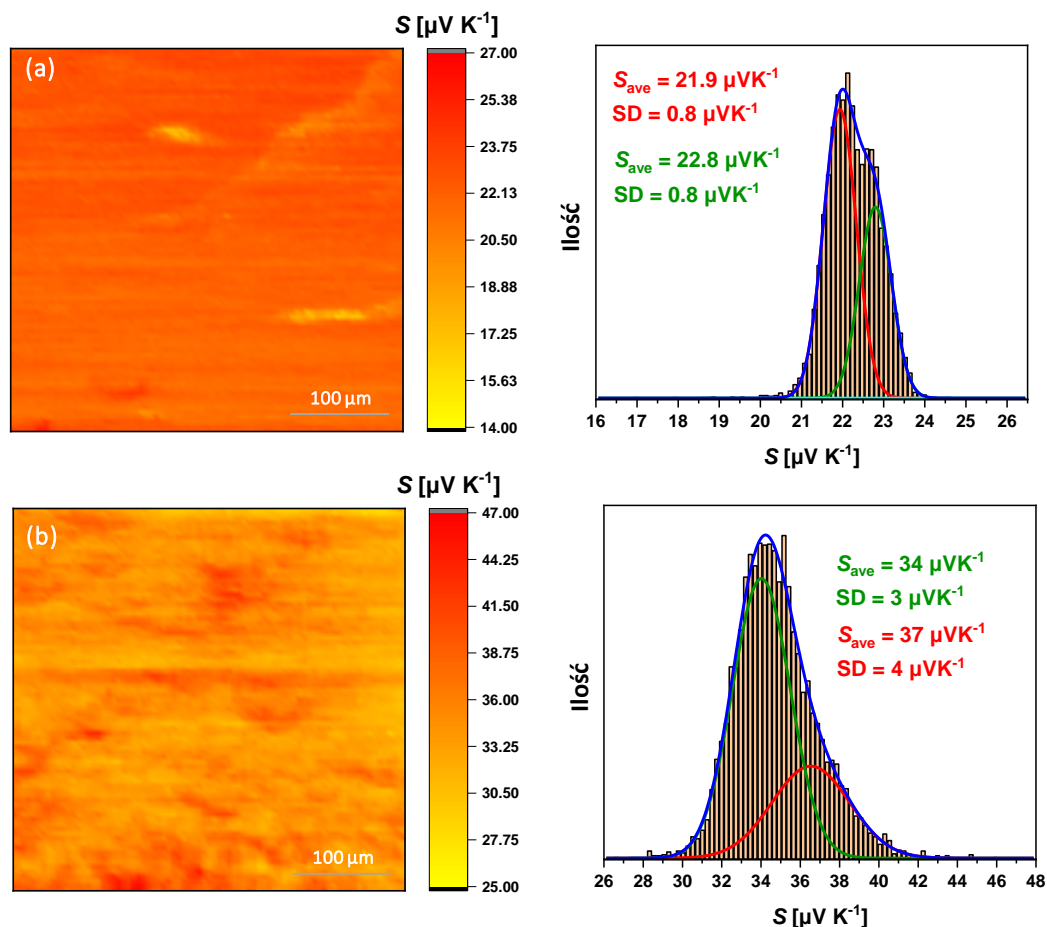


Rysunek 68. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b) oraz współczynnik mocy PF (c) badanych kompozytów. Żółte gwiazdki oznaczają wartości uzyskane dla kompozytów dwuskładnikowych, przedstawionych w poprzednim podrozdziale. Przewodnictwo elektryczne i współczynnik Seebecka dla próbek zawierających 20% TH oraz różne udziały wagowe MWCNT (d).

Właściwości termoelektryczne jednego z kompozytów (zawierającego 20% naocząstek TH) zbadano również przy różnych zawartościach wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT): 5%, 10% oraz 20% (Rysunek 68d). Dodatek MWCNT prowadził do spadku wartości współczynnika Seebecka, przy czym najwyższą wartość uzyskano dla kompozytu z 5% udziałem nanorurek. Obniżenie wartości współczynnika Seebecka przy wyższych zawartościach MWCNT można wiązać z nasilającą się aglomeracją nanorurek, co potwierdzają obrazy SEM przedstawione na Rysunku 66.

W celu weryfikacji jednorodności przestrzennej badanych próbek przeprowadzono pomiary za pomocą skaningowego mikroskopu termoelektrycznego (SThM) zarówno dla próbki PEDOT:PSS, jak i dla kompozytu o najlepszych właściwościach termoelektrycznych (20TH5CNT). Przestrzenne rozkłady współczynnika Seebecka udało się wcześniej uzyskać dla

takich materiałów jak $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ ²⁸² czy $\text{Ge}_{0,87}\text{Pb}_{0,05}\text{Bi}_{0,06}\text{Ga}_{0,02}\text{Te}$ ²⁸³, jednak tego typu analiza nie była dotąd raportowana dla kompozytów termoelektrycznych na bazie polimerów. Każda z map przedstawionych na Rysunku 69 została wygenerowana na podstawie 6400 indywidualnych pomiarów współczynnika Seebecka wykonanych na powierzchni próbki. Do analizy wyników skonstruowano histogram wartości S i dopasowano go za pomocą funkcji dwumodalnego rozkładu Gaussa. Dobór modelu oparto na współczynniku determinacji (R^2). Uzyskane wartości współczynnika Seebecka są nieco wyższe niż te zmierzone przy użyciu systemu ZEM-3. Różnice te wynikają z faktu, że technika SThM nie jest zoptymalizowana pod kątem dokładnych pomiarów absolutnych wartości S , lecz służy głównie do odwzorowania jego przestrzennego rozkładu. Biorąc pod uwagę stosunkowo niskie wartości współczynnika Seebecka badanych materiałów, tego typu odchylenia są jak najbardziej możliwe. Mapa rozkładu wartości współczynnika Seebecka dla próbki czystego PEDOT:PSS wykazuje wysoką jednorodność przestrzenną. Pomimo użycia modelu dwumodalnego do dopasowania, różnice w wartościach są niewielkie i prawdopodobnie wynikają z trudności w utrzymaniu stabilnego gradientu temperatury podczas pomiaru. Dla kompozytu 20TH5CNT zaobserwowano wyższe wartości współczynnika Seebecka w porównaniu z czystym PEDOT:PSS, przy jednoczesnym spadku jednorodności przestrzennej. Może to być związane z obecnością nanocząstek, które lokalnie zmieniają właściwości termoelektryczne w mikroskali. Co ciekawe, mimo znaczących różnic w wartości współczynnika Seebecka pomiędzy matrycą polimerową a nanocząstkami, nie zaobserwowano odpowiednio dużych różnic w wartościach zmierzonych na powierzchni próbki. Sugeruje to, że transport ładunku w kompozycie jest silnie modyfikowany przez oddziaływania międzyfazowe, które mogą "wygładzać" lokalne zmienności w odpowiedzi termoelektrycznej. Dodatkowo, obrazy SEM wskazują, że nanocząstki znajdujące się na powierzchni są pokryte warstwą polimeru, co mogłoby dodatkowo redukować oczekiwane kontrasty w wartościach współczynnika Seebecka poprzez ograniczenie bezpośredniego transportu nośników ładunku na granicy polimer-dodatek.



Rysunek 69. Mapy SThM współczynnika Seebecka na powierzchniach próbek PEDOT:PSS (a), 20TH5CNT (b).

6.3 Prototypowy generator termoelektryczny

W celu oceny potencjału wytwarzania energii elektrycznej przez przygotowane kompozytowe wolnostojące folie termoelektryczne, skonstruowano prototypowy generator termoelektryczny, co zilustrowano na Rysunku 70a. Folia kompozytowa 20TH5CNT została pocięta na paski o wymiarach $2 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ i umieszczona na podłożu poliimidowym w odstępach co 1 cm . Poszczególne elementy zostały połączone szeregowo przy użyciu folii aluminiowej i taśmy węglowej, tworząc kompletny generator TE. Do końców urządzenia przymocowano przewody miedziane, umożliwiające pomiar parametrów wyjściowych.

Jak przedstawiono na Rysunku 70b, skonstruowane urządzenie TE skutecznie generuje napięcie termoelektryczne w kontakcie z ludzkim nadgarstkiem. Umieszczenie generatora na skórze ($T \approx 309 \text{ K}$), przy temperaturze otoczenia 294 K , pozwoliło uzyskać napięcie wyjściowe na poziomie $0,99 \text{ mV}$.

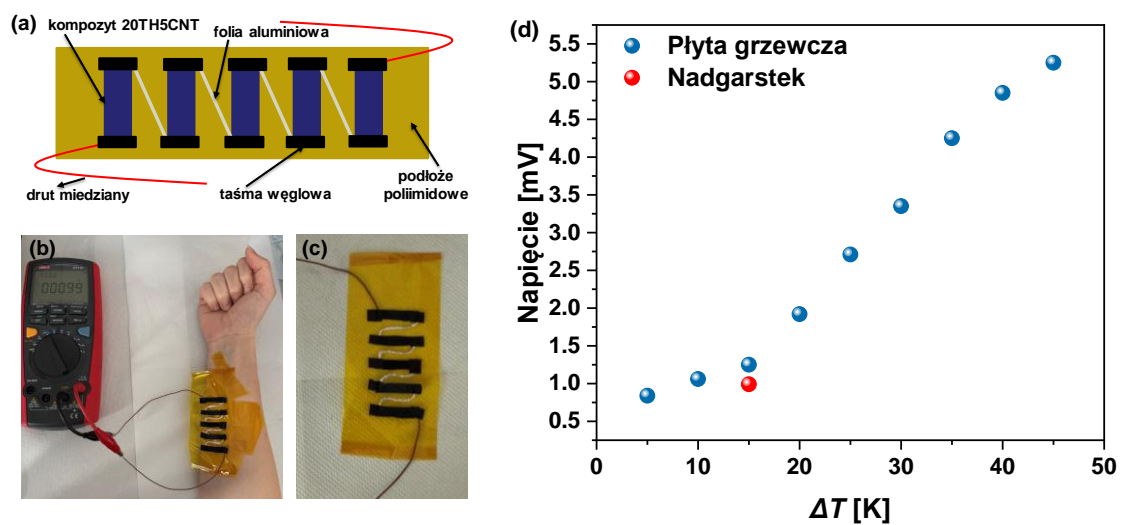
Podczas gdy jeden koniec urządzenia był przymocowany do płyty grzewczej, a drugi eksponowany na powietrze, uzyskano większy gradient temperatury w zakresie od 5 do 45 K ,

co skutkowało zwiększoną generacją napięcia termoelektrycznego (Rysunek 70d). Maksymalne napięcie, jakie zaobserwowano przy różnicy temperatur 45 K, wyniosło około 5,25 mV.

Napięcie obwodu otwartego (V_o) można oszacować za pomocą równania ¹⁹⁸:

$$V_o = N \cdot S \cdot \Delta T, \quad (20)$$

gdzie N to liczba elementów TE (5), S to współczynnik Seebecka kompozytu ($24,9 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ w 298 K dla kompozytu 20TH5CNT), a ΔT to różnica temperatur. Eksperymentalnie zmierzone napięcia były nieco niższe niż wartości obliczeniowe, co można przypisać takim czynnikom jak oporność kontaktowa, straty ciepła do otoczenia oraz niedokładności pomiaru temperatury ^{194,284}. Dodatkowo płyta grzewcza generowała nieco wyższe napięcia niż ciało ludzkie (dla tej samej różnicy temperatur), co najprawdopodobniej wynika ze strat ciepła na styku skóry i urządzenia, które zmniejszają efektywny gradient temperatury, a tym samym obniżają napięcie wyjściowe ¹⁹⁰.



Rysunek 70. Schemat prototypowego urządzenia TE (a). Zdjęcie wykonanego urządzenia TE (b) oraz zdjęcie podczas generacji napięcia termoelektrycznego przy wykorzystaniu ludzkiego nadgarstka jako źródła ciepła (c). Zmierzone napięcia termoelektryczne przy użyciu płyty grzewczej oraz nadgarstka jako źródeł ciepła (d).

6.4 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale opracowano i kompleksowo scharakteryzowano kompozyty termoelektryczne na bazie przewodzącego polimeru PEDOT:PSS z dodatkiem nanocząstek $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TH).

W pierwszej części badań wytworzono kompozyty z wykorzystaniem PEDOT:PSS w formie redyspergowalnych granulek oraz zsyntezowanych nanocząstek TH. Kompozyty przygotowano zarówno jako cienkie warstwy na podłożach szklanych, jak i w formie prasowanych pastylek metodą PECS w temperaturze 393 K. Warstwy otrzymano dla udziałów objętościowych tetraedrytu (V_f) równych 2%, 3,8%, 16,7% i 23,1%, natomiast w przypadku pastylek dodatkowo przygotowano kompozyty o wyższych udziałach: 75%, 85,7%, 96% i 98%. Obie metody wytwarzania dawały porównywalne wartości współczynnika mocy PF . Atutem formowania pastylek jest możliwość dowolnego kształtowania pasty przed prasowaniem, co znacząco zwiększa potencjał aplikacyjny metody. W przypadku kompozytów w postaci warstw analiza SEM potwierdziła jednorodny rozkład TH w matrycy PEDOT:PSS, mimo obserwowanej tendencji do ich częściowej sedymentacji i aglomeracji. Mapy prądu AFM dla warstw kompozytowych potwierdziły jednorodne przewodnictwo w płaszczyźnie próbki.

Zwiększenie zawartości nanocząstek tetraedrytowych w kompozycie prowadziło do wzrostu współczynnika Seebecka oraz spadku przewodnictwa elektrycznego, zarówno w warstwach, jak i w pastylkach. W przypadku pastylek możliwy był także pomiar przewodnictwa cieplnego, które również malało wraz ze wzrostem zawartości nanocząstek tetraedrytu. Właściwości termoelektryczne kompozytów dodatkowo opisano z wykorzystaniem trójskładnikowego modelu Bruggemana, w którym uwzględniono wpływ porowatości. Model ten dobrze odzwierciedlał obserwowane zmiany parametrów, wskazując na istotny wpływ porowatości w kształtowaniu właściwości materiałów. Najwyższą wartość współczynnika $ZT = 0,12$ uzyskano dla pastylki zawierającej 85,7% objętościowych nanocząstek TH.

