

ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

Polimerowo-węglowe materiały kompozytowe o własnościach termoelektrycznych

B. Kopyciński^a, P. Cebula^a, T. Tański^b

^a Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: kopycinski.bartosz@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: tomasz.tanski@polsl.pl

Streszczenie: Niniejsza praca poświęcona jest tematyce polimerowo-węglowych materiałów kompozytowych o własnościach termoelektrycznych. W pracy dokonano przeglądu literaturowego nt. aktualnych osiągnięć i badań poświęconym kompozytom termoelektrycznym typu polimer przewodzący/napelniaacz węglowy. Przedstawiono opis fizycznych podstaw procesów termoelektrycznych (zjawiska Seebecka, Peltiera i Thomsona). Sporządzono krótką charakterystykę tworzyw elektroprzewodzących stosowanych na materiał osnowy. Omówiono wybrane kompozycje materiałowe zgodnie z klasyfikacją wg postaci geometrycznej wypełniacza węglowego (2D, 1D i 0D). W oparciu o dane literaturowe przeprowadzono ocenę strategii marketingowej ww. kompozytów. W tym celu posłużono się uniwersalnym narzędziem bilansu strategicznego – analizą SWOT. Zdefiniowano strategię rozwoju rekomendowaną dla polimerowo-węglowych kompozytów termoelektrycznych.

Abstract: This work is devoted to polymer-carbon composite materials with thermoelectric properties. The study presents a literature review on current achievements and research on thermoelectric composites of the conductive polymer/carbon filler type. A description of the physical foundations of thermoelectric processes (Seebeck, Peltier and Thomson phenomena) was included. A brief review of the electrically conductive polymers used for the matrix material was presented. Selected material compositions according to classification of the geometrical form of carbon filler (2D, 1D and 0D) was discussed. Based on the literature data, an assessment of the marketing strategy of the mentioned composites was done. For this purpose, a universal strategic balance tool was used - the SWOT analysis.

The development strategy recommended for polymer-carbon thermoelectric composites has been defined.

Słowa kluczowe: zjawisko termoelektryczne, polimery przewodzące, węgiel, kompozyty.

1. WSTĘP

Poszukiwanie nowych, funkcjonalnych materiałów stanowi integralną część rozwoju nauk inżynierskich, dowodem czego są procesy projektowania i wytwarzania kompozytów termoelektrycznych nowej generacji. Fundamentalnym kryterium doboru tego rodzaju materiałów są wysokie wartości współczynnika Seebecka i przewodności elektrycznej, przy jednoczesnym zachowaniu możliwie niskiej przewodności cieplnej. Pierwotnie jako materiały termoelektryczne stosowane były fazy międzymetaliczne. Z końcem XX wieku, z uwagi na dobrą odporność temperaturową, zaczęto w tym celu wykorzystywać ceramikę tlenkową. Współcześnie, w użyciu pozostają najczęściej materiały półprzewodnikowe oraz – zyskujące na popularności – kompozyty o osnowie polimerów przewodzących z napełniaczem węglowym. Do poszukiwań nowych rozwiązań termoelektrycznych przyczynił się przede wszystkim wzrost społecznej świadomości o potrzebie ograniczenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery. Implikuje on podejmowanie pionierskich prac badawczo-rozwojowych skupionych na efektywniejszym wykorzystaniu energii pochodzącej z odnawialnych źródeł energii. W dobie nieuchronnie kurczących się zasobów paliw kopalnych, dążenia do opracowania nowych, wysoce wydajnych termoelektrycznych kompozytów polimerowo-węglowych jest odpowiedzią na stale pogłębiający się globalny kryzys energetyczny [1-3].

Przedstawiona praca obejmuje przegląd literaturowy najnowszych osiągnięć w dziedzinie kompozytów termoelektrycznych o konstrukcji polimer przewodzący/węgiel, mogących znaleźć zastosowanie do produkcji termogeneratorów oraz urządzeń chłodzących. Dokonano opisu fizycznych podstaw zjawisk termoelektrycznych. Omówiono budowę chemiczną i wybrane własności tworzyw sztucznych zaliczanych do rodziny polimerów elektroprzewodzących. Sporządzono przekrojową charakterystykę kompozycji materiałowych zgodnie z ich klasyfikacją wg postaci napełniacza węglowego. Na podstawie zgromadzonych danych literaturowych dokonano oceny strategii marketingowej dla polimerowo-węglowych kompozytów termoelektrycznych.

2. MATERIAŁY TERMOELEKTRYCZNE

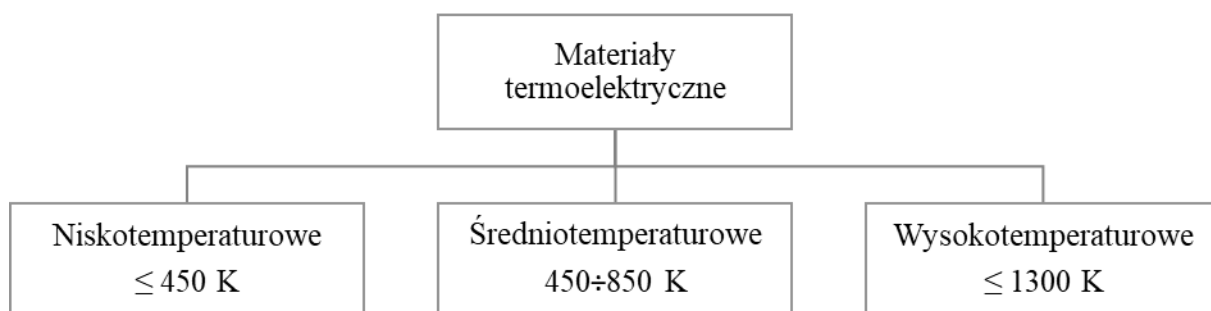
Grupa materiałów termoelektrycznych TE (z ang. thermoelectric) odznacza się występowaniem tzw. zjawiska termoelektrycznego, czyli spadku napięcia elektrycznego, będącego następstwem gradientu temperaturowego. Pierwsze zjawiska termoelektryczne zostały zaobserwowane na początku XIX wieku przez Seebecka (1821) oraz Pelteira (1834). Oba nadmienione efekty łączą ze sobą wspomniane wielkości fizyczne tj. różnica temperatury oraz spadek napięcia. Dynamika efektu termoelektrycznego oparta jest o zderzenia fononów, czyli nośników ciepła, z elektronami i dziurami, będącymi nośnikami ładunków. Na własności termoelektryczne materiału przekładają się trzy wielkości fizyczne: współczynnik Seebecka, przewodność cieplna oraz przewodność elektryczna. Materiał charakteryzuje się dobrymi własnościami termoelektrycznymi w momencie, kiedy współczynnik Seebecka oraz przewodność elektryczna przyjmują wysokie wartości, przewodność cieplna zaś, niskie. Wiąże się to z niewielkimi przerwami energetycznymi, wysokimi temperaturami i małymi udziałami składowej sieciowej przewodności cieplnej [1].