W kolejnym etapie badań zastosowanie zoptymalizowanego polimeru PEDOT:PSS PH 1000 oraz zmodyfikowanej metody otrzymywania kompozytów umożliwiło uzyskanie wolnostojących, elastycznych warstw kompozytowych o znacznie wyższym przewodnictwie elektrycznym w porównaniu z kompozytami na bazie PEDOT:PSS w postaci granulek. W rezultacie osiągnięto około dziesięciokrotny wzrost współczynnika mocy PF .

W ostatnim etapie pracy opracowano kompozyty trójskładnikowe PEDOT:PSS/TH/MWCNT, w których dodatek 5% MWCNT przyczynił się do dalszej poprawy parametrów termoelektrycznych prawdopodobnie dzięki efektom filtracji energetycznej

i polepszeniu transportu ładunku. Najlepsze wyniki uzyskano dla kompozytu 20TH5CNT, który osiągnął wartość $PF \approx 0,50 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ w temperaturze pokojowej, co jest wartością ponad dwukrotnie wyższą niż dla czystego PEDOT:PSS i aż 20-krotnie wyższą niż uzyskaną dla kompozytów na szklanych podłożach w 1 serii próbek z polimerem w formie granulek.

Należy podkreślić, że choć w literaturze raportowane są znacznie wyższe wartości współczynnika mocy dla kompozytów na bazie PEDOT:PSS, to w prezentowanych badaniach szczególną uwagę poświęcono dokładnej analizie właściwości strukturalnych i termoelektrycznych, a opracowane kompozyty wyróżniają się ponadto zastosowaniem przyjaznych dla środowiska składników oraz prostą techniką wytwarzania, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami do dalszych badań i modyfikacji.

Funkcjonalność opracowanych materiałów potwierdzono, konstruując prototypowy, elastyczny generator termoelektryczny oparty na kompozycie 20TH5CNT. Urządzenie skutecznie generowało napięcie zarówno z ciepła ludzkiego ciała, jak i przy kontrolowanych gradientach temperatury, osiągając napięcie 5,25 mV przy $\Delta T = 45 \text{ K}$.

V. Podsumowanie pracy i wnioski

Celem pracy było opracowanie i kompleksowa charakterystyka nowego kompozytu polimerowego PEDOT:PSS/Cu_{12+x}Sb₄S₁₃, zawierającego nanoproszki tetraedrytów otrzymanych metodą syntezy solwotermalnej, oraz ocena jego potencjału jako materiału o podwyższonych właściwościach termoelektrycznych przeznaczonego do zastosowań w elastycznych generatorach termoelektrycznych.

W celu realizacji tezy oraz założeń badawczych w rozdziale III sformułowano szczegółowe problemy i cele badawcze, obejmujące optymalizację właściwości polimeru PEDOT:PSS, opracowanie i charakterystykę nanoproszków Cu_{12+x}Sb₄S₁₃ oraz przygotowanie i analizę właściwości kompozytów dwu- i trójskładnikowych.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na pełne rozwiązanie wszystkich postawionych problemów badawczych i sformułowanie następujących wniosków:

- Obróbka wstępna i końcowa PEDOT:PSS PH 1000 z wykorzystaniem surfaktantów (DMSO, EG), połączona z odpowiednio dobranym czasem mieszania składników pozwoliła na znaczne zwiększenie wartości przewodnictwa elektrycznego do poziomu 1179 S·cm⁻¹ (w porównaniu z ~100 S·cm⁻¹ dla PEDOT:PSS w postaci granulek domieszkowanego wyłącznie DMSO). Efekt ten był wynikiem skuteczniejszego usunięcia izolacyjnych łańcuchów PSS, zmiany konformacji łańcuchów PEDOT oraz poprawy ich krystaliczności.
- Zastosowanie i optymalizacja parametrów nowej metody syntezy solwotermalnej z wykorzystaniem 1-(2-aminoetylo)piperazyny jako rozpuszczalnika umożliwiło otrzymanie tetraedrytów o nanometrycznych rozmiarach cząstek. Nanostrukturyzacja sprzyjała obniżeniu przewodnictwa cieplnego tetraedrytów. Jednocześnie nanometryczny charakter proszków pozwolił na przygotowanie kompozytów z PEDOT:PSS o jednorodnej, ciągłej powierzchni, bez obecności dużych cząstek zakłócających mikrostrukturę warstwy.
- Nanostrukturalne materiały o składzie nominalnym Cu₁₄Sb₄S₁₃ charakteryzowały się wyjątkowo niskim przewodnictwem cieplnym (0,17–0,32 W·m⁻¹·K⁻¹), wynikającym z zarówno z wysokiej ruchliwości jonów Cu zaburzających transport fononów jak i efektywnego rozpraszania fononów na granicach ziaren. Jednocześnie materiały te wykazywały wysokie wartości współczynnika Seebecka (>400 μV·K⁻¹), co przełożyło się na wysoką wartość $ZT \approx 0,65$ przy 723 K.
- Optymalizacja koncentracji nośników poprzez zwiększenie zawartości atomów miedzi w Cu_{12+x}Sb₄S₁₃ poprawiła właściwości termoelektryczne wskutek zwiększonego

transportu ładunku. Dla składu nominalnego $\text{Cu}_{13}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ uzyskano wartość $ZT_{max} \approx 0,9$ w 595 K, co należy do najwyższych wyników raportowanych dotychczas dla niedomieszkowanych tetradrytów w tej temperaturze.

- Opracowano metody wytwarzania materiałów w dwóch formach: cienkich filmów o grubości ok. 5-20 μm , w tym elastycznych, wolnostojących po obróbce w układzie DMSO/EG/ H_2O oraz elastycznych pastylek zagęszczanych z pasty za pomocą metody prasowania wspomaganego prądem PECS o powtarzalnych właściwościach termoelektrycznych.
- Zarówno w przypadku materiałów w formie warstw, jak i pastylek, wraz ze wzrostem udziału nanocząstek TH przewodnictwo elektryczne kompozytów malało, natomiast współczynnik Seebecka systematycznie wzrastał. W przypadku pastylek zaobserwowano dodatkowo efekt systematycznego obniżenia przewodnictwa cieplnego. Wszystkie kompozyty zachowały powtarzalność właściwości termoelektrycznych do 470 K. Najlepsze parametry uzyskano dla kompozytu zawierającego 85,7% objętościowych nanocząstek TH – jego współczynnik efektywności ZT osiągnął wartość 0,12 przy 473 K, co stanowi poprawę o dwa rzędy wielkości w stosunku do czystego polimeru oraz tetradrytu spiekane go w identycznych warunkach. Wyniki jednoznacznie potwierdziły efekt synergiczny wynikający z połączenia przewodzącego polimeru o wysokim przewodnictwie elektrycznym z materiałem nieorganicznym o dużym współczynniku Seebecka.
- Dodatek wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT) do kompozytów PEDOT:PSS/TH prowadził do istotnej poprawy parametrów termoelektrycznych, objawiającej się wzrostem współczynnika Seebecka, prawdopodobnie w wyniku energetycznej filtracji nośników ładunku. Najlepsze właściwości uzyskano dla kompozytu zawierającego 20% objętościowych cząstek TH oraz 5% MWCNT, dla którego wartość współczynnika mocy osiągnęła $PF = 0,50 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. Stanowi to ponad dwukrotne zwiększenie w porównaniu z zoptymalizowanym przewodzącym polimerem PEDOT:PSS PH 1000 oraz ponad dwudziestokrotne względem kompozytów w formie warstw na podłożach szklanych, otrzymanych z redyspergowalnych granulek PEDOT:PSS.
- Na podstawie uzyskanych wyników opracowano koncepcję oraz wykonano elastyczny prototyp (demonstrator) generatora termoelektrycznego wykorzystującego najlepszy spośród wytworzonych kompozytów. Zastosowanie tego materiału umożliwiło praktyczną demonstrację konwersji energii cieplnej na elektryczną – prototyp osiągnął maksymalne

napięcie około 5,25 mV przy różnicy temperatur 45 K. Wynik ten potwierdza nie tylko funkcjonalność opracowanego materiału, lecz także zasadność przyjętych założeń koncepcyjnych dotyczących możliwości jego wykorzystania w elastycznych układach termoelektrycznych.

Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdziły postawioną w pracy tezę, że odpowiednio zaprojektowane kompozyty PEDOT:PSS/Cu_{12+x}Sb₄S₁₃ wykazują lepsze właściwości termoelektryczne niż wyjściowy polimer PEDOT:PSS. Badania przeprowadzone na wytworzonym demonstratorze potwierdziły, że otrzymane materiały stanowią obiecującą bazę do konstrukcji elastycznych generatorów termoelektrycznych przeznaczonych dla nowoczesnych urządzeń, w szczególności elektroniki przenośnej – takich jak samozasilające się biosensory oraz systemy wykorzystujące ciepło ludzkiego ciała jako naturalne źródło energii.

Uzyskane rezultaty stanowią punkt wyjścia do dalszych badań nad elastycznymi materiałami termoelektrycznymi. Przedstawiona metoda syntezy solwotermalnej może być uznana za atrakcyjne i uniwersalne narzędzie do wytwarzania innych nanomateriałów, które potencjalnie znajdą zastosowanie w projektowaniu i otrzymywaniu nowych kompozytów polimerowych o zoptymalizowanych właściwościach funkcjonalnych.

Spis Rysunków

Rysunek 1. Obwód elektryczny, w którym występuje efekt Seebecka.	9
Rysunek 2. Obwód elektryczny, w którym występuje efekt Peltiera.	10
Rysunek 3. Schemat przedstawiający występowanie zjawiska Thomsona w przewodniku poddanym gradientowi temperatury.	11
Rysunek 4. Zależność przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Seebecka, przewodnictwa cieplnego, współczynnika mocy i współczynnika ZT od koncentracji nośników. Źródło: ¹¹	12
Rysunek 5. Ewolucja maksymalnych wartości współczynnika ZT w materiałach termoelektrycznych w latach 2000–2021. Źródło: ¹²	13
Rysunek 6. Schemat budowy poliacetyleny z wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi wzdłuż łańcucha.	16
Rysunek 7. Mechanizm domieszkowania półprzewodników organicznych typu n (a), typu p (b). Rysunek własny na podstawie źródła ²⁴	17
Rysunek 8. Politiufen z polaronem (a) i bipolaronem (b).	18
Rysunek 9. Struktura pasmowa polimerów przewodzących (o niskiej symetrii strukturalnej) w stanie neutralnym (a), niskim stopniu domieszkowania (b), średnim stopniu domieszkowania (c) i wysokim stopniu domieszkowania (d). Strzałka przedstawia elektron. Rysunek własny na podstawie źródła ²¹	18
Rysunek 10. Wewnątrzłańcuchowy (a), międzyłańcuchowy (b) i międzydomenowy (c) transport ładunków w polimerach przewodzących. Rysunek własny na podstawie źródła ²¹	19
Rysunek 11. Schemat efektu filtrowania energii przez barierę energetyczną. E_C to poziom próżni, E_F to poziom Fermiego, a E_V to energia pasma walencyjnego. Czarne i czerwone linie dla E_V reprezentują odpowiednio matrycę i nanocząstki. Rysunek na podstawie źródła ⁴²	27
Rysunek 12. Struktury chemiczne najpopularniejszych przewodzących polimerów.	28
Rysunek 13. Przejście struktur PEDOT pomiędzy formą neutralną (a), polaronem (b) i bipolaronem (c). Rysunek na podstawie źródła ²¹	29
Rysunek 14. Przejście cząsteczki PEDOT ze struktury benzoidowej do struktury chinoidowej.	30
Rysunek 15. Struktura chemiczna PEDOT:PSS.	31
Rysunek 16. Poprawa przewodnictwa PEDOT:PSS w latach 1999-2023. Źródło: ⁵⁷	34
Rysunek 17. Schematyczne przedstawienie wpływu procesu domieszkowania na strukturę PEDOT:PSS. Źródło: ⁸⁶	35
Rysunek 18. Proces wytwarzania i mechanizm poprawy wydajności TE PEDOT:PSS poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki. Rysunek przygotowany na podstawie źródła ⁹²	37
Rysunek 19. Metody otrzymywania polimerowych materiałów termoelektrycznych: powlekanie obrotowe (<i>spin coating</i>) (a), filtracja próżniowa (b), nanoszenie kroplowe (<i>drop casting</i>) (c) powlekanie natryskowe (<i>spray coating</i>) (d), sitodruk (<i>screen printing</i>) (e). Źródło: rysunek własny.	39
Rysunek 20. Diagram fazowy Cu-Sb-S w temperaturze 300 K (a), powiększenie obszaru występowania faz tetraedrytowych (b). Źródło ¹¹²	40
Rysunek 21. Struktury tetraedrytów $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ (a) i $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ (b).	42
Rysunek 22. Maksymalne wartości współczynnika ZT dla materiałów na bazie tetraedrytów, uzyskane w 38 publikacjach od 2012 roku. Źródło: ¹¹⁸	45
Rysunek 23. Schemat przeprowadzonych badań.	57
Rysunek 24. Schemat syntezy nanocząstek tetraedrytowych.	60
Rysunek 25. Schemat przygotowywania kompozytów w postaci warstw na szklanych podłożach.	61
Rysunek 26. Schemat przygotowywania kompozytów w postaci pastylek.	62
Rysunek 27. Schemat przygotowania kompozytów.	63
Rysunek 28. Zdjęcie SEM przykładowej warstwy z cząstkami o rozmiarach mikrometrycznych (a). Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy PF (c) przygotowanych kompozytów. Przerzywana szara linia przedstawia wartości dla czystego polimeru.	68
Rysunek 29. Dyfraktogramy XRD badanych polimerów.	71