Pierwszymi znanymi materiałami wykazującymi własności termoelektryczne były fazy międzymetaliczne, wśród których wyróżnić można: PbTe, ZnSb, SiGe, Bi₂Te₃

oraz AgSbTe₂-GeTe. Pod koniec XX wieku wyodrębniono kolejną, tlenkową grupę materiałów termoelektrycznych, takich jak: ZnO:Al, Ca₃Co₄O₉, CaMnO₃:Bi, NaCo₂O₄, Bi₂Sr₂Co₂O_y, SrTiO₃:Nb, które ze względu na dobrą odporność na działanie wysokich temperatur znalazły szersze zastosowanie niż fazy międzymetaliczne. Współcześnie, najczęściej wykorzystywane są materiały półprzewodnikowe (FeSi₂, Bi₂Te₃), skutterudyty na bazie CoSb₃ oraz struktury złożone otrzymywane na drodze rozdziału warstw PbSb/Bi₂Te₃ za pomocą BaF₂, charakteryzujące się sprawnością sięgającą 10% [1-3].

Materiałami wykazującymi zjawiska termoelektryczne są również niektóre tworzywa sztuczne zaliczane do grupy polimerów przewodzących: polianilina (PANI), polipirole (PPy), poliacytyle czy polikarbazolowinylina. Zakres stosowalności materiałów termoelektrycznych jest ograniczony przede wszystkim ich trwałością termiczną, która może być określana metodami analizy termicznej. Dzięki którym zdefiniować można reaktywność chemiczną materiałów

w powietrzu, oraz zaobserwować, czy podlegają one przemianom fizycznym. Najtrwalszymi materiałami termoelektrycznymi są kobaltany. Ze względu na trwałość temperaturową, materiały termoelektryczne można sklasyfikować na nisko-, średnio- i wysokotemperaturowe (Rys. 1) [1, 4, 5].



Rys. 1. Podział materiałów termoelektrycznych [5]

Fig. 1. Classification of thermoelectric materials [5]

Klasyfikacja materiałów termoelektrycznych oparta jest o wartości przyjmowane przez parametr ZT tj. współczynnik dobroci, którego wielkość decyduje o przydatności materiału do zastosowania z wykorzystaniem zjawisk termoelektrycznych. Materiały niskotemperaturowe stosowane są w układach chłodzących wykorzystujących zjawisko Peltiera, maksymalne wartości ZT uzyskują w temperaturach nieprzekraczających 450 K. Materiały średnotemperaturowe największe wskazania ZT osiągają w zakresie temperatur od 450 do 850 K. Materiały wysokotemperaturowe zaś, efektywne są w temperaturach nie większych niż 1300 K [1, 5].

Współczynnik dobroci opisywany jest równaniem [1]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (1)$$

gdzie:

ZT – współczynnik dobroci

α – współczynnik Seebecka

σ – przewodność elektryczna
 λ – przewodność cieplna
 T – temperature

3. ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE

Występowanie zjawiska termoelektrycznego skorelowane jest z generowaniem siły termoelektrycznej w materiale o punktowym gradiencie temperatury; niebędącym w aktywnym układzie elektrycznym. Pomiedzy domenami materiału o różnych temperaturach dochodzi do powstania stałej różnicy potencjałów. Pod pojęciem zjawiska termoelektrycznego rozumiane są wszystkie zjawiska, którym towarzyszy wzajemna przemiana energii elektrycznej oraz cieplnej. Przykładem nieodwracalnego zjawiska termoelektrycznego jest efekt Joule'a, bezpośrednio związany z wydzielaniem ciepła podczas transportu ładunków elektrycznych przez przewodnik. Do grupy zjawisk termoelektrycznych zaliczane są również zjawiska indukowane obecnością pola magnetycznego tzw. efekty magnetotermoelektryczne (efekty Ettinghausena, Nersta oraz Righi-Leducu). Wśród najważniejszych efektów termoelektrycznych wyróżnia się zjawiska Seebecka, Peltiera i Thomsona [4, 5].

3.1. Zjawisko Seebecka

Efekt Seebecka (Rys. 2) opiera się na generowaniu siły elektromotorycznej (E_S) w obwodzie składającym się z dwóch przewodników (A i B), których końce znajdują się w różnych temperaturach ($T_1 \neq T_2$). Wartość powstającej siły uzależniona jest od rodzaju zastosowanych materiałów termoelementów oraz gradientu temperatur ($\Delta T = T_2 - T_1$). Termoelementy połączone są elektrycznie w sposób szeregowy, termicznie zaś, równolegle. Wielkość otrzymywanego napięcia elektrycznego jest proporcjonalna do gradientu temperatur występujących w miejscach styku [4-8].

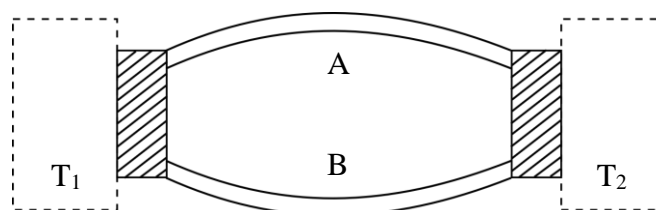
Wartość siły elektromotorycznej można zapisać jako [4]:

$$E_S = \alpha_{A,B} \Delta T \quad (2)$$

gdzie:

E_S – siła elektromotoryczna
 $\alpha_{A,B}$ – współczynnik proporcjonalności Seebecka
 ΔT – gradient temperatury

Uznaje się, że siła elektromotoryczna przyjmuje wartości większe od zera, gdy złącze o niższej temperaturze jest dodatnie. Efekt Seebecka wiąże się z występowaniem efektów Thomsona i Peltiera [4].



Rys. 2. Schemat efektu Seebecka [4]

Fig. 2. Scheme of Seebeck effect [4]

3.2. Zjawisko Peltiera

Efekt Peltiera (Rys. 3) jest zjawiskiem odwrotnym do efektu Seebecka. Polega on na jednoczesnym wydzielaniu ciepła, oraz jego pochłanianiu z otoczenia na dwóch osobnych złączach (A i B). Proces ten indukowany jest przepływem prądu elektrycznego (I) przez układ. Ciepło tego rodzaju określane jest mianem ciepła Peltiera Q_{π} , a jego wartość jest wprost proporcjonalna do natężenia ładunków elektrycznych transportowanych przez obwód [4-8].