Rysunek 30. Widma FTIR badanych komercyjnych polimerów PEDOT:PSS, bez i z dodatkiem DMSO.	72
Rysunek 31. Zdjęcia SEM polimeru PEDOT:PSS PH 1000 bez zastosowania obróbki wstępnej i końcowej (a,b), po zastosowaniu obróbki wstępnej i końcowej (c,d).	73
Rysunek 32. Całkowite (<i>total</i>) oraz cząstkowe gęstości stanów (DOS) dla $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ z $x = 0$ (a), $x = 1$ (b) oraz $x = 2$ (c). Energia Fermiego (E_F) została ustawiona na zero.	76
Rysunek 33. Całkowita oraz cząstkowa gęstość stanów elektronowych (DOS) w tetraedrycie $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (podana w stanach/Ry) obliczona metodą KKR-CPA. Poziom Fermiego został ustawiony na zero. Całkowita gęstość stanów została zmniejszona 6-krotnie, aby umożliwić porównanie z cząstkowymi gęstościami stanów (podanymi w stanach/Ry/atom) (a). Zmienność całkowitej oraz cząstkowej gęstości stanów na poziomie Fermiego w $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ w zależności od nadmiaru Cu (b).	78
Rysunek 34. Dyfraktogramy XRD proszków po syntezie (a) i pastylek po obróbce temperaturowej (b). Skład fazowy proszków po syntezie (c) i pastylek po obróbce temperaturowej (d). Parametry sieciowe faz tetraedrytowych w otrzymanych materiałach (e).	80
Rysunek 35. Analiza DLS badanych proszków (a). Zdjęcia SEM (b-d), zdjęcia TEM (e,f) proszku otrzymanego po 5-dniowej syntezie (b-d).	81
Rysunek 36. Zdjęcia SEM pastylek otrzymanych po spiekaniu za pomocą PECS kolejno po 1 dniu syntezy (a,e), po 2 dniach syntezy (b,f), po 5 dniach syntezy (c-g), po 10 dniach syntezy (d-f). Analiza EDS poszczególnych faz występujących w pastylkach (i-k).	82
Rysunek 37. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy PF (c), przewodnictwo cieplne (d), parametr ZT (e) badanych materiałów.	84
Rysunek 38. Dyfraktogramy XRD zsyntezowanych proszków (a), pastylek po procedurze PECS (c) i pastylek po pomiarach (e). Zawartość fazowa proszków po syntezie (b), pastylek po procedurze PECS (d) i pastylek po pomiarach (f) uzyskana przy użyciu metody Rietvelda.	88
Rysunek 39. Parametry sieciowe proszków tetraedrytowych po syntezie (a), pastylek po procedurze PECS (b) i pastylek po obróbce wysokotemperaturowej (c) uzyskane przy użyciu metody Rietvelda.	89
Rysunek 40. Wysokotemperaturowe dyfraktogramy rentgenowskie próbek proszku C1 (a), C2 (b) i C3 (c). Cykle ogrzewania/chłodzenia są przedstawione kolejno od dołu do góry.	90
Rysunek 41. Zmiana parametrów sieci faz tetraedrytowych próbki C3 wraz z temperaturą (293 – 673 K). Parametry sieci określono przy użyciu metody Rietvelda.	91
Rysunek 42. Termogram DSC proszków po syntezie.	93
Rysunek 43. Wysokotemperaturowe dyfraktogramy XRD pastylki C2 po pomiarach. Cykle ogrzewania/chłodzenia są skierowane od dołu do góry.	94
Rysunek 44. Obrazy SEM (a, b), obrazy TEM (c-e) i analiza EDS (f) próbki proszku C3. Analizę EDS przeprowadzono dla punktów zaznaczonych czerwonym okręgiem na zdjęciu (c).	95
Rysunek 45. Obrazy SEM pastylek po procedurze PECS C1 (a, d), C2 (b, e), C3 (c, f) i analiza EDS (g, h). Obrazy TEM (i-k) i analiza EDS (l) rozdrobionej pastylki C3 po pomiarach. Analizę EDS przeprowadzono dla punktu zaznaczonego czerwonym okręgiem na zdjęciu (k).	96
Rysunek 46. Wykres Pisarenko współczynnika Seebecka (a) i ruchliwości Hall'a (b) w zależności od koncentracji nośników dla badanych materiałów tetraedrytowych oraz (c) obliczone i eksperymentalne wartości PF w funkcji koncentracji nośników w temperaturze pokojowej. Dla porównania na wykresie zaznaczono również dane literaturowe pochodzące z referencji ^{111,112,121,146,222-224} . Linie ciągłe na panelach (a-c) przedstawiają zależności obliczone za pomocą modelu pasma Kane'a, uwzględniając różne masy efektywne.	98
Rysunek 47. Przewodnictwo elektryczne (a), wykres Arrheniusa przewodnictwa elektrycznego (b), współczynnik Seebecka (c) i ruchliwość ważona (<i>weighted mobility</i>) (d) badanych tetraedrytów.	99
Rysunek 48. Całkowite (a) i sieciowe (b) przewodnictwo cieplne badanych próbek. Linie na wykresie (b) odpowiadają obliczeniom przy użyciu modelu Callawaya ^{102,234,235} . U, B i P reprezentują rozpraszanie Umklappa, rozpraszanie na granicach ziaren i rozpraszanie na defektach punktowych. Obliczony współczynnik mocy PF (c) i współczynnik ZT (d) badanych tetraedrytów. Dane literaturowe na	

Rysunku b podano w celach porównawczych ^{113,114} . Źródła wartości parametrów <i>ZT</i> niedomieszkowanych tetraedrytów z literatury na Rysunku d ^{112-114,119,157,158,236}	101
Rysunek 49. Wzory dyfrakcyjne XRD kompozytów w postaci warstw (a) oraz pastylek (b).....	108
Rysunek 50. Parametry sieci kompozytów w formie warstw (a) oraz w formie pastylek (b), określone na podstawie udoskonalenia metodą Rietvelde. Czerwone linie przedstawiają wartości literaturowe parametrów sieci dla fazy ubogiej w Cu (10,323 Å) oraz bogatej w Cu (10,448 Å [117]). Czarne punkty przypisane fazie TH odpowiadają parametrom sieci nanocząstek.....	108
Rysunek 51. Widma Ramana pastylki PEDOT:PSS P oraz kompozytów w formie pastylek o $V_f = 23,1\%$ i $V_f = 75\%$	111
Rysunek 52. Obrazy SEM powierzchni warstw kompozytowych o $V_f = 2\%$ (a,b) i $V_f = 16,7\%$ (c). Obrazy przekrojów poprzecznych warstwy kompozytowej o $V_f = 16,7\%$ (d).	112
Rysunek 53. Obrazy topograficzne AFM warstwy PEDOT:PSS L (a) oraz warstwy o $V_f = 3,8\%$ (b). Mapy 2D topografii, adhezji i prądu (przedstawione w dwóch różnych skalach dla lepszej czytelności) próbek w postaci warstw PEDOT:PSS L (c) oraz kompozytu o $V_f = 3,8\%$ (d).....	113
Rysunek 54. Zdjęcia SEM czystej pastylki PEDOT:PSS (PEDOT:PSS P) (a,b), pastylki kompozytu z $V_f = 75\%$ (c,d).....	114
Rysunek 55. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy (<i>PF</i>) (c), przewodnictwo cieplne (d), współczynnik <i>ZT</i> (e) próbek w postaci pastylek. Wyniki dla próbki $V_f = 100\%$ (czerwone gwiazdki) odpowiadają próbce TH sprasowanej w 393K.....	116
Rysunek 56. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b), współczynnik mocy <i>PF</i> (c), przewodnictwo cieplne (d), parametr <i>ZT</i> (e) badanych materiałów. Brak wszystkich punktów pomiarowych dotyczących przewodnictwa cieplnego próbek o $V_f = 2\%$ i $16,7\%$ wynika z ich niewystarczającej grubości, uniemożliwiającej wykonanie pomiarów.....	119
Rysunek 57. Przewodnictwo elektryczne i współczynnik Seebecka (a), współczynnik mocy <i>PF</i> (b) kompozytu o $V_f = 85,7\%$ podczas cykli ogrzewania i chłodzenia w zakresie temperatur 293 – 473 K.	120
Rysunek 58. Dyfraktogramy XRD wybranych kompozytów.	122
Rysunek 59. Analiza FTIR PEDOT:PSS, TH i wybranych kompozytów (a). Powiększenie widm FTIR w zakresie od 2000 do 400 cm^{-1} (b).....	123
Rysunek 60. Zdjęcia SEM powierzchni (a) i przekroju poprzecznego (b) czystego PEDOT:PSS, powierzchni (c) i przekroju poprzecznego (d) kompozytu 20TH.	124
Rysunek 61. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (c) i współczynnik mocy <i>PF</i> (d) badanych kompozytów. Jako niebieskie prostokąty zaznaczono wyniki uzyskane w poprzednim rozdziale dla kompozytów na szklanych podłożach.	125
Rysunek 62. Dyfraktogramy XRD wybranych kompozytów trójskładnikowych.....	127
Rysunek 63. Analiza FTIR PEDOT:PSS, TH i wybranych kompozytów (a). Powiększenie widm FTIR w zakresie od 2000 do 400 cm^{-1} (b).....	128
Rysunek 64. Dekonwolucja widm C 1s (a–c), S 2p (d–f) oraz O 1s (g–i) dla próbek PEDOT:PSS, 20TH5CNT i 10CNT. Widmo całościowe XPS próbek PEDOT:PSS, 20TH5CNT i 10CNT (j). Dekonwolucja widma Cu 2p (k) dla próbki 20TH5CNT.....	130
Rysunek 65. Zdjęcia SEM wielościennych nanorurek węglowych MWCNT (a) przekroju poprzecznego próbek 5CNT (b), 20TH (c) i 20TH5CNT(d). Powierzchnia warstwy kompozytu 20TH5CNT (e). Analiza EDS (f) punktów P1 i P2 z obrazu (e).	131
Rysunek 66. Zdjęcia SEM powierzchni kompozytu 20CNT (a,b), 20TH20CNT (c,d).	132
Rysunek 67. Obrazy TEM (a, b), obrazy HRTEM (c), analiza EDS (d) oraz mapy EDS (e–i) uzyskane z obrazu TEM (a) próbki kompozytu 20TH5CNT.....	133
Rysunek 68. Przewodnictwo elektryczne (a), współczynnik Seebecka (b) oraz współczynnik mocy <i>PF</i> (c) badanych kompozytów. Żółte gwiazdki oznaczają wartości uzyskane dla kompozytów dwuskładnikowych, przedstawionych w poprzednim podrozdziale. Przewodnictwo elektryczne i współczynnik Seebecka dla próbek zawierających 20% TH oraz różne udziały wagowe MWCNT (d).	136

Rysunek 69. Mapy SThM współczynnika Seebecka na powierzchniach próbek PEDOT:PSS (a), 20TH5CNT (b).....	138
Rysunek 70. Schemat prototypowego urządzenia TE (a). Zdjęcie wykonanego urządzenia TE (b) oraz zdjęcie podczas generacji napięcia termoelektrycznego przy wykorzystaniu ludzkiego nadgarstka jako źródła ciepła (c). Zmierzone napięcia termoelektryczne przy użyciu płyty grzewczej oraz nadgarstka jako źródła ciepła (d).....	139

Spis tabel

Tabela 1. Charakterystyka różnych wariantów komercyjnych PEDOT:PSS ⁵⁷	31
Tabela 2. Właściwości przykładowych kompozytów TE polimerów przewodzących z nanorurkami węglowymi.....	49
Tabela 3. Właściwości termoelektryczne i sposób wytwarzania przykładowych kompozytów PEDOT:PSS z dodatkami.	52
Tabela 4. Odczynniki wykorzystane do przygotowania kompozytów.....	58
Tabela 5. Odczynniki wykorzystane do syntezy tetradrytów.....	58
Tabela 6. Przewodnictwo elektryczne σ , koncentracja nośników p , ruchliwość nośników Halla μ_H PEDOT:PSS poddawanego różnym metodom obróbki.	74
Tabela 7. Wyniki obliczeń energii całkowitej metodą KKR-CPA dla modeli $Cu_{12+x}Sb_4S_{13}$ z różnymi obsadzeniami miejsc Cu. $\Delta E = E_{min} - E_{tot}$ oznacza różnicę całkowitej energii między rozważanymi modelami o różnych rozmieszczeniach atomów miedzi na pozycjach Cu(1), Cu(2) i Cu(3) (ΔE podano na atom). E_{min} to najniższa całkowita energia spośród modeli dla każdej kompozycji, co sugeruje, że atomy Cu najpierw zajmują miejsca Cu(1) i Cu(2), a pozostałe atomy wypełniają pozycję Cu(3).....	75
Tabela 8. Współczynnik Seebecka S , przewodnictwo elektryczne σ , przewodnictwo cieplne κ , koncentracja nośników p , ruchliwość nośników μ i masa efektywna DOS m^* dla badanych próbek w temperaturze $T = 300$ K.	83
Tabela 9. Zmierzone gęstości przygotowanych próbek po procedurze PECS oraz po pomiarach wysokotemperaturowych.	87
Tabela 10. Współczynnik Seebecka S , przewodnictwo elektryczne σ , przewodnictwo cieplne κ , koncentracja nośników p , ruchliwość nośników Halla μ_H , masa efektywna DOS m^* dla badanych materiałów w $T = 300$ K.	97
Tabela 11. Wyniki pomiarów ultradźwiękowych badanych tetradrytów.	102
Tabela 12. Stosunki wagowe i objętościowe przygotowanych kompozytów.	107
Tabela 13. Gęstości teoretyczne i gęstości zmierzone przygotowanych kompozytów w postaci pastylek.	107
Tabela 14. Udziały fazowe badanych kompozytów w postaci pastylek.	110
Tabela 15. Porównanie metod wytwarzania oraz właściwości termoelektrycznych w temperaturze pokojowej próbki 20TH5CNT uzyskanej w niniejszej pracy z materiałami raportowanymi w literaturze.	135