Wartość ciepła Peltiera można zapisać w postaci [4]:

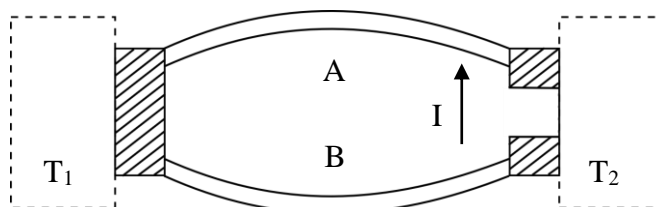
$$Q_{\pi} = \pi_{A,B} I \quad (3)$$

gdzie:

Q_{π} – ciepło Peltiera

$\pi_{A,B}$ – współczynnik proporcjonalności Peltiera

I – ładunek prądu przepływającego przez obwód



Rys. 3. Schemat efektu Peltiera [4]

Fig. 3. Scheme of Peltier effect [4]

3.3 Zjawisko Thomsona

Efekt Thomsona (Rys. 4) opiera się na zjawisku odwracalnej absorpcji lub emisji ciepła. Proces ten zachodzi poprzez wprowadzenie jednorodnego; podłączonego do obwodu elektrycznego przewodnika w pole o różnicy temperatur wynoszącej dT/dx . Ze zjawiskiem Thomsona mamy do czynienia wtedy, kiedy elektrony transportowane są przez jeden; lokalnie nagrany materiał będący przewodnikiem. Pozwala to scharakteryzować specyfikę translacji elektronów, których ruch (przy obecnym gradiencie temperatur) odbywać się może nawet w obrębie występowania jednego materiału. Działanie efektu Thompsona ma również drugą postać, gdy przepływ ładunków elektrycznych przez materiał skutkuje otrzymaniem gradientu temperatury [4, 5, 8, 9].

Ciepło podlegające wymianie z otoczeniem, tzw. ciepło Thomsona Q_{τ} , jest opisywane za pomocą wzoru [4]:

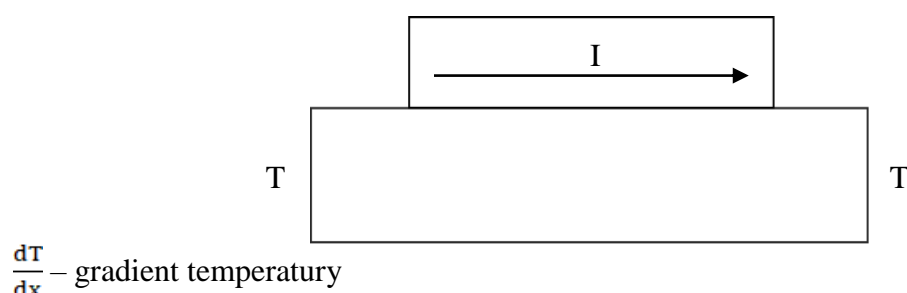
$$Q_{\tau} = \tau_A I \frac{dT}{dx} \quad (4)$$

gdzie:

Q_{τ} – ciepło Thomsona

τ_A – współczynnik Thomsona

I – ładunek prądu przepływającego przez obwód



Rys. 4. Schemat efektu Thomsona [9]

Fig. 4. Scheme of Thomson effect [9]

4. POLIMEROWE TWORZYWA ELEKTROPRZEWODZĄCE

Tradycyjne polimery półprzewodzące w łańcuchu głównym posiadają układy sprzężonych wiązań. Swoistość struktury pozwala na ich łatwe domieszkowanie na drodze ekstrakcji lub wprowadzenia dodatkowego elektronu do makrocząsteczki. Zapewnia ona również wysoką ruchliwość nośników ładunków wzdłuż łańcucha, których transport ułatwiony jest dzięki zachodzeniu na siebie sąsiadujących orbitali. Zmiana pozycji swobodnych nośników ładunków w tworzywach półprzewodzących możliwa jest dzięki generacji na wiązaniach podwójnych solitonów oraz polaronów lub biopolaronów. Solitonem nazywamy izolowane zaburzenie struktury elektronowej sprzężonego wiązania, będące wynikiem zespolenia dwóch łańcuchów wiązań podwójnych o odmiennych fazach. Soliony nie reagują ze sobą, a ich przemieszczeniu nie towarzyszy rozproszenie energii. Polarony i biopolarony zaś, stanowią naładowane; bezspinowe nośniki ładunku, których sparowanie skutkuje wystąpieniem zaburzenia w układzie wiązań sprzężonych. W tworzywach pozbawionych domieszki dominuje mechanizm solitonowy. Wraz z pojawieniem się domieszki i wzrostem jej udziału, dominować zaczynają mechanizmy polaronowy i bipolaronowy [10, 11].

Przewodność elektryczną polimeru opisać można za pomocą wzoru [10, 12]:

$$\sigma = n\mu_n + p e \mu_p \quad (5)$$

gdzie:

σ – przewodność elektryczna polimeru

n – gęstość elektronów

p – gęstość dziur

e – ładunek elektryczny elektronu

μ_n, μ_p – ruchliwość elektronów i dziur

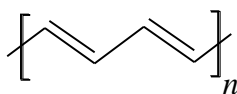
Wśród polimerów półprzewodzących, posiadających w swojej budowie układy wiązań sprzężonych w łańcuchu głównym, wyróżnia się m.in. [7, 10, 12-14]:

a) Poliacetylen (PAC)

Poliacetylen (Rys. 5) jest związkiem składającym się z jednostek $-\text{CH}=\text{CH}-$. Spośród kilkunastu znanych metod jego syntezy, najpopularniejszą stanowi polimeryzacja acetyleny w obecności katalizatorów Zieglera-Natta ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4-\text{AlEt}_3$, w proporcji 1:4). Postać

otrzymanego polimeru uzależniona jest od temperatury procesu. Ujemna temperatura polimeryzacji prowadzi do otrzymania izomeru cis, dodatnia zaś, izomeru trans. PAC wytworzony tą metodą ma postać włóknistej folii o wysokim stopniu krystaliczności. Celem poprawy przewodnictwa elektrycznego, bywa domieszkowany utleniaczami (FeCl_3 , AsF_5 i in.) lub reduktorami (litowce i ich związki). Atomy domieszek zajmując pozycje międzylańcuchowe zwiększają odległość między nimi. Przyczynia się to do wzrostu przewodności elektrycznej z 10^{-9} - 10^{-4} S/cm do 10^1 - 10^5 S/cm. Poliacetylen znajduje zastosowanie w układach zamkniętych, takich jak baterie i akumulatory oraz do produkcji fotoogniw.

Nie wykazuje stabilności w normalnych warunkach atmosferycznych, co negatywnie wpływa na ograniczenie jego szerszego zastosowania w innych dziedzinach.

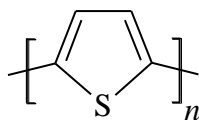


Rys. 5. Struktura PAC [12]

Fig. 5. Structure of PAC [12]

b) Politiofeny (PT)

Politiofeny (Rys. 6) i ich pochodne otrzymywane na drodze podstawienia grup alifatycznych odznaczają się dobrą stabilnością termiczną oraz dostateczną rozpuszczalnością i trwałością chemiczną. Tworzywa te najczęściej syntezowane są w środowisku halogenków metali przejściowych – będących katalizatorami tychże reakcji, bądź poprzez osadzanie elektrochemiczne. Przewodnictwo elektryczne czystego PT nie przekracza 10^{-9} S/cm. Wskutek domieszkowania polimeru chlorkami (np. FeCl_3), wartość tego parametru wzrasta do ok. 10^2 S/cm. Najważniejszymi z przedstawicieli grupy politiofenów są ich pochodne wzbogacone o boczne grupy alifatyczne lub eterowe. Jednym z najpopularniejszych przedstawicieli politiofenów jest poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytiofen) (PEDOT) – otrzymywany w wyniku polimeryzacji ciekłego monomeru 3,4-etylenodioksytiofenu w środowisku nadtlenosiarczanów lub soli żelaza (III). Tworzywo to charakteryzuje się mniejszą opornością elektryczną od oporności elektrycznej pozostałych polimerów przewodzących. Odznacza się również wysoką odpornością termiczną i przezroczystością. PEDOT znajduje wiele zastosowań, m.in. w fotografice czy przy produkcji powłok o własnościach antystatycznych.



Rys. 6. Struktura PT [12]

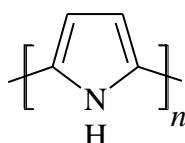
Fig. 6. Structure of PT [12]

c) Polipirol (PPy)

Polipirol (Rys. 7) odznacza się dobrą odpornością na działanie warunków atmosferycznych, trwałością w środowisku wodnym oraz biokompatybilnością. Spośród wielu znanych metod

syntezy PPy, najczęściej otrzymywany jest na drodze elektropolimeryzacji. Wytworzone na elektrodach warstwy mogą mieć charakter nieprzewodzący (stan obojętny) bądź przewodzący (stan utleniony). Wysoki stopień usieciowania – będący następstwem elektrochemicznej polimeryzacji – odpowiada za jego sztywność. Własności fizykochemiczne polipirolu uzależnione są od roztworu przeciwjonu, w którym prowadzono osadzanie elektrodowe.

PPy stosowany jest w procesach modyfikacji powierzchniowej. Przezroczyste warstwy o własnościach antyelektrostatycznych nanoszone są na folie, tkaniny i płytki metalowe. Polipirol służy również do produkcji superkondensatorów, ekranów elektromagnetycznych oraz antystatycznych taśm transportujących.

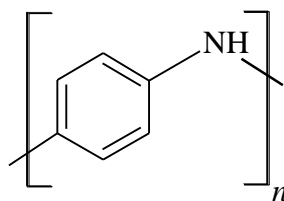


Rys. 7. Struktura PPy [12]

Fig. 7. Structure of PPy [12]

d) Polianilinę (PANI)

Polianilina (Rys. 8) jest polimerem wielopostaciowym, pierwotnie stosowanym jako barwnik (czerń anilinowa). Syntezowana jest na drodze utleniania aniliny za pomocą $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Naczelną odmianę PANI stanowi emeraldyna, której własności przewodzące są wynikiem jej protonowania i deprotonowania przy użyciu kwasów i zasad. Sole emeraldyny charakteryzuje przewodnictwo typu metalicznego mieszczące się w zakresie 10^{-1} - 10^4 S/cm. Polianilina rozpuszcza się m.in. w metylopirolidynie, co pozwala na otrzymywanie anizotropowych folii, których przewodnictwo sięga 10^3 S/cm. Co więcej, przez protonowanie kwasami, możliwe jest uzyskanie jej topliwych i łatwoprzetwarzalnych postaci. Znajdują one praktyczne zastosowanie jako faza przewodząca w kompozytach polimerowo-polimerowych (ok. 1% udziału). Dyspersje PANI wykorzystywane są do wytwarzania optycznie przezroczystych, antystatycznych powłok przewodzących. Potencjałowi użytkowemu polianiliny sprzyjają zarówno łatwa synteza, jak i niewielki koszt surowców.



Rys. 8. Struktura PANI [12]

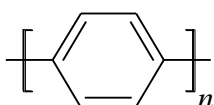
Fig. 8. Structure of PANI [12]

e) Polifenyleny

Najprostszym reprezentantem grupy polifenilenów (Rys. 9) jest całkowicie aromatyczny poli(p-fenylen). Odznacza się on strukturą liniową, która warunkuje jego wysoką sztywność. Jest trudno rozpuszczalny. Charakteryzuje go przewodnictwo elektryczne mieszczące

się w zakresie od 10^{-15} S/cm do $5 \cdot 10^2$ S/cm. Poprawa przewodności poli(p-fenyleny) jest możliwa na drodze domieszkiwania polimeru fluorkami (AsF_5 , SbF_3), chlorkami (SbCl_3) lub metalami alkalicznymi (Na, K, Li). Wśród pochodnych poli(p-fenylenów) wyróżnić można m.in. poli(p-fenylowinylen) (PPV), którego przewodnictwo elektryczne wynosi ponad 10^2 S/cm. Tworzywo to wykazuje silną elektroluminescencję, własności optyczne o profilu nieliniowym oraz duży potencjał modyfikacyjny (elastyczny dobór podstawników pierścieni fenylowych). Wykorzystywany jest do otrzymywania wysokojakościowych folii. Do grupy polifenylenów zalicza się również poli(hydroksyfenyleny), które są syntezowane z hydroksychiononu.

Ich przewodnictwo elektryczne wynosi od 10^{-8} S/cm do 10^{-7} S/cm.



Rys. 9. Struktura poli(p-fenyleny) [12]

Fig. 9. Structure of poly(p-phenylene) [12]

5. KOMPOZYTY TERMOELEKTRYCZNE O OSNOWIE POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH Z WYPEŁNIACZEM WĘGLOWYM 2D

Literatura traktuje o wypełniaczach grafenowych w postaci zredukowanego tlenku grafenu rGO (z ang. reduced graphene oxide), nanopłatków grafenu GNs (z ang. graphene nanosheets) bądź nanopłytek grafenu GNPs (z ang. graphene nanoplatelets), oraz wypełniaczach grafitowych jako czysty grafit, grafit ekspandowany (ExG) oraz tlenek grafitu. Kompozyty polimer/grafen lub grafit wytwarzane są przeważnie metodami mechanicznego mieszania, powlekania obrotowego (rozwirowania), mielenia i prasowania na zimno lub na drodze polimeryzacji utleniającej in situ. Jak dotychczas, najwyższą z uzyskanych wartości współczynnika dobroci ZT charakteryzowała się kompozycja PEDOT/rGO ($ZT = 0,067$ w 300 K) [15, 16].