Bibliografia

1. Ononogbo C, Nwosu EC, Nwakuba NR, et al. Opportunities of waste heat recovery from various sources: Review of technologies and implementation. *Heliyon*. 2023;9(2):e13590. doi:10.1016/j.heliyon.2023.e13590
2. Liu Y, Wang X, Hou S, et al. Scalable-produced 3D elastic thermoelectric network for body heat harvesting. *Nat Commun*. 2023;14(1):3058. doi:10.1038/s41467-023-38852-4
3. Liang X, Zhang X, Zhu B, Hou Y, Ke M, Wang Z. Flexible, Self-powered Thermoelectric Module for Body-heat Recovery. *ChemNanoMat*. 2023;9(7). doi:10.1002/cnma.202300207
4. Jia Y, Jiang Q, Sun H, et al. Wearable Thermoelectric Materials and Devices for Self-Powered Electronic Systems. *Adv Mater*. 2021;33(42). doi:10.1002/adma.202102990
5. Freer R, Powell A V. Realising the potential of thermoelectric technology: a Roadmap. *J Mater Chem C*. 2020;8(2):441-463. doi:10.1039/C9TC05710B
6. Finn PA, Asker C, Wan K, Bilotti E, Fenwick O, Nielsen CB. Thermoelectric Materials: Current Status and Future Challenges. *Front Electron Mater*. 2021;1. doi:10.3389/femat.2021.677845
7. Goupil C, Seifert W, Zabrocki K, Müller E, Snyder GJ. Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications. *Entropy*. 2011;13(8):1481-1517. doi:10.3390/e13081481
8. Parashchuk T, Dashevsky Z, Wojciechowski K. Feasibility of a high stable PbTe:In semiconductor for thermoelectric energy applications. *J Appl Phys*. 2019;125(24):245103. doi:10.1063/1.5106422
9. Parashchuk T, Horichok I, Kosonowski A, et al. Insight into the transport properties and enhanced thermoelectric performance of n-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$. *J Alloys Compd*. 2021;860:158355. doi:10.1016/j.jallcom.2020.158355
10. Wei S, Wang B, Zhang Z, et al. Achieving high thermoelectric performance through carrier concentration optimization and energy filtering in Cu_3SbSe_4 -based materials. *J Mater*. 2022;8(5):929-936. doi:10.1016/j.jmat.2022.04.007
11. Ma Y, Zou Y, Di C, Zhu D. Introduction of Organic Thermoelectrics. In: *Organic Thermoelectrics*. Wiley; 2022:1-17. doi:10.1002/9783527835492.ch1
12. Ryu B, Chung J, Kumagai M, et al. Best thermoelectric efficiency of ever-explored materials. *iScience*. 2023;26(4):106494. doi:10.1016/j.isci.2023.106494
13. Dresselhaus MS, Chen G, Tang MY, et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Adv Mater*. 2007;19(8):1043-1053. doi:10.1002/adma.200600527
14. Biswas K, He J, Blum ID, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*. 2012;489(7416):414-418. doi:10.1038/nature11439
15. Pei Y, Shi X, LaLonde A, Wang H, Chen L, Snyder GJ. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*. 2011;473(7345):66-69. doi:10.1038/nature09996
16. Jiang B, Wang W, Liu S, et al. High figure-of-merit and power generation in high-entropy GeTe-based thermoelectrics. *Science (80-)*. 2022;377(6602):208-213. doi:10.1126/science.abq5815
17. Zhou C, Lee YK, Yu Y, et al. Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. *Nat Mater*. 2021;20(10):1378-1384. doi:10.1038/s41563-021-01064-6
18. Kim T, Lee H, Chung I. SnSe: The rise of the ultrahigh thermoelectric performance material. *Bull Korean Chem Soc*. 2024;45(3):186-199. doi:10.1002/bkcs.12821
19. Ashcroft N. W., Mermin N.D. *Fizyka Ciała Stałego.*; 1986.
20. Tani J ichi, Kido H. Thermoelectric properties of Sb-doped Mg_2Si semiconductors. *Intermetallics*. 2007;15(9):1202-1207. doi:10.1016/j.intermet.2007.02.009
21. Ouyang J, Cheng H. Fundamental Knowledge on Thermoelectric Materials. In: *Flexible Thermoelectric Polymers and Systems*. Wiley; 2022:1-39. doi:10.1002/9781119550723.ch1
22. Chiang CK, Fincher CR, Park YW, et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys Rev Lett*. 1977;39(17):1098-1101. doi:10.1103/PhysRevLett.39.1098
23. Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J Chem Soc Chem Commun*. 1977;(16):578. doi:10.1039/c39770000578
24. Hu L, Li Z, Zhou Y, Zhang F. Conductive Polymers for Flexible Thermoelectric Systems. In: *Flexible Thermoelectric Polymers and Systems*. Wiley; 2022:41-79.

- doi:10.1002/9781119550723.ch2
25. Bharti M, Singh A, Samanta S, Aswal DK. Conductive polymers for thermoelectric power generation. *Prog Mater Sci.* 2018;93:270-310. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.09.004
 26. Gueye MN, Carella A, Faure-Vincent J, Demadrille R, Simonato JP. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review. *Prog Mater Sci.* 2020;108:100616. doi:10.1016/J.PMATSCI.2019.100616
 27. Xu S, Shi XL, Dargusch M, Di C, Zou J, Chen ZG. Conducting polymer-based flexible thermoelectric materials and devices: From mechanisms to applications. *Prog Mater Sci.* 2021;121:100840. doi:10.1016/j.pmatsci.2021.100840
 28. Le TH, Kim Y, Yoon H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers (Basel).* 2017;9(4):150. doi:10.3390/polym9040150
 29. Lüssem B, Keum CM, Kasemann D, Naab B, Bao Z, Leo K. Doped Organic Transistors. *Chem Rev.* 2016;116(22):13714-13751. doi:10.1021/ACS.CHEMREV.6B00329
 30. Lee K, Cho S, Heum Park S, Heeger AJ, Lee CW, Lee SH. Metallic transport in polyaniline. *Nature.* 2006;441(7089):65-68. doi:10.1038/nature04705
 31. Xia Y, Sun K, Ouyang J. Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells. *Energy Environ Sci.* 2012;5(1):5325-5332. doi:10.1039/C1EE02475B
 32. Wood ND, Gillie LJ, Cooke DJ, Molinari M. A Review of Key Properties of Thermoelectric Composites of Polymers and Inorganic Materials. *Materials (Basel).* 2022;15(23):8672. doi:10.3390/ma15238672
 33. Khardani M, Bouaïcha M, Bessaïs B. Bruggeman effective medium approach for modelling optical properties of porous silicon: comparison with experiment. *Phys status solidi c.* 2007;4(6):1986-1990. doi:10.1002/pssc.200674420
 34. Sommerfeld A. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Naturwissenschaften.* 1927;15(41):825-832. doi:10.1007/BF01505083
 35. Wang C, Chen YB, Yao SH, Zhou J. Low lattice thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in Na₂MgSn. *Phys Rev B.* 2019;99(2):024310. doi:10.1103/PhysRevB.99.024310
 36. Toberer ES, Zevalkink A, Snyder GJ. Phonon engineering through crystal chemistry. *J Mater Chem.* 2011;21(40):15843. doi:10.1039/c1jm11754h
 37. Bubnova O, Crispin X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators. *Energy Environ Sci.* 2012;5(11):9345. doi:10.1039/c2ee22777k
 38. Matsui H, Sato T, Takahashi T, et al. BCS-Like Bogoliubov Quasiparticles in High-T_c Superconductors Observed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Phys Rev Lett.* 2003;90(21):217002. doi:10.1103/PhysRevLett.90.217002
 39. Zhu Z, Wang L, Gao C. Thermoelectric properties of PEDOTs. In: *Advanced PEDOT Thermoelectric Materials.* Elsevier; 2022:73-95. doi:10.1016/B978-0-12-821550-0.00011-1
 40. Jonson M, Mahan GD. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law. *Phys Rev B.* 1980;21(10):4223-4229. doi:10.1103/PhysRevB.21.4223
 41. Yemata TA, Zheng Y, Kyaw AKK, et al. Modulation of the doping level of PEDOT:PSS film by treatment with hydrazine to improve the Seebeck coefficient. *RSC Adv.* 2020;10(3):1786-1792. doi:10.1039/C9RA07648D
 42. Liang Z, Boland MJ, Butrouna K, Strachan DR, Graham KR. Increased power factors of organic-inorganic nanocomposite thermoelectric materials and the role of energy filtering. *J Mater Chem A.* 2017;5(30):15891-15900. doi:10.1039/C7TA02307C
 43. Zhang K, Qiu J, Wang S. Thermoelectric properties of PEDOT nanowire/PEDOT hybrids. *Nanoscale.* 2016;8(15):8033-8041. doi:10.1039/C5NR08421K
 44. Guan X, Feng W, Wang X, Venkatesh R, Ouyang J. Significant Enhancement in the Seebeck Coefficient and Power Factor of p-Type Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) through the Incorporation of n-Type MXene. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2020;12(11):13013-13020. doi:10.1021/acsami.9b21185
 45. Naarmann H, Theophilou N. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. *Synth Met.* 1987;22(1):1-8. doi:10.1016/0379-6779(87)90564-9
 46. Groenendaal L, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds JR. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Adv Mater.* 2000;12(7):481-494.

- doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C
47. Bolto BA, McNeill R, Weiss DE. Electronic conduction in polymers. Iii. Electronic properties of polypyrrole. *Aust J Chem.* 1963;16(6):1090-1103. doi:10.1071/CH9631090
 48. Shi H. Optimizing the thermoelectric performance of PEDOTs. In: *Advanced PEDOT Thermoelectric Materials.* Elsevier; 2022:119-143. doi:10.1016/B978-0-12-821550-0.00015-9
 49. Fan Z, Ouyang J. Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS. *Adv Electron Mater.* 2019;5(11). doi:10.1002/aelm.201800769
 50. Nie S, Li Z, Yao Y, Jin Y. Progress in Synthesis of Conductive Polymer Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Front Chem.* 2021;9. doi:10.3389/fchem.2021.803509
 51. Friedrich Dipl Chem Dr Jonas, Gerhard Dipl Chem Dr Heywang, Werner Schmidtberg. Novel polythiophenes, process for their preparation, and their use. Published online 1988.
 52. Heywang G, Jonas F. Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers. *Adv Mater.* 1992;4(2):116-118. doi:10.1002/ADMA.19920040213
 53. Garreau S, Louarn G, Buisson JP, Froyer G, Lefrant S. In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT). *Macromolecules.* 1999;32(20):6807-6812. doi:10.1021/ma9905674
 54. Kirchmeyer S, Reuter K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *J Mater Chem.* 2005;15(21):2077-2088. doi:10.1039/B417803N
 55. Tseghai GB, Mengistie DA, Malengier B, Fante KA, Van Langenhove L. PEDOT:PSS-Based Conductive Textiles and Their Applications. *Sensors.* 2020;20(7):1881. doi:10.3390/s20071881
 56. Wu P, Li L, Shao S, Liu J, Wang J. Bioinspired PEDOT:PSS-PVDF(HFP) flexible sensor for machine-learning-assisted multimodal recognition. *Chem Eng J.* 2024;495:153558. doi:10.1016/j.cej.2024.153558
 57. Alam J, Xu X, Adu PCO, et al. Enhancing thermoelectric performance of PEDOT: PSS: A review of treatment and nanocomposite strategies. *Adv Nanocomposites.* 2024;1(1):16-38. doi:10.1016/j.adna.2023.08.001
 58. Ali MZ, Ishak KMK, Zawawi MAM, Jaafar M, Ahmad Z. Simultaneous enhancement of conductivity and Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by triflic acid treatment for flexible thermoelectric generator. *Synth Met.* 2022;286:117037. doi:10.1016/j.synthmet.2022.117037
 59. Xiong J, Jiang F, Zhou W, Liu C, Xu J. Highly electrical and thermoelectric properties of a PEDOT:PSS thin-film via direct dilution–filtration. *RSC Adv.* 2015;5(75):60708-60712. doi:10.1039/C5RA07820B
 60. Zheng Y, Zeng H, Zhu Q, Xu J. Recent advances in conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate hybrids for thermoelectric applications. *J Mater Chem C.* 2018;6(33):8858-8873. doi:10.1039/C8TC01900B
 61. Kyaw AKK, Yemata TA, Wang X, et al. Enhanced Thermoelectric Performance of PEDOT:PSS Films by Sequential Post-Treatment with Formamide. *Macromol Mater Eng.* 2018;303(2). doi:10.1002/mame.201700429
 62. Luo J, Billep D, Blaudeck T, et al. Chemical post-treatment and thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin films. *J Appl Phys.* 2014;115(5). doi:10.1063/1.4864749
 63. Zhou H, Chua MH, Zhu Q, Xu J. High-performance PEDOT:PSS-based thermoelectric composites. *Compos Commun.* 2021;27:100877. doi:10.1016/j.coco.2021.100877
 64. MacDiarmid AG, Epstein AJ. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. *Synth Met.* 1994;65(2-3):103-116. doi:10.1016/0379-6779(94)90171-6
 65. Chou TR, Chen SH, Chiang YT, Lin YT, Chao CY. Highly conductive PEDOT:PSS films by post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free liquid crystal display. *J Mater Chem C.* 2015;3(15):3760-3766. doi:10.1039/C5TC00276A
 66. Kim GH, Shao L, Zhang K, Pipe KP. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nat Mater.* 2013;12(8):719-723. doi:10.1038/nmat3635
 67. Wen N, Fan Z, Yang S, et al. Highly conductive, ultra-flexible and continuously processable PEDOT:PSS fibers with high thermoelectric properties for wearable energy harvesting. *Nano Energy.* 2020;78:105361. doi:10.1016/j.nanoen.2020.105361
 68. Yun DJ, Jung J, Kim KH, et al. Simultaneous increases in electrical conductivity and work function of ionic liquid treated PEDOT:PSS: In-depth investigation and thermoelectric