5.1. Kompozyty polimer przewodzący/grafen

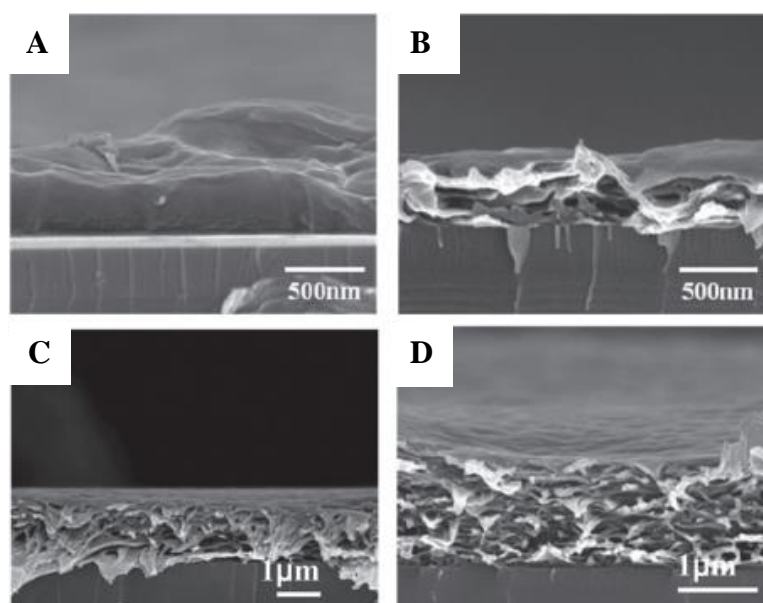
W roku 2012 Kim i in. przy użyciu metody powlekania obrotowego otrzymali kompozytowe warstwy PEDOT:PSS/Grafen zawierające 1, 2, 3% wag. grafenu. Sporządzone kompozycje odznaczały się wielowarstwową, porowatą strukturą (Rys.10). Przy zawartości grafenu wynoszącej 2% wag. i w temperaturze 300 K, przewodność elektryczna kompozytów wynosiła $\sigma = 32,13$ S/cm, współczynnik Seebecka $\alpha = 58,77$ $\mu\text{V/K}$, przewodność cieplna $\lambda = 0,14$ W/mK, zaś współczynnik dobroci $ZF = 2,1 \cdot 10^{-2}$ [17].

Celem otrzymania kompozytu PEDOT/rGO, w roku 2013, opracowano nowatorską metodę polimeryzacji in situ monomerów 3,4 etylenodioksytyofenu (EDOT) na powierzchni rGO. Uzyskano jednorodne warstwy PEDOT obustronnie powlekające arkusze rGO, których współczynnik mocy wynosił $5,2$ $\mu\text{W/mK}^2$ (13-krotność wartości dla PEDOT) [18].

W 2014, w wyniku prowadzonej w środowisku laurylosiarczanu (SDS) polimeryzacji oksydacyjnej in situ monomerów pirolu na powierzchni rGO otrzymano kompozyty PPy/rGO. Wykazano, że SDS przyczynia się do poprawy przewodności elektrycznej PPy [19]. W roku 2015 Zhang i in. otrzymali termoelektryczny kompozyt 3D w postaci nanodrutów PPy

przekładanych nanometrycznych rozmiarów warstwami rGO. Do uzyskania kompozycji wykorzystano koloid bromku cetylotrimetyloamoniowego (CTAB), w którym ultradźwiękowo zdyspergowano rGO. Hydrofobowe ogony CTAB były przyłączane do powierzchni rGO, hydrofilowe główki zaś, skierowane w przeciwnym kierunku. Wprowadzone do układu monomery Py lokowane były w rdzeniach miceli CTAB, gdzie po dodaniu katalizatora w postaci nadsiarczanu amonu (APS) utworzyły nanodrutki PPy. Wartość współczynnika mocy dla ww. kompozytu wyniosła $8,56 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ (blisko 476 razy więcej, niż dla czystych nanodrutków PPy) [20].

W roku 2012 roku Shen i in. sporządzili termoelektryczny kompozyt PANI/GNs. Kompozycję otrzymano w wyniku zmieszania dwóch dyspersji PANI/N-metylo-2-pirolidon (NMP) z GNs/NMP. Kompozyty PANI/GNs uzyskano na drodze protonowania substratów roztworem kwasu solnego (HCl) poprzez polimeryzację chemiczną in situ w temperaturze pokojowej. Wykazano, że wzrostowi temperatury w zakresie od 300 K do 453 K towarzyszy jednakowy wzrost wartości współczynnika Seebecka. Finalnie, wartość współczynnika dobroci ZT dla kompozytów PANI/GNs podlegała monotonicznemu wzrostowi odpowiadającemu wzrostowi temperatury. Dla próbek posiadających w swoim składzie 30% wag. GNs, w temperaturze 453 K $ZT = 1,95 \cdot 10^{-3}$. W 2018 roku Huang i in. przedstawili przegląd prac traktujących o metodach wytwarzania kompozytów PANI/GNs [21, 22].



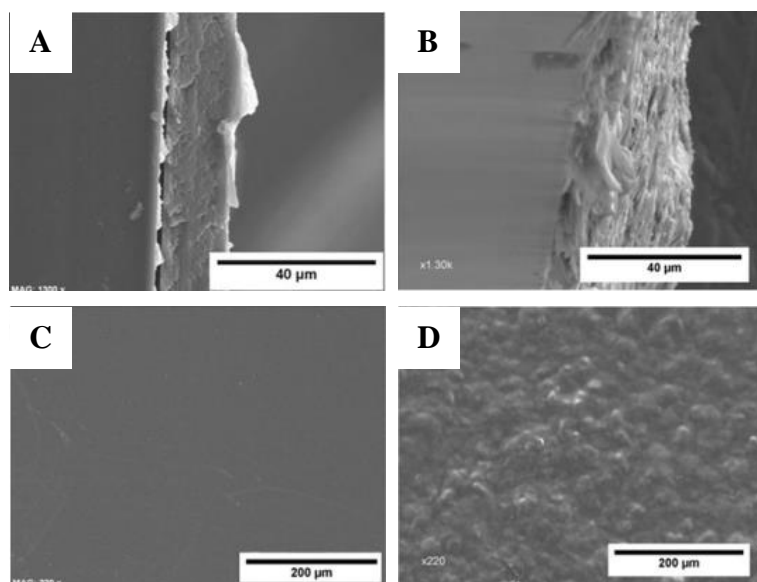
Rys. 10. Zdjęcia SEM PEDOT:PSS/Grafen 2% wag. (A-D) przekrój [17]

Fig. 10. SEM pictures of PEDOT:PSS/Graphen 2% wt. (A-D) cross section [17]

5.2. Kompozyty polimer przewodzący/grafit

W procesie mechanicznego mieszania i odlewania, w roku 2013 Piao i in. wytworzyli warstwy kompozytowe PEDOT:PPS/ExG. Otrzymana kompozycja, przy udziale 50% wag. ExG, charakteryzowała się przewodnością elektryczną wynoszącą $\sigma = 102 \text{ S}/\text{cm}$ i współczynnikiem Seebecka $\alpha = 12,2 \mu\text{V}/\text{K}$ [23]. Tego samego roku, prace o bliźniaczej tematyce prowadził zespół Cantaero. Sporządzono warstwy kompozytowe PEDOT:PPS/ExG o

różnym udziale ExG (Rys. 11). Wykazano, że wzrost udziału ExG przekłada się na znaczną poprawę przewodności elektrycznej kompozycji tj. z 0,21 S/cm dla czystej osnowy PEDOT:PSS, do 213 S/cm dla kompozytu PEDOT:PSS/ExG o udziale wagowym ExG wynoszącym 80%. Niezależnie od zawartości ExG, wartość współczynnika Seebecka przyjmowała wartości z zakresu 15-16 $\mu\text{V}/\text{K}$ [24]. W 2012 roku, na drodze polimeryzacji oksydacyjnej in situ zsyntezowano kompozyt PANI/tlenek grafitu. Utleniony i eksfoliowany grafit pełnił funkcję matrycy polimeryzacyjnej dla monomerów aniliny. Lokalnie występujące łańcuchy PANI przyczyniły się do zintensyfikowania występujących obszarów metalicznych w kompozycji, co znacznie ułatwiło transport ładunków elektrycznych. Wpłynęło to na wyraźną poprawę przewodności elektrycznej oraz wzrostu współczynnika Seebecka kompozycji PANI/tlenek grafitu. W temperaturze 90°C, przy udziale wagowym tlenku grafitu wynoszącym 30% maksymalne wartości współczynnika Seebecka, przewodności elektrycznej i współczynnika mocy wynosiły kolejno 28,31 $\mu\text{V}/\text{K}$, 751 S/m i 0,602 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$. Współczynnik dobroci dla kompozytu PANI/tlenek grafitu był o dwa rzędy wielkości wyższy, niż dla czystego PANI tj. $ZT = 4,86 \cdot 10^{-4}$ [25].



Rys. 11. Zdjęcia SEM PEDOS:PSS (A) przekrój (C) powierzchnia, PEDOT:PSS/ExG 30% wag. (B) przekrój (D) powierzchnia [24]

Fig. 11. SEM pictures of PEDOS:PSS (A) cross section (C) surface, PEDOT:PSS/ExG 30% wt. (B) cross section (D) surface [24]

6. KOMPOZYTY TERMOELEKTRYCZNE O OSNOWIE POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH Z WYPEŁNIACZEM WĘGLOWYM 1D

Przykładem wypełniaczy węglowych w postaci 1D są włókna węglowe CF (z ang. carbon fibers) i nanorurki węglowe CNTs (z ang. carbon nanotubes). Z uwagi na szereg unikalnych własności, takich jak doskonałe przewodnictwo elektryczne oraz bardzo dobre własności wytrzymałościowe, wykorzystanie nanorurek węglowych pod kątem zastosowań termoelektrycznych zostało szeroko omówione w literaturze [15].

W zależności od liczby warstw grafenu tworzących ścianki nanorurek, podzielić je można na trzy kategorie [15]:

- jednościenne SWCNT (z ang. single-walled carbon nanotubes),
- dwuścienne DWCNT (z ang. double-walled carbon nanotubes),
- oraz wielościenne MWCNT (z ang. multi-walled carbon nanotubes).

Przyjmuje się, że ze względu na wysoką przewodność cieplną nanorurki węglowe nie powinny być stosowane jako samodzielne materiały termoelektryczne. Z tego powodu, najczęściej są one używane jako wypełniacze polimerów przewodzących, tworząc jedną z zasadniczych grup kompozytowych materiałów termoelektrycznych [15, 26].

6.1. Kompozyty polimer przewodzący/włókno węglowe

W roku 2015 Wang i in. otrzymali termoelektryczny kompozyt poli(3-oktylotiofen) (P3OT)/włókna węglowe (CF). Kompozycję wytworzono poprzez nasączenie arkusza włókien węglowych roztworem oksydacyjnie spolimeryzowanego 3-oktylofionu. Obecność włókien węglowych przyczyniła się do utworzenia nowych ścieżek transportujących ładunek elektryczny. Dla kompozytów posiadających w swoim składzie 50% wag. włókna węglowego uzyskano współczynnik mocy $7,05 \mu\text{W}/\text{mK}^2$, przewodność elektryczną $\sigma = 3,8 \text{ S}/\text{cm}$ i współczynnik Seebecka równy $136 \mu\text{V}/\text{K}$. W przeszłości podejmowane były również próby wytwarzania polimerowo-węglowych kompozytów termoelektrycznych o osnowie termoplastów, duroplastów oraz elastomerów. Eksperymenty te nie przyniosły jednak zadowalających rezultatów [15, 27].

6.2. Kompozyty polimer przewodzący/nanorurki węglowe

W 2011 roku, poprzez modyfikację powierzchniową CNTs, Zhang i in. wytworzyli kompozyt składający się z SWCNT, PEDOT:PPS i/lub poli(octanu winylu) (PVAc). Nanorurki węglowe powleczono roztworem polimeru tworząc system połączeń ograniczający transport fotonów, zachowując jednocześnie sprawny transport elektronów. W konsekwencji otrzymano elastyczne kompozycje odznaczające się dobrą przewodnością elektryczną i niską przewodnością cieplną. Przez wzgląd na słabą zależność między przewodnością elektryczną a współczynnikiem Seebecka, dla kompozytu o zawartości 60 % wag. CNTs, w temperaturze pokojowej współczynnik dobroci przyjmował wartość $ZT = 160 \mu\text{W}/\text{mK}^2$. Celem poprawy przewodności elektrycznej kompozytów, prace podjęte przez zespół Zhanga były kontynuowane. Wzrost wartości tego parametru uzyskano dzięki wytrącaniu nanocząstek złota (Au) w sieciach CNTs. Sporządzono kompozyty zawierające 60% obj. CNTs, 10% obj. PVAc oraz Au w trzech stężeniach objętościowych: 10, 15 i 20%. Wykazano, że już przy udziale objętościowym

Au wynoszącym 15%, przewodność elektryczna kompozytów była blisko 500% wyższa ($\sigma = 66105 \text{ S}/\text{m}$), niż w przypadku kompozycji pozbawionych tego składnika [28, 29].