- application. *Appl Surf Sci.* 2021;553:149584. doi:10.1016/j.apsusc.2021.149584
69. Liu C, Xu J, Lu B, Yue R, Kong F. Simultaneous Increases in Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of PEDOT:PSS Films by Adding Ionic Liquids into a Polymer Solution. *J Electron Mater.* 2012;41(4):639-645. doi:10.1007/s11664-012-1942-8
 70. Park H, Lee SH, Kim FS, Choi HH, Cheong IW, Kim JH. Enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS nanofilms by a chemical dedoping process. *J Mater Chem A.* 2014;2(18):6532-6539. doi:10.1039/C3TA14960A
 71. Kim JY, Jung JH, Lee DE, Joo J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synth Met.* 2002;126(2-3):311-316. doi:10.1016/S0379-6779(01)00576-8
 72. Ouyang J, Xu Q, Chu CW, Yang Y, Li G, Shinar J. On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment. *Polymer (Guildf).* 2004;45(25):8443-8450. doi:10.1016/j.polymer.2004.10.001
 73. Jönsson SK., Birgersson J, Crispin X, et al. The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films. *Synth Met.* 2003;139(1):1-10. doi:10.1016/S0379-6779(02)01259-6
 74. Liu C, Lu B, Yan J, et al. Highly conducting free-standing poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films with improved thermoelectric performances. *Synth Met.* 2010;160(23-24):2481-2485. doi:10.1016/j.synthmet.2010.09.031
 75. Wei Q, Mukaida M, Naitoh Y, Ishida T. Morphological Change and Mobility Enhancement in PEDOT:PSS by Adding Co-solvents. *Adv Mater.* 2013;25(20):2831-2836. doi:10.1002/adma.201205158
 76. Mahato S, Puigdollers J, Voz C, Mukhopadhyay M, Mukherjee M, Hazra S. Near 5% DMSO is the best: A structural investigation of PEDOT: PSS thin films with strong emphasis on surface and interface for hybrid solar cell. *Appl Surf Sci.* 2020;499:143967. doi:10.1016/j.apsusc.2019.143967
 77. Unsworth NK, Hancox I, Argent Dearden C, et al. Comparison of dimethyl sulfoxide treated highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) electrodes for use in indium tin oxide-free organic electronic photovoltaic devices. *Org Electron.* 2014;15(10):2624-2631. doi:10.1016/j.orgel.2014.07.015
 78. Luo J, Billep D, Waechtler T, et al. Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by post-treatment. *J Mater Chem A.* 2013;1(26):7576-7583. doi:10.1039/C3TA11209H
 79. Xia Y, Sun K, Ouyang J. Solution-Processed Metallic Conducting Polymer Films as Transparent Electrode of Optoelectronic Devices. *Adv Mater.* 2012;24(18):2436-2440. doi:10.1002/adma.201104795
 80. Shi Y, Zhou Y, Shen R, Liu F, Zhou Y. Solution-based synthesis of PEDOT:PSS films with electrical conductivity over 6300 S/cm. *J Ind Eng Chem.* 2021;101:414-422. doi:10.1016/j.jiec.2021.05.036
 81. Li Y, Pang Y, Wang L, et al. Boosting the Performance of PEDOT:PSS Based Electronics Via Ionic Liquids. *Adv Mater.* 2024;36(13). doi:10.1002/adma.202310973
 82. Döbbelin M, Marcilla R, Salsamendi M, et al. Influence of Ionic Liquids on the Electrical Conductivity and Morphology of PEDOT:PSS Films. *Chem Mater.* 2007;19(9):2147-2149. doi:10.1021/cm070398z
 83. Li Q, Deng M, Zhang S, et al. Synergistic enhancement of thermoelectric and mechanical performances of ionic liquid LiTFSI modulated PEDOT flexible films. *J Mater Chem C.* 2019;7(15):4374-4381. doi:10.1039/C9TC00310J
 84. Badre C, Marquant L, Alsayed AM, Hough LA. Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly (styrenesulfonate) Films Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetracyanoborate Ionic Liquid. *Adv Funct Mater.* 2012;22(13):2723-2727. doi:10.1002/adfm.201200225
 85. Yang Y, Deng H, Fu Q. Recent progress on PEDOT:PSS based polymer blends and composites for flexible electronics and thermoelectric devices. *Mater Chem Front.* 2020;4(11):3130-3152. doi:10.1039/D0QM00308E
 86. Wang Y, Yang L, Shi X, et al. Flexible Thermoelectric Materials and Generators: Challenges

- and Innovations. *Adv Mater.* 2019;31(29). doi:10.1002/adma.201807916
87. Massonnet N, Carella A, Jaudouin O, et al. Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films. *J Mater Chem C.* 2014;2(7):1278-1283. doi:10.1039/C3TC31674B
 88. Saxena N, Keilhofer J, Maurya AK, Fortunato G, Overbeck J, Müller-Buschbaum P. Facile Optimization of Thermoelectric Properties in PEDOT:PSS Thin Films through Acido-Base and Redox Dedoping Using Readily Available Salts. *ACS Appl Energy Mater.* 2018;1(2):336-342. doi:10.1021/acsaem.7b00334
 89. Wu T, Shi X, Liu W, Sun S, Liu Q, Chen Z. Dual Post-Treatments Boost Thermoelectric Performance of PEDOT:PSS Films and Their Devices. *Macromol Mater Eng.* 2022;307(12). doi:10.1002/mame.202200411
 90. Dong J, Liu J, Qiu X, Chiechi R, Koster LJA, Portale G. Engineering the Thermoelectrical Properties of PEDOT:PSS by Alkali Metal Ion Effect. *Engineering.* 2021;7(5):647-654. doi:10.1016/j.eng.2021.02.011
 91. Fan Z, Li P, Du D, Ouyang J. Significantly Enhanced Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS Films through Sequential Post-Treatments with Common Acids and Bases. *Adv Energy Mater.* 2017;7(8). doi:10.1002/aenm.201602116
 92. Wang C, Sun K, Fu J, et al. Enhancement of Conductivity and Thermoelectric Property of PEDOT:PSS via Acid Doping and Single Post-Treatment for Flexible Power Generator. *Adv Sustain Syst.* 2018;2(12):1800085. doi:10.1002/ADSU.201800085
 93. Abbasi MS, Sultana R, Ahmed I, et al. Contemporary advances in organic thermoelectric materials: Fundamentals, properties, optimization strategies, and applications. *Renew Sustain Energy Rev.* 2024;200:114579. doi:10.1016/J.RSER.2024.114579
 94. Kim WS, Anoop G, Jeong IS, et al. Feasible tuning of barrier energy in PEDOT:PSS/Bi₂Te₃ nanowires-based thermoelectric nanocomposite thin films through polar solvent vapor annealing. *Nano Energy.* 2020;67:104207. doi:10.1016/j.nanoen.2019.104207
 95. Lis A, Zazakowny K, Wolski K, Zapotoczny S, Wojciechowski KT. Optimization of the Thermoelectric Performance of Pedot:Pss–Tetrahedrite (Cu_{12+x}Sb₄S₁₃) Nanocomposites. Published online 2025. doi:10.2139/ssrn.5131630
 96. Lo LW, Zhao J, Wan H, Wang Y, Chakrabartty S, Wang C. An Inkjet-Printed PEDOT:PSS-Based Stretchable Conductor for Wearable Health Monitoring Device Applications. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(18):21693-21702. doi:10.1021/ACSAMI.1C00537
 97. Hou S, Chen H, Lv D, et al. Highly Conductive Inkjet-Printed PEDOT:PSS Film under Cyclic Stretching. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2023;15(23):28503-28515. doi:10.1021/ACSAMI.3C03378
 98. Campos-Arias L, del Olmo R, Peřinka N, et al. PEDOT:PSS-based screen-printable inks for H₂O₂ electrochemical detection. *Electrochim Acta.* 2023;439:141615. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2022.141615
 99. Selvakumar N, Karthik G, Jayaraj S, Barshilia HC. Sprayable PEDOT:PSS based spectrally selective coating for solar energy harvesting. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2021;221:110906. doi:10.1016/J.SOLMAT.2020.110906
 100. Deng W, Deng L, Li Z, Zhang Y, Chen G. Synergistically Boosting Thermoelectric Performance of PEDOT:PSS/SWCNT Composites via the Ion-Exchange Effect and Promoting SWCNT Dispersion by the Ionic Liquid. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(10):12131-12140. doi:10.1021/ACSAMI.1C01059/ASSET/IMAGES/LARGE/AM1C01059_0008.JPEG
 101. Ge ZH, Zhao LD, Wu D, et al. Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials. *Mater Today.* 2016;19(4):227-239. doi:10.1016/j.mattod.2015.10.004
 102. Lis A, Zazakowny K, Cherniushok O, et al. Nanostructured Cu_{12+x}Sb₄S₁₃ tetrahedrites prepared by solvothermal synthesis in 1-(2-aminoethyl)piperazine for efficient thermal energy harvesting. *J Alloys Compd.* 2024;977:173337. doi:10.1016/j.jallcom.2023.173337
 103. Bouyrie Y, Candolfi C, Vaney JB, Dauscher A, Lenoir B. High Temperature Transport Properties of Tetrahedrite Cu_{12-x}M_xSb_{4-y}Te_yS₁₃ (M = Zn, Ni) Compounds. *J Electron Mater.* 2016;45(3):1601-1605. doi:10.1007/s11664-015-4128-3
 104. Hagiwara T, Suekuni K, Lemoine P, et al. Key Role of d⁰ and d¹⁰ Cations for the Design of Semiconducting Colusites: Large Thermoelectric ZT in Cu₂₆Ti₂Sb₆S₃₂ Compounds. *Chem Mater.*

- 2021;33(9):3449-3456. doi:10.1021/acs.chemmater.1c00872
105. Shi Y, Sturm C, Kleinke H. Chalcogenides as thermoelectric materials. *J Solid State Chem.* 2019;270:273-279. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.049
 106. Sun FH, Li H, Tan J, et al. Review of current ZT>1 thermoelectric sulfides. *J Mater.* Published online June 2023. doi:10.1016/j.jmat.2023.05.011
 107. Biagioni C, George LL, Cook NJ, et al. The tetrahedrite group: Nomenclature and classification. *Am Mineral.* 2020;105(1):109-122. doi:10.2138/am-2020-7128
 108. Makovicky E, Skinner B. Studies of the sulfosalts of copper. VI. Low-temperature exsolution in synthetic tetrahedrite solid solution $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$. *Can Mineral.* 1978;16:611-623.
 109. Tatsuka K, Morimoto N. Composition Variation and Polymorphism of Tetrahedrite in the Cu-Sb-S System below 400°C. *Am Mineral.* 1973;58:425-434.
 110. Tatsuka K, Morimoto N. Tetrahedrite Stability Relations in the Cu-Sb-S System. *Econ Geol.* 1977;72:258-270.
 111. Du B, Zhang R, Liu M, Chen K, Zhang H, Reece MJ. Crystal structure and improved thermoelectric performance of iron stabilized cubic Cu_3SbS_3 compound. *J Mater Chem C.* 2019;7(2):394-404. doi:10.1039/C8TC05301D
 112. Zazakowny K, Kosonowski A, Lis A, et al. Phase Analysis and Thermoelectric Properties of Cu-Rich Tetrahedrite Prepared by Solvothermal Synthesis. *Materials (Basel).* 2022;15(3):849. doi:10.3390/ma15030849
 113. Yan Y, Wu H, Wang G, Lu X, Zhou X. High thermoelectric performance balanced by electrical and thermal transport in tetrahedrites $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}$. *Energy Storage Mater.* 2018;13:127-133. doi:10.1016/j.ensm.2018.01.006
 114. Vaqueiro P, Guélou G, Kaltzoglou A, et al. The Influence of Mobile Copper Ions on the Glass-Like Thermal Conductivity of Copper-Rich Tetrahedrites. *Chem Mater.* 2017;29(9):4080-4090. doi:10.1021/acs.chemmater.7b00891
 115. Wuensch BJ. Confirmation of the Crystal Structure of Tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *Science (80-).* 1963;141(3583):804-805. doi:10.1126/science.141.3583.804
 116. Lai W, Wang Y, Morelli DT, Lu X. From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Tetrahedrites: When Lone-Pair Electrons Are Not So Lonely. *Adv Funct Mater.* 2015;25(24):3648-3657. doi:10.1002/adfm.201500766
 117. Makovicky E, Skinner BJ. Studies of the sulfosalts of copper. VII. Crystal structures of the exsolution products $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ of unsubstituted synthetic tetrahedrite. *Can Mineral.* 1979;17:619-634.
 118. Weller DP, Morelli DT. Tetrahedrite Thermoelectrics: From Fundamental Science to Facile Synthesis. *Front Electron Mater.* 2022;2:913280. doi:10.3389/FEMAT.2022.913280
 119. Sun FH, Wu CF, Li Z, et al. Powder metallurgically synthesized $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrites: phase transition and high thermoelectricity. *RSC Adv.* 2017;7(31):18909-18916. doi:10.1039/C7RA02564E
 120. Chetty R, Bali A, Mallik RC. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *J Mater Chem C.* 2015;3(48):12364-12378. doi:10.1039/C5TC02537K
 121. Zhu C, Chen Q, Ming H, et al. Improved Thermoelectric Performance of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ through Gd-Substitution Induced Enhancement of Electronic Density of States and Phonon Scattering. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(21):25092-25101. doi:10.1021/acsami.1c03493
 122. Ghassemi N, Lu X, Tian Y, et al. Structure Change and Rattling Dynamics in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Tetrahedrite: an NMR Study. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2018;10(42):36010-36017. doi:10.1021/acsami.8b13646
 123. Jeanloz R, Johnson ML. A note on the bonding, optical spectrum and composition of tetrahedrite. *Phys Chem Miner.* 1984;11(1):52-54. doi:10.1007/BF00309375/METRICS
 124. Suekuni K, Tsuruta K, Ariga T, Koyano M. Thermoelectric Properties of Mineral Tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with Low Thermal Conductivity. *Appl Phys Express.* 2012;5(5):051201. doi:10.1143/APEX.5.051201
 125. Wang J, Gu M, Bao Y, Li X, Chen L. Quick Fabrication and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Tetrahedrite. *J Electron Mater.* 2016;45(4):2274-2277. doi:10.1007/s11664-015-4301-8
 126. Kim SY, Kwak SG, Pi JH, Lee GE, Kim IH. Preparation of Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ by