W 2013 roku Song i in. opracowali dwuetapową metodę otrzymywania kompozytowych warstw PEDOT:PSS/SWCNTs na drodze powlekania przez rozwirowanie roztworu. Homogeniczną dyspersję SWCNT nanoszono na szklane podłoże za pomocą spin-coatera. Przygotowane warstwy poddano suszeniu, następnie pokrywano je roztworem PEDOT:PSS. Powstałe kompozycje odznaczały się lepszymi – względem czystego PEDOT:PPS – wartościami przewodności elektrycznej i współczynnika Seebecka, co może być spowodowane oddziaływaniem grup SO_3H z łańcuchami PPS. Dalszą poprawę wartości tych parametrów

obserwowano po wprowadzeniu do roztworu polimeru dodatku dimetylosulfotlenku (DMSO) ($\sigma = 241 \text{ S/m}$, $\alpha = 29,6 \mu\text{V/K}$) [30].

Meng i in. w roku 2010 wytworzyli i scharakteryzowali kompozyt termoelektryczny PANI/MWCNT. Kompozycję materiałową otrzymano metodą próżniowej filtracji dyspersji MWCNT. Zabieg ten pozwolił na uzyskanie przestrzennej sieci losowo splecionych wiązek nanorurek węglowych, na powierzchni której polimeryzowano in situ monomery anilinowe. Wykazano, że zwiększony udział polimeru przyczynia się do przyrostu jego warstwy zaabsorbowanej na powierzchni CNT. Z uwagi na obecność licznych aglomeratów PANI, powstała warstwa odznaczała się wysokim stopniem chropowatości. Wydajność termoelektryczna sporządzonych warstw była znacznie wyższa, niż w przypadku każdego z użytych składników osobno. W temperaturze 300 K, największa wartość współczynnika Seebecka dla arkusza PANI/MWCNT była równa $28,6 \mu\text{V/K}$. Przewodnictwo elektryczne zaś, przyjmowało wartości od 44,1 do 61,47 S/cm. Maksymalną wartość współczynnika mocy wynoszącą $5,0433 \mu\text{W/mK}^2$ uzyskano przy udziale PANI 15,8% wag. [31].

W roku 2013, Bounioux i in. poprzez zmieszanie dyspersji CNT w ortodichlorobenzenie (oDCB) z roztworem poli(3-heksylotiofenu) (P3HT) otrzymali kompozyt P3HT/CNT. Dla poprawy jego przewodności elektrycznej, kompozycję domieszkowano chlorkiem żelaza (FeCl_3). Zaobserwowano, że wartość współczynnika Seebecka jest tylko w niewielkim stopniu zależna od udziału CNT. W temperaturze pokojowej, współczynnik dobroci dla kompozytów P3HT/CNT/Fe wynosił ponad 100. Pierwsze zgłoszenie metody polimeryzacji in situ kompozytów P3HT/MWCNT miało miejsce w roku 2012. Prowadzono również eksperymenty nad pozostałymi technikami ich syntezy, takimi jak mielenie mechaniczne (Rys. 12) czy mieszanie roztworów [32-34].

Pomimo stosunkowo prostych metod przygotowania, kompozyty termoelektryczne PPy/CNT rzadko poddawane były badaniom. Trójskładnikowa kompozycja PPy-MWCNT/PANI została opracowana przez zespół Lui w roku 2014. Tego samego roku sporządzono też kompozyty PPy/MWCNT. Materiał ten otrzymano przy użyciu metody polimeryzacji oksydacyjnej in situ z zastosowaniem kwasu p-toluenosulfonowego (p-TSA) jako domieszki i FeCl_3 w roli utleniacza. Zaobserwowano, że wraz ze zwiększeniem udziału MWCNT od 0 do 20% wag., początkowo wzrastająca przewodność elektryczna następnie gwałtownie spadała, osiągając finalnie 72 S/cm w temperaturze 295 K i przy 15% wag. MWCNT [35, 36].

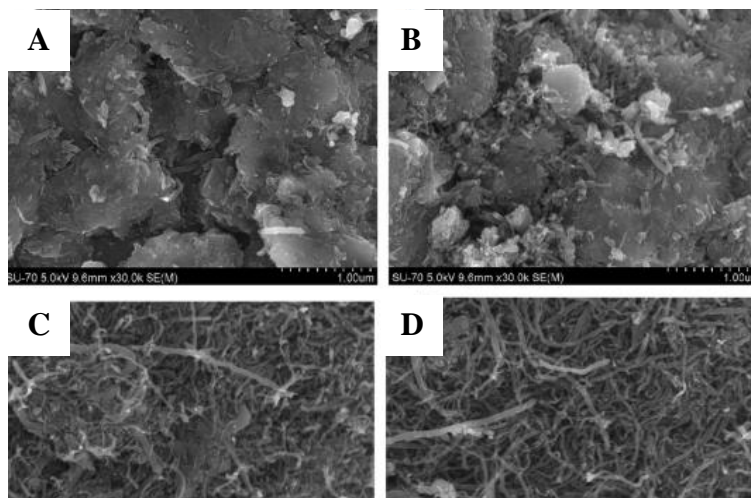
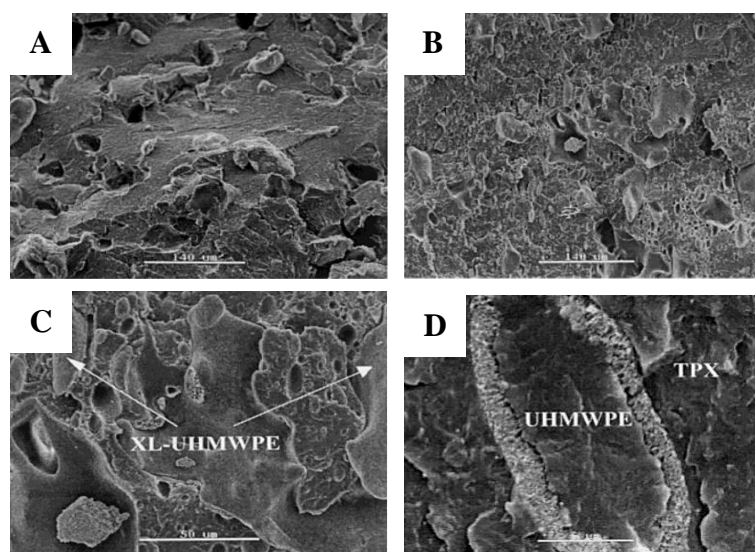