- Mechanical Alloying and Hot Pressing. *J Electron Mater.* 2019;48(4):1857-1863. doi:10.1007/s11664-018-6549-2
127. Lu X, Morelli DT, Xia Y, et al. High Performance Thermoelectricity in Earth-Abundant Compounds Based on Natural Mineral Tetrahedrites. *Adv Energy Mater.* 2013;3(3):342-348. doi:10.1002/aenm.201200650
 128. Tablero C. Electronic and optical property analysis of the Cu-Sb-S tetrahedrites for high-efficiency absorption devices. *J Phys Chem C.* 2014;118(28):15122-15127. doi:10.1021/JP502045W
 129. Ramasamy K, Sims H, Butler WH, Gupta A. Selective Nanocrystal Synthesis and Calculated Electronic Structure of All Four Phases of Copper–Antimony–Sulfide. *Chem Mater.* 2014;26(9):2891-2899. doi:10.1021/cm5005642
 130. Bouyrie Y, Candolfi C, Ohorodniichuk V, et al. Crystal structure, electronic band structure and high-temperature thermoelectric properties of Te-substituted tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$). *J Mater Chem C.* 2015;3(40):10476-10487. doi:10.1039/C5TC01636C
 131. Johnson N, Craig J, Rimstidt D. Compositional trends in tetrahedrite. *Can Mineral.* 1986;24:385-397.
 132. Coelho R, Symeou E, Kyratsi T, Pereira Gonçalves A. Tetrahedrite Sintering Conditions: The $\text{Cu}_{11}\text{MnSb}_4\text{S}_{13}$ Case. *J Electron Mater.* 2020;49(8):5077-5083. doi:10.1007/s11664-020-08250-3
 133. Chetty R, D. S. PK, Rogl G, et al. Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys.* 2015;17(3):1716-1727. doi:10.1039/C4CP04039B
 134. Nasonova DI, Presniakov IA, Sobolev A V., et al. Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited. *J Solid State Chem.* 2016;242:62-69. doi:10.1016/j.jssc.2016.03.009
 135. Chetty R, Bali A, Naik MH, et al. Thermoelectric properties of Co substituted synthetic tetrahedrite. *Acta Mater.* 2015;100:266-274. doi:10.1016/j.actamat.2015.08.040
 136. Barbier T, Lemoine P, Martinet S, et al. Up-scaled synthesis process of sulphur-based thermoelectric materials. *RSC Adv.* 2016;6(12):10044-10053. doi:10.1039/C5RA23218J
 137. Harish S, Sivaprahasam D, Battabyal M, Gopalan R. Phase stability and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{10.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite. *J Alloys Compd.* 2016;667:323-328. doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.094
 138. Tippireddy S, Ghosh S, Biswas R, et al. Thermoelectric properties of Al substituted tetrahedrite. *J Appl Phys.* 2020;127(3). doi:10.1063/1.5128409
 139. Levinsky P, Candolfi C, Dauscher A, Lenoir B, Hejtmánek J. Thermoelectric Properties of Magnesium-Doped Tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{Mg}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *J Electron Mater.* 2019;48(4):1926-1931. doi:10.1007/s11664-019-07032-w
 140. Suekuni K, Tsuruta K, Kunii M, et al. High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite. *J Appl Phys.* 2013;113(4). doi:10.1063/1.4789389
 141. Heo J, Laurita G, Muir S, Subramanian MA, Keszler DA. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites. *Chem Mater.* 2014;26(6):2047-2051. doi:10.1021/cm404026k
 142. Lu X, Morelli DT, Xia Y, Ozolins V. Increasing the Thermoelectric Figure of Merit of Tetrahedrites by Co-Doping with Nickel and Zinc. *Chem Mater.* 2015;27(2):408-413. doi:10.1021/cm502570b
 143. Kosaka Y, Suekuni K, Hashikuni K, Bouyrie Y, Ohta M, Takabatake T. Effects of Ge and Sn substitution on the metal–semiconductor transition and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys.* 2017;19(13):8874-8879. doi:10.1039/C7CP00351J
 144. Huang LL, Wang YS, Zhu C, et al. Preparation and enhanced thermoelectric performance of Pb-doped tetrahedrite $\text{Cu}_{12-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *J Alloys Compd.* 2018;769:478-483. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.335
 145. Bouyrie Y, Sassi S, Candolfi C, Vaney JB, Dauscher A, Lenoir B. Thermoelectric properties of double-substituted tetrahedrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Te}_y\text{S}_{13}$. *Dalt Trans.* 2016;45(17):7294-7302. doi:10.1039/C6DT00564K
 146. Ahn HJ, Kim IH. Charge Transport and Thermoelectric Properties of Sn-Doped Tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-y}\text{Sn}_y\text{S}_{13}$. *Korean J Met Mater.* 2021;59(10):724-731. doi:10.3365/KJMM.2021.59.10.724
 147. Prem Kumar DS, Chetty R, Femi OE, Chattopadhyay K, Malar P, Mallik RC. Thermoelectric

- Properties of Bi Doped Tetrahedrite. *J Electron Mater.* 2017;46(5):2616-2622. doi:10.1007/S11664-016-4826-5/METRICS
148. Lu X, Morelli DT, Wang Y, Lai W, Xia Y, Ozolins V. Phase Stability, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Sex}$ Solid Solutions. *Chem Mater.* 2016;28(6):1781-1786. doi:10.1021/ACS.CHEMMATER.5B04796
 149. Tippireddy S, Chetty R, Raut KK, et al. Electronic and thermoelectric properties of Zn and Se double substituted tetrahedrite. *Phys Chem Chem Phys.* 2018;20(45):28667-28677. doi:10.1039/C8CP05479G
 150. Yan Y, Li N, Wang G, et al. Achieving high average power factor in tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ via regulating electron-phonon coupling strength. *Mater Today Phys.* 2022;22:100590. doi:10.1016/j.mtphys.2021.100590
 151. Guler A, Ballikaya S, Boyraz C, Okay C, Shulgin D, Rameev B. Thermoelectric properties and EPR analysis of Fe doped $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. *J Solid State Chem.* 2019;269:547-552. doi:10.1016/j.jssc.2018.10.019
 152. Barbier T, Lemoine P, Gascoin S, et al. Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases. *J Alloys Compd.* 2015;634:253-262. doi:10.1016/j.jallcom.2015.02.045
 153. Barbier T, Rollin-Martinet S, Lemoine P, et al. Thermoelectric Materials: A New Rapid Synthesis Process for Nontoxic and High-Performance Tetrahedrite Compounds. *J Am Ceram Soc.* 2016;99(1):51-56. doi:10.1111/JACE.13838
 154. Liu Y, Kretinin A V., Liu X, Xiao W, Lewis DJ, Freer R. Thermoelectric Performance of Tetrahedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) Thin Films: The Influence of the Substrate and Interlayer. *ACS Appl Electron Mater.* 2024;6(5):2900-2908. doi:10.1021/ACSAELM.3C00909
 155. James DJ, Lu X, Morelli DT, Brock SL. Solvothermal Synthesis of Tetrahedrite: Speeding Up the Process of Thermoelectric Material Generation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(42):23623-23632. doi:10.1021/acsami.5b07141
 156. An C, Jin Y, Tang K, Qian Y. Selective synthesis and characterization of famatinite nanofibers and tetrahedrite nanoflakes. *J Mater Chem.* 2003;13(2):301-303. doi:10.1039/b210703a
 157. Nakada T, Takahashi M, Shijimaya C, et al. Gram-Scale Synthesis of Tetrahedrite Nanoparticles and Their Thermoelectric Properties. *Langmuir.* 2019;35(49):16335-16340. doi:10.1021/acs.langmuir.9b03003
 158. Weller DP, Stevens DL, Kunkel GE, et al. Thermoelectric Performance of Tetrahedrite Synthesized by a Modified Polyol Process. *Chem Mater.* 2017;29(4):1656-1664. doi:10.1021/acs.chemmater.6b04950
 159. Daniel JE, Jesby CM, Plass KE, Anderson ME. Multinary Tetrahedrite ($\text{Cu}_{12-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) Nanoparticles: Tailoring Thermal and Optical Properties with Copper-Site Dopants. *Chem Mater.* 2024;36(7):3246-3258. doi:10.1021/acs.chemmater.3c03110
 160. Codau TC, Antunes JC, Cunha F, Codau E, Figueiro R. Polymer-based thermoelectric fibers and composites: Individual and combined approaches towards enhanced efficiency. *Mater Today Commun.* 2024;38:107682. doi:10.1016/j.mtcomm.2023.107682
 161. Ahmad K, Wan C, Al-Eshaikh MA, Kadachi AN. Enhanced thermoelectric performance of Bi_2Te_3 based graphene nanocomposites. *Appl Surf Sci.* 2019;474:2-8. doi:10.1016/j.apsusc.2018.10.163
 162. Nan B, Li M, Zhang Y, et al. Engineering of Thermoelectric Composites Based on Silver Selenide in Aqueous Solution and Ambient Temperature. *ACS Appl Electron Mater.* 2024;6(5):2807-2815. doi:10.1021/acsaelm.3c00055
 163. He X, Shi J, Hao Y, Wang L, Qin X, Yu J. PEDOT:PSS/CNT composites based ultra-stretchable thermoelectrics and their application as strain sensors. *Compos Commun.* 2021;27:100822. doi:10.1016/j.coco.2021.100822
 164. Dörling B, Sandoval S, Kankla P, Fuertes A, Tobias G, Campoy-Quiles M. Exploring different doping mechanisms in thermoelectric polymer/carbon nanotube composites. *Synth Met.* 2017;225:70-75. doi:10.1016/j.synthmet.2017.01.002
 165. Anzar N, Hasan R, Tyagi M, Yadav N, Narang J. Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors Int.* 2020;1:100003. doi:10.1016/j.sintl.2020.100003

166. Polizu S, Savadogo O, Poulin P, Yahia L. Applications of Carbon Nanotubes-Based Biomaterials in Biomedical Nanotechnology. *J Nanosci Nanotechnol.* 2006;6(7):1883-1904. doi:10.1166/jnn.2006.197
167. He H, Pham-Huy LA, Dramou P, Xiao D, Zuo P, Pham-Huy C. Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine. *Biomed Res Int.* 2013;2013:1-12. doi:10.1155/2013/578290
168. Blackburn JL, Ferguson AJ, Cho C, Grunlan JC. Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices. *Adv Mater.* 2018;30(11). doi:10.1002/adma.201704386
169. Li D, Luo C, Chen Y, et al. High Performance Polymer Thermoelectric Composite Achieved by Carbon-Coated Carbon Nanotubes Network. *ACS Appl Energy Mater.* 2019;2(4):2427-2434. doi:10.1021/acsaem.9b00334
170. Kim D, Kim Y, Choi K, Grunlan JC, Yu C. Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate). *ACS Nano.* 2010;4(1):513-523. doi:10.1021/nn9013577
171. Du Y, Shi Y, Meng Q, Shen SZ. Preparation and thermoelectric properties of flexible SWCNT/PEDOT:PSS composite film. *Synth Met.* 2020;261:116318. doi:10.1016/j.synthmet.2020.116318
172. Fan W, Liang L, Zhang B, Guo CY, Chen G. PEDOT thermoelectric composites with excellent power factors prepared by 3-phase interfacial electropolymerization and carbon nanotube chemical doping. *J Mater Chem A.* 2019;7(22):13687-13694. doi:10.1039/C9TA03153G
173. Wang J, Cai K, Shen S, Yin J. Preparation and thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites. *Synth Met.* 2014;195:132-136. doi:10.1016/j.synthmet.2014.06.003
174. Liu D, Yan Z, Zhao Y, et al. Facile MWCNTs-SnSe/PEDOT:PSS ternary composite flexible thermoelectric films optimized by cold-pressing. *J Mater Res Technol.* 2021;15:4452-4460. doi:10.1016/j.jmrt.2021.10.075
175. Taib NAAB, Rahman MR, Matin MM, Uddin J, Bakri MK Bin, Khan A. A Review on Carbon Nanotubes (CNT): Structure, Synthesis, Purification and Properties for Modern day Applications. Published online September 28, 2021. doi:10.21203/rs.3.rs-930166/v1
176. Yao Q, Wang Q, Wang L, Chen L. Abnormally enhanced thermoelectric transport properties of SWNT/PANI hybrid films by the strengthened PANI molecular ordering. *Energy Environ Sci.* 2014;7(11):3801-3807. doi:10.1039/C4EE01905A
177. Wu R, Yuan H, Liu C, Lan J Le, Yang X, Lin YH. Flexible PANI/SWCNT thermoelectric films with ultrahigh electrical conductivity. *RSC Adv.* 2018;8(46):26011-26019. doi:10.1039/C8RA04863K
178. Qu S, Wang M, Chen Y, Yao Q, Chen L. Enhanced thermoelectric performance of CNT/P3HT composites with low CNT content. *RSC Adv.* 2018;8(59):33855-33863. doi:10.1039/C8RA07297C
179. Cho C, Wallace KL, Tzeng P, Hsu JH, Yu C, Grunlan JC. Outstanding Low Temperature Thermoelectric Power Factor from Completely Organic Thin Films Enabled by Multidimensional Conjugated Nanomaterials. *Adv Energy Mater.* 2016;6(7):1502168. doi:10.1002/AENM.201502168
180. Wei S, Huang X, Deng L, Yan ZC, Chen G. Facile preparations of layer-like and honeycomb-like films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotube composites for thermoelectric application. *Compos Sci Technol.* 2021;208:108759. doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2021.108759
181. Zhang L, Harima Y, Imae I. Highly improved thermoelectric performances of PEDOT:PSS/SWCNT composites by solvent treatment. *Org Electron.* 2017;51:304-307. doi:10.1016/J.ORGEL.2017.09.030
182. Xu K, Chen G, Qiu D. Convenient construction of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graphene pie-like structure with enhanced thermoelectric performance. *J Mater Chem A.* 2013;1(40):12395. doi:10.1039/c3ta12691a
183. Xiong J, Wang L, Xu J, et al. Thermoelectric performance of PEDOT:PSS/Bi₂Te₃-nanowires: a comparison of hybrid types. *J Mater Sci Mater Electron.* 2016;27(2):1769-1776. doi:10.1007/s10854-015-3952-9
184. Wang Y, Cai K, Yao X. Facile Fabrication and Thermoelectric Properties of PbTe-Modified

- Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011;3(4):1163-1166. doi:10.1021/am101287w
185. Yee SK, Coates NE, Majumdar A, Urban JJ, Segalman RA. Thermoelectric power factor optimization in PEDOT:PSS tellurium nanowire hybrid composites. *Phys Chem Chem Phys*. 2013;15(11):4024. doi:10.1039/c3cp44558e
 186. Ju H, Kim J. Chemically Exfoliated SnSe Nanosheets and Their SnSe/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Composite Films for Polymer Based Thermoelectric Applications. *ACS Nano*. 2016;10(6):5730-5739. doi:10.1021/acsnano.5b07355
 187. Kim GH, Hwang DH, Woo SI. Thermoelectric properties of nanocomposite thin films prepared with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) and graphene. *Phys Chem Chem Phys*. 2012;14(10):3530. doi:10.1039/c2cp23517j
 188. Wu T, Shi XL, Deng YY, et al. Incorporating graphene quantum dots boosts thermoelectric performance of PEDOT:PSS films. *Chem Eng J*. 2025;506:160219. doi:10.1016/J.CEJ.2025.160219
 189. Zhang B, Sun J, Katz HE, Fang F, Opila RL. Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi₂Te₃ Powder Composites. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2010;2(11):3170-3178. doi:10.1021/am100654p
 190. Wang Y, Hong M, Liu WD, et al. Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/PEDOT:PSS-based flexible thermoelectric film and device. *Chem Eng J*. 2020;397:125360. doi:10.1016/j.cej.2020.125360
 191. Meng Q, Song H, Du Y, Ding Y, Cai K. Facile preparation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)/Ag₂Te nanorod composite films for flexible thermoelectric generator. *J Mater*. 2021;7(2):302-309. doi:10.1016/J.JMAT.2020.10.011
 192. Li J, Wang J, Yang X, et al. Wet Spun Composite Fiber with an Ordered Arrangement of PEDOT:PSS-Coated Te Nanowires for High-Performance Wearable Thermoelectric Generator. *Adv Funct Mater*. 2024;34(41). doi:10.1002/adfm.202404195
 193. Rathi V, Singh K, Parmar KPS, Brajpuriya RK, Kumar A. Improved thermoelectric performance of PEDOT:PSS/Bi₂Te₃/reduced graphene oxide ternary composite films for energy harvesting applications. *RSC Adv*. 2024;14(47):34883-34892. doi:10.1039/D4RA06184E
 194. Liu X, Du Y, Meng Q, et al. Free-Standing Single-Walled Carbon Nanotube/SnSe Nanosheet/Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(4-Styrenesulfonate) Nanocomposite Films for Flexible Thermoelectric Power Generators. *Adv Eng Mater*. 2020;22(12). doi:10.1002/adem.202000605
 195. Wang L, Zhang Z, Liu Y, et al. Exceptional thermoelectric properties of flexible organic-inorganic hybrids with monodispersed and periodic nanophase. *Nat Commun*. 2018;9(1):3817. doi:10.1038/s41467-018-06251-9
 196. Lu Y, Ding Y, Qiu Y, et al. Good Performance and Flexible PEDOT:PSS/Cu₂Se Nanowire Thermoelectric Composite Films. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(13):12819-12829. doi:10.1021/ACSAMI.9B01718
 197. Du Y, Cai KF, Chen S, Cizek P, Lin T. Facile preparation and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ based alloy nanosheet/PEDOT:PSS composite films. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014;6(8):5735-5743. doi:10.1021/AM5002772
 198. Song H, Cai K. Preparation and properties of PEDOT:PSS/Te nanorod composite films for flexible thermoelectric power generator. *Energy*. 2017;125:519-525. doi:10.1016/j.energy.2017.01.037
 199. Xu H, Guo Y, Wu B, et al. Highly Integrable Thermoelectric Fiber. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2020;12(29):33297-33304. doi:10.1021/acsaami.0c09446
 200. Meng Q, Jiang Q, Cai K, Chen L. Preparation and thermoelectric properties of PEDOT:PSS coated Te nanorod/PEDOT:PSS composite films. *Org Electron*. 2019;64:79-85. doi:10.1016/j.orgel.2018.10.010
 201. Wojciechowski K, Kosonowski A, Słyś A. Sposób otrzymywania związków z grupy Cu-Sb-S o strukturze tetraedrytu. Published online 2023.
 202. Toby BH, Von Dreele RB. *GSAS-II*: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *J Appl Crystallogr*. 2013;46(2):544-549. doi:10.1107/S0021889813003531
 203. Bansil A, Kaprzyk S, Tobola J. Applications of Multiple Scattering Theory in Material Science.

- Mater Res Soc.* 1992;253:505.
204. Bansil A, Kaprzyk S, Mijnaerends PE, Toboła J. Electronic structure and magnetism of $\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x\text{X}$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ga}, \text{and Al}$) alloys by the KKR-CPA method. *Phys Rev B.* 1999;60(19):13396-13412. doi:10.1103/PhysRevB.60.13396
 205. Stopa T, Kaprzyk S, Toboła J. Linear aspects of the Korringa–Kohn–Rostoker formalism. *J Phys Condens Matter.* 2004;16(28):4921-4933. doi:10.1088/0953-8984/16/28/012
 206. Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B.* 1992;45(23):13244-13249. doi:10.1103/PhysRevB.45.13244
 207. Kaprzyk S, Bansil A. Green's function and a generalized Lloyd formula for the density of states in disordered muffin-tin alloys. *Phys Rev B.* 1990;42(12):7358-7362. doi:10.1103/PhysRevB.42.7358
 208. Sakunpongpitiporn P, Phasuksom K, Paradee N, Sirivat A. Facile synthesis of highly conductive PEDOT:PSS via surfactant templates. *RSC Adv.* 2019;9(11):6363-6378. doi:10.1039/C8RA08801B
 209. Rwei SP, Lee YH, Shiu JW, Sasikumar R, Shyr UT. Characterization of Solvent-Treated PEDOT:PSS Thin Films with Enhanced Conductivities. *Polymers (Basel).* 2019;11(1):134. doi:10.3390/polym11010134
 210. Li J, Liu J, Gao C, Zhang J, Sun H. Influence of MWCNTs Doping on the Structure and Properties of PEDOT:PSS Films. *Int J Photoenergy.* 2009;2009(1). doi:10.1155/2009/650509
 211. Monika, Pradhan P, Amrute V, Chanda A. Structural and optical study of conducting polymer PEDOT:PSS and its composite with GO. *Mater Today Proc.* Published online July 2023. doi:10.1016/j.matpr.2023.07.123
 212. Lee J, Choi W. Surface Modification of Sulfur Cathodes with PEDOT:PSS Conducting Polymer in Lithium-Sulfur Batteries. *J Electrochem Soc.* 2015;162(6):A935-A939. doi:10.1149/2.0651506jes
 213. Heredia Rivera U, Kadian S, Nejati S, et al. Printed Low-Cost PEDOT:PSS/PVA Polymer Composite for Radiation Sterilization Monitoring. *ACS Sensors.* 2022;7(4):960-971. doi:10.1021/acssensors.1c02105
 214. He S, Mukaida M, Kirihara K, Lyu L, Wei Q. Reversible Protonic Doping in Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene). *Polymers (Basel).* 2018;10(10):1065. doi:10.3390/polym10101065
 215. Xiong S, Zhang L, Lu X. Conductivities enhancement of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrene sulfonate) transparent electrodes with diol additives. *Polym Bull.* 2013;70(1):237-247. doi:10.1007/s00289-012-0833-8
 216. Khasim S, Pasha A, Badi N, Lakshmi M, Mishra YK. High performance flexible supercapacitors based on secondary doped PEDOT–PSS–graphene nanocomposite films for large area solid state devices. *RSC Adv.* 2020;10(18):10526-10539. doi:10.1039/D0RA01116A
 217. Culebras M, Gómez CM, Cantarero A. Thermoelectric measurements of PEDOT:PSS/expanded graphite composites. *J Mater Sci.* 2013;48(7):2855-2860. doi:10.1007/s10853-012-6846-8
 218. Jikei M, Yamaya T, Uramoto S, Matsumoto K. Conductivity Enhancement of PEDOT/PSS Films by Solvent Vapor Treatment. *Int J Soc Mater Eng Resour.* 2014;20(2):158-162. doi:10.5188/ijmsr.20.158
 219. Shi W, Zhao T, Xi J, Wang D, Shuai Z. Unravelling Doping Effects on PEDOT at the Molecular Level: From Geometry to Thermoelectric Transport Properties. *J Am Chem Soc.* 2015;137(40):12929-12938. doi:10.1021/jacs.5b06584
 220. Ghassemi N, Tian Y, Lu X, Yan Y, Zhou X, Ross JH. Copper-Ion Dynamics and Phase Segregation in Cu-Rich Tetrahedrite: an NMR Study. *J Phys Chem C.* 2020;124(7):3973-3979. doi:10.1021/acs.jpcc.9b10845
 221. Parashchuk T, Wiendlocha B, Cherniushok O, Knura R, Wojciechowski KT. High Thermoelectric Performance of *p*-Type PbTe Enabled by the Synergy of Resonance Scattering and Lattice Softening. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(41):49027-49042. doi:10.1021/acsmi.1c14236
 222. Zhang J, Wang L, Liu M, et al. Preparation and thermoelectric performance of tetrahedrite-like cubic Cu_3SbS_3 compound. *J Mater Sci Mater Electron.* 2021;32(8):10789-10802. doi:10.1007/s10854-021-05737-5
 223. Kwak SG, Lee GE, Kim IH. Effects of Se Doping on Thermoelectric Properties of Tetrahedrite

- Cu₁₂Sb₄S₁₃-zSez. *Electron Mater Lett.* 2021;17(2):164-171. doi:10.1007/s13391-021-00270-3
224. Lee GE, Kim IH. Effects of Zn/Bi Double Doping on the Charge Transport and Thermoelectric Properties of Tetrahedrites Cu_{12-x}Zn_xSb_{4-y}Bi_yS₁₃. *J Electron Mater.* 2020;49(5):2768-2774. doi:10.1007/s11664-019-07717-2
 225. Weldert KS, Zeier WG, Day TW, Panthöfer M, Snyder GJ, Tremel W. Thermoelectric Transport in Cu₇PSe₆ with High Copper Ionic Mobility. *J Am Chem Soc.* 2014;136(34):12035-12040. doi:10.1021/ja5056092
 226. Lin S, Li W, Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater Today.* 2021;48:198-213. doi:10.1016/j.mattod.2021.01.007
 227. Guélou GPL, Powell A V., Smith RI, Vaqueiro P. The impact of manganese substitution on the structure and properties of tetrahedrite. *J Appl Phys.* 2019;126(4). doi:10.1063/1.5110696
 228. El Akkad F, Mansour B, Hendeya T. Electrical and thermoelectric properties of Cu₂Se and Cu₂S. *Mater Res Bull.* 1981;16(5):535-539. doi:10.1016/0025-5408(81)90119-7
 229. Nieroda P, Leszczyński J, Mikuła A, Mars K, Kruszewski MJ, Koleżyński A. Thermoelectric properties of Cu₂S obtained by high temperature synthesis and sintered by IHP method. *Ceram Int.* 2020;46(16):25460-25466. doi:10.1016/j.ceramint.2020.07.016
 230. Levinsky P, Candolfi C, Dauscher A, Tobola J, Hejtmánek J, Lenoir B. Thermoelectric properties of the tetrahedrite-tennantite solid solutions Cu₁₂Sb_{4-x}As_xS₁₃ and Cu₁₀Co₂Sb_{4-y}As_yS₁₃ (0 ≤ x, y ≤ 4). *Phys Chem Chem Phys.* 2019;21(8):4547-4555. doi:10.1039/C9CP00213H
 231. Makovicky E, Skinner B. Studies of the sulfosalts of copper VII. Crystal structures of the exsolution products Cu_{12.3}Sb₄S₁₃, and Cu_{13.8}Sb₄S₁₃ of unsubstituted synthetic tetrahedrite. *Can Mineral.* 1979;17:619-634.
 232. Nolas GS, Sharp J, Goldsmid HJ. *Thermoelectrics.* Vol 45. Springer Berlin Heidelberg; 2001. doi:10.1007/978-3-662-04569-5
 233. Parashchuk T, Shabaldin A, Cherniushok O, et al. Origins of the enhanced thermoelectric performance for p-type Ge_{1-x}Pb_xTe alloys. *Phys B Condens Matter.* 2020;596:412397. doi:10.1016/j.physb.2020.412397
 234. Callaway J. Model for Lattice Thermal Conductivity at Low Temperatures. *Phys Rev.* 1959;113(4):1046-1051. doi:10.1103/PhysRev.113.1046
 235. Feng T, Lindsay L, Ruan X. Four-phonon scattering significantly reduces intrinsic thermal conductivity of solids. *Phys Rev B.* 2017;96(16):161201. doi:10.1103/PhysRevB.96.161201
 236. Wei Y, Liu J, Cheng Z, et al. Synthesis-temperature-dependent phase composition manipulation toward high thermoelectric performance in tetrahedrites. *J Mater Sci Technol.* 2024;168:124-130. doi:10.1016/j.jmst.2023.05.062
 237. Rout U, Tippireddy S, Werbach K, et al. Simultaneous optimization of power factor and thermal conductivity via Te and Se double substitution in Cu₁₂Sb₄S₁₃ tetrahedrite. *Scr Mater.* 2020;188:151-156. doi:10.1016/j.scriptamat.2020.07.036
 238. Cherniushok O, Parashchuk T, Tobola J, et al. Entropy-Induced Multivalley Band Structures Improve Thermoelectric Performance in p-Cu₇P(S_xSe_{1-x})₆ Argyrodites. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2021;13(33):39606-39620. doi:10.1021/acsami.1c11193
 239. Cahill DG, Pohl RO. Lattice Vibrations and Heat Transport in Crystals and Glasses. *Annu Rev Phys Chem.* 1988;39(1):93-121. doi:10.1146/annurev.pc.39.100188.000521
 240. Agne MT, Hanus R, Snyder GJ. Minimum thermal conductivity in the context of diffuson-mediated thermal transport. *Energy Environ Sci.* 2018;11(3):609-616. doi:10.1039/C7EE03256K
 241. Cherniushok O, Cardoso-Gil R, Parashchuk T, Knura R, Grin Y, Wojciechowski KT. Lone-Pair-Like Interaction and Bonding Inhomogeneity Induce Ultralow Lattice Thermal Conductivity in Filled β-Manganese-Type Phases. *Chem Mater.* 2022;34(14):6389-6401. doi:10.1021/acs.chemmater.2c00915
 242. Jucius D, Lazauskas A, Grigaliūnas V, et al. Structure and Properties of Dual-doped PEDOT:PSS Multilayer Films. *Mater Res.* 2019;22(6). doi:10.1590/1980-5373-mr-2019-0134
 243. Alqahtani T, Khan MD, Lewis DJ, Zhong XL, O'Brien P. Scalable synthesis of Cu-Sb-S phases from reactive melts of metal xanthates and effect of cationic manipulation on structural and optical properties. *Sci Rep.* 2021;11(1):1887. doi:10.1038/s41598-020-80951-5

244. Lee SH, Park H, Kim S, Son W, Cheong IW, Kim JH. Transparent and flexible organic semiconductor nanofilms with enhanced thermoelectric efficiency. *J Mater Chem A*. 2014;2(20):7288-7294. doi:10.1039/C4TA00700J
245. Song H, Qiu Y, Wang Y, et al. Polymer/carbon nanotube composite materials for flexible thermoelectric power generator. *Compos Sci Technol*. 2017;153:71-83. doi:10.1016/j.compscitech.2017.10.006
246. Lis A, Zazakowny K, Wolski K, Zapotoczny S, Wojciechowski KT. Optimization of the thermoelectric performance of PEDOT:PSS–tetrahedrite (Cu_{12+x}Sb₄S₁₃) nanocomposites. *Chem Eng J*. 2025;515:163468. doi:10.1016/j.cej.2025.163468
247. Floris PS, Melis C, Rurali R. Interplay Between Doping, Morphology, and Lattice Thermal Conductivity in PEDOT:PSS. *Adv Funct Mater*. 2023;33(27). doi:10.1002/adfm.202215125
248. Liu J, Wang X, Li D, Coates NE, Segalman RA, Cahill DG. Thermal Conductivity and Elastic Constants of PEDOT:PSS with High Electrical Conductivity. *Macromolecules*. 2015;48(3):585-591. doi:10.1021/ma502099t
249. Smith PM, Su L, Gong W, Nakamura N, Reeja-Jayan B, Shen S. Thermal conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films engineered by oxidative chemical vapor deposition (oCVD). *RSC Adv*. 2018;8(35):19348-19352. doi:10.1039/C8RA03302A
250. Yang W, Zhao Y, He X, et al. Flexible conducting polymer/reduced graphene oxide films: synthesis, characterization, and electrochemical performance. *Nanoscale Res Lett*. 2015;10(1):222. doi:10.1186/s11671-015-0932-1
251. Wang X, Li M, Feng G, Ge M. On the mechanism of conductivity enhancement in PEDOT:PSS/PVA blend fiber induced by UV-light irradiation. *Appl Phys A*. 2020;126(3):184. doi:10.1007/s00339-019-3271-8
252. Yin C, Yang C, Jiang M, et al. A Novel and Facile One-Pot Solvothermal Synthesis of PEDOT–PSS/Ni–Mn–Co–O Hybrid as an Advanced Supercapacitor Electrode Material. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(4):2741-2752. doi:10.1021/acsami.5b11022
253. Wang X yue, Feng G yu, Li M juan, Ge M qiao. Effect of PEDOT:PSS content on structure and properties of PEDOT:PSS/poly(vinyl alcohol) composite fiber. *Polym Bull*. 2019;76(4):2097-2111. doi:10.1007/s00289-018-2459-y
254. Stefanescu EA, Tan X, Lin Z, Bowler N, Kessler MR. Multifunctional fiberglass-reinforced PMMA–BaTiO₃ structural/dielectric composites. *Polymer (Guildf)*. 2011;52(9):2016-2024. doi:10.1016/j.polymer.2011.02.050
255. Hegde R, Ramji K, Peravali S, Shiralgi Y, Hegde G, Bathini L. Characterization of MWCNT–PEDOT: PSS Nanocomposite Flexible Thin Film for Piezoresistive Strain Sensing Application. *Adv Polym Technol*. 2019;2019:1-9. doi:10.1155/2019/9320976
256. Rudd S, Franco-Gonzalez JF, Kumar Singh S, et al. Charge transport and structure in semimetallic polymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2018;56(1):97-104. doi:10.1002/polb.24530
257. Lee HM, Anoop G, Lee HJ, Kim WS, Jo JY. Key parameters for enhancing the thermoelectric power factor of PEDOT:PSS/PANI-CSA multilayer thin films. *RSC Adv*. 2019;9(21):11595-11601. doi:10.1039/C9RA02112D
258. Zhu C, Ming H, Zhang J, Li D, Chen T, Qin X. Ultralow Lattice Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in Dually Substituted Cu₁₂Sb₄S₁₃ Tetrahedrites. *Adv Electron Mater*. 2022;8(10). doi:10.1002/aelm.202200110
259. Mielczarski JA, Cases JM, Alnot M, Ehrhardt JJ. XPS Characterization of Chalcopyrite, Tetrahedrite, and Tennantite Surface Products after Different Conditioning. 1. Aqueous Solution at pH 10. *Langmuir*. 1996;12(10):2519-2530. doi:10.1021/la9505881
260. Jin Bae E, Hun Kang Y, Jang KS, Yun Cho S. Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment. *Sci Rep*. 2016;6(1):18805. doi:10.1038/srep18805
261. Adilbekova B, Scaccabarozzi AD, Faber H, et al. Enhancing the Electrical Conductivity and Long-Term Stability of PEDOT:PSS Electrodes through Sequential Treatment with Nitric Acid and Cesium Chloride. *Adv Mater*. Published online August 4, 2024. doi:10.1002/adma.202405094
262. Du FP, Cao NN, Zhang YF, et al. PEDOT:PSS/graphene quantum dots films with enhanced

- thermoelectric properties via strong interfacial interaction and phase separation. *Sci Rep.* 2018;8(1):6441. doi:10.1038/s41598-018-24632-4
263. Mitraka E, Jafari MJ, Vagin M, et al. Oxygen-induced doping on reduced PEDOT. *J Mater Chem A.* 2017;5(9):4404-4412. doi:10.1039/C6TA10521A
 264. Boeva ZA, Milakin KA, Pesonen M, Ozerin AN, Sergeyev VG, Lindfors T. Dispersible composites of exfoliated graphite and polyaniline with improved electrochemical behaviour for solid-state chemical sensor applications. *RSC Adv.* 2014;4(86):46340-46350. doi:10.1039/C4RA08362H
 265. Lien SY, Lin PC, Chen WR, et al. The Mechanism of PEDOT:PSS Films with Organic Additives. *Crystals.* 2022;12(8):1109. doi:10.3390/cryst12081109
 266. Hilal M, Han JI. Improving the conductivity of PEDOT:PSS to nearly 1 million S/m with graphene on an ITO-glass substrate. *Synth Met.* 2018;245:276-285. doi:10.1016/j.synthmet.2018.09.011
 267. Liu YX, Liu HH, Wang JP, Zhang XX. Thermoelectric behavior of PEDOT:PSS/CNT/graphene composites. *J Polym Eng.* 2018;38(4):381-389. doi:10.1515/polyeng-2017-0179
 268. Alhummiyany H, Rafique S, Sulaiman K. XPS Analysis of the Improved Operational Stability of Organic Solar Cells Using a V_2O_5 and PEDOT:PSS Composite Layer: Effect of Varied Atmospheric Conditions. *J Phys Chem C.* 2017;121(14):7649-7658. doi:10.1021/acs.jpcc.6b13016
 269. Rathi V, Singh K, Parmar KPS, Brajpuriya RK, Kumar A. Boosting thermoelectric performance of PEDOT:PSS/ Bi_2Te_3 hybrid films via structural and interfacial engineering. *Org Electron.* 2024;133:107103. doi:10.1016/j.orgel.2024.107103
 270. Hilal M, Han JI. Enhancing the photovoltaic characteristics of organic solar cells by introducing highly conductive graphene as a conductive platform for a PEDOT:PSS anode interfacial layer. *J Mater Sci Mater Electron.* 2019;30(6):6187-6200. doi:10.1007/s10854-019-00921-0
 271. Vinayakumar V, Shaji S, Avellaneda D, et al. $CuSbS_2$ thin films by rapid thermal processing of Sb_2S_3 -Cu stack layers for photovoltaic application. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2017;164:19-27. doi:10.1016/j.solmat.2017.02.005
 272. Soní-Castro IJ, López-Oyama AB, González ER, Del Ángel-López D, Aguilar-Frutis MA, Reyes-Valdez JJ. Evaluation of Processing Parameters in the Solvothermal Synthesis of Cu-Rich Tetrahedrites for Potential Application as Thermoelectric Materials. *Crystals.* 2024;14(10):888. doi:10.3390/cryst14100888
 273. Daniel JE, Weaver SI, Matthias BR, et al. Investigating Cu-Site Doped Cu-Sb-S Nanoparticles Using Photoelectron and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J Phys Chem C.* 2024;128(33):13888-13899. doi:10.1021/acs.jpcc.4c02602
 274. Amri A, Duan X, Yin CY, Jiang ZT, Rahman MM, Pryor T. Solar absorptance of copper-cobalt oxide thin film coatings with nano-size, grain-like morphology: Optimization and synchrotron radiation XPS studies. *Appl Surf Sci.* 2013;275:127-135. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.081
 275. Pillai AS, Chandran A, Peethambharan SK. MWCNT Ink with PEDOT:PSS as a multifunctional additive for energy efficient flexible heating applications. *Appl Mater Today.* 2021;23:100987. doi:10.1016/j.apmt.2021.100987
 276. Yousif QA, Mahdi KM, Alshamsi HA. TiO_2 /graphene and MWCNT/PEDOT:PSS nanocomposite-based dye-sensitized solar cell: Design, fabrication, characterization, and investigation. *Optik (Stuttg).* 2020;219:165294. doi:10.1016/j.ijleo.2020.165294
 277. Chang-Jian CW, Cho EC, Lee KC, et al. Thermally conductive polymeric composites incorporating 3D MWCNT/PEDOT:PSS scaffolds. *Compos Part B Eng.* 2018;136:46-54. doi:10.1016/j.compositesb.2017.10.004
 278. Singh M, Khare N. Enhancing the thermoelectric properties of PEDOT:PSS films through the incorporation of $g-C_3N_4$ nanosheets and carbon nanotubes. *Compos Commun.* 2024;51:102092. doi:10.1016/j.coco.2024.102092
 279. Feng L, Yu P, Liu C, Lan J, Lin YH, Yang X. Ultrahigh Power Factor of Ternary Composites with Abundant Se Nanowires for Thermoelectric Application. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2022;14(20):23765-23774. doi:10.1021/acsami.2c03368
 280. Gürlek G, Özkan Ş, Şener M, Gürses BO, Seki Y. Development of graphene/MWCNT/ Ag_2Se hybrid thermoelectric materials with different concentrations of PEDOT:PSS for low-

- temperature applications. *Solid State Sci.* 2024;158:107759. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2024.107759
281. Wu K, Ren S, Ye S, Wang J, Fang J. 3D Helical Flexible Thermoelectric Film Generator Based on Bi₂Te₃/PEDOT:PSS/PU/MWCNT. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2025;17(15):23188-23196. doi:10.1021/acsami.5c01133
282. Parashchuk T. Modulated Electronic and Thermal Transport Properties in Cu-Based Diamond-like Chalcogenides by Point Defect Engineering. *J Phys Chem C.* 2025;129(6):3272-3284. doi:10.1021/acs.jpcc.4c07317
283. Parashchuk T, Wiendlocha B, Cherniushok O, et al. Multiple defect states engineering towards high thermoelectric performance in GeTe-based materials. *Chem Eng J.* 2024;499:156250. doi:10.1016/j.cej.2024.156250
284. Yan Z, Zhao Y, Liu D, et al. Thermoelectric properties of flexible PEDOT:PSS-based films tuned by SnSe via the vacuum filtration method. *RSC Adv.* 2020;10(71):43840-43846. doi:10.1039/D0RA08458A