Fig. 12. SEM pictures of PTh/MWCNT (A) 30% MWCNT (B) 50% MWCNT (C) 70% MWCNT (D) 90% MWCNT [34]

7. KOMPOZYTY TERMOELEKTRYCZNE O OSNOWIE POLIMERÓW PRZEWODZĄCYCH Z WYPEŁNIACZEM WĘGLOWYM 0D

Z uwagi na doskonałe przewodnictwo elektryczne, dobrą dyspergowalność i niską cenę, sadza CB (z ang. carbon black) była jednym z pierwszych nanowypełniaczy węglowych stosowanych do produkcji kompozytów termoelektrycznych na bazie polimerów. W roku 1997 Švorčík i in. [37] opracowali kompozycję polietylen/CB. Zamysł ten został następnie rozwinięty przez zespół Mironi-Harpacz [38] podejmujący badania nad trójskładnikowymi układami poli(4-metylopenten 1)/polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej/CB i poli(4-metylopenten-1)/usieciowany polietylen o ultrawysokiej masie cząsteczkowej/CB (Rys. 13). W 2002 roku Guerrero i in. sporządzili kompozyty włókno węglowe/żywica epoksydowa, dodatkowo wypełniane cząstkami telluru (13% obj.), tellurku bizmutu (2% obj.) i CB (2% obj.). Przyczyniło się to do znacznej poprawy wartości współczynnika Seebecka z 8 do 163 $\mu\text{V/K}$. Wydajność termoelektryczna kompozytów polimer/CB została opisana dopiero w roku 2013 [39]. Casey i in. metodą powlekania obrotowego wytworzyli warstwy kompozytowe PEDOT:PSS/CB domieszkowane DMSO [40].



Rys. 12. Zdjęcia SEM (A-C) 70TPX/30UHMWPE (D) z 4-phr-CB [38]

Fig. 13. SEM pictures of 70TPX/30UHMWPE (A-C) and with 4-phr-CB [38]

8. ANALIZA STRATEGICZNA I POTENCJAŁ UŻYTKOWY POLIMEROWO-WĘGLOWYCH MATERIAŁÓW TERMOELEKTRYCZNYCH

Oceny strategii rozwojowej i potencjału użytkowego polimerowo-węglowych materiałów termoelektrycznych dokonano w oparciu o jedną z heurystycznych metod porządkowania danych strategicznych, tzw. analizę SWOT [41].

Na podstawie informacji zgromadzonych w przeglądzie literaturowym sporządzono wykaz mocnych i słabych stron oraz szans i zagrożeń odnoszących się do ww. materiałów. Wskazanym czynnikom przyporządkowano odpowiednie wagi, których suma w każdej z

kategorii nie przekracza wartości 1 (Tab.1). Opracowano cztery kombinacje porównawcze mające na celu komparatywne zestawienie wszystkich zadanych aspektów. Zdefiniowano ważoną liczbę interakcji (Tab. 2) i nakreślono charakter potencjalnej strategii rozwoju termoelektrycznych kompozytów polimerowo-węglowych (Tab. 3).

Tab. 1. Kategorie i czynniki analizy SWOT

Tab. 1. Categories and factors of SWOT analysis

Waga	Mocne strony [MS]		Waga	Słabe strony [SS]	
0,3	[MS1]	Źródło „zielonej” energii	0,3	[SS1]	Kosztowna produkcja
0,2	[MS2]	Łatwość formowania i proste metody przetwórcze	0,2	[SS2]	Skomplikowane metody syntezy polimerów przewodzących
0,2	[MS3]	Niewielka przewodność cieplna	0,2	[SS3]	Niska odporność termiczna osnowy
0,2	[MS4]	Łatwe pozyskiwanie wypełniaczy węglowych	0,2	[SS4]	Nieefektywny recykling
0,1	[MS5]	Modyfikowalność struktury molekularnej	0,1	[SS5]	Słaba rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych
Suma	1,0		Suma	1,0	
Waga	Szanse [S]		Waga	Zagrożenia [Z]	
0,4	[S1]	Wdrożenia do przemysłu	0,3	[Z1]	Brak inwestorów
0,2	[S2]	Dotacje na badania i rozwój	0,2	[Z2]	Monopolizacja technologii i materiałów
0,2	[S3]	Duży popyt na produkt wprowadzony na rynek	0,2	[Z3]	Kryzys ekonomiczny
0,1	[S4]	Opracowanie kompozytów o większej wydajności termoelektrycznej	0,2	[Z4]	Pojawienie się substytucyjnych wyrobów
0,1	[S5]	Ustalenie korzystanej strategii cenowej	0,1	[Z5]	Obecność licznej konkurencji
Suma	1,0		Suma	1,0	

Tab. 2. Wyniki zestawień analizy SWOT

Tab. 2. The result of summary SWOT analysis

Kombinacja	Suma interakcji	Suma iloczynów wag i interakcji
[MS]/[S]	34	7
[MS]/[Z]	22	4,4
[SS]/[S]	18	4,1
[SS]/[Z]	12	3

Tab. 3. Tabela strategii marketingowej analizy SWOT [41]

Tab. 3. Marketing strategy table for SWOT analysis [41]

Strategia agresywna [MS]/[S]	Strategia konserwatywna [MS]/[Z]
Liczba interakcji	Liczba interakcji
34	22
Ważona liczba interakcji	Ważona liczba interakcji
7	4,4
Strategia konkurencyjna [SS]/[S]	Strategia defensywna [SS]/[Z]
Liczba interakcji	Liczba interakcji
18	12
Ważona liczba interakcji	Ważona liczba interakcji
4,1	3

Wyboru strategii marketingowej dokonano w oparciu o sumaryczne liczby interakcji i jej ważonej postaci. Rezultatem analizy SWOT przeprowadzonej dla termoelektrycznych kompozytów polimerowo-węglowych była agresywna strategia marketingowa, dla której wskazane parametry przyjęły największe wartości tj. liczba interakcji wynosząca 34, ważona liczba interakcji równa 7.

Strategia ta, znana również pod pojęciem „maxi-maxi”, jest przykładem najbardziej satysfakcjonującej sytuacji dla obiektu poddanego analizie. Oznacza to, że przedmiot badań charakteryzuje się mnogością mocnych stron, którym dodatkowo sprzyjają korzystne warunki pełne szans. W zakresie realizacji założeń strategii agresywnej, zalecane są postępowania takie jak: skupienie zasobów wyłącznie na najlepszych produktach (80% zysku zapewnione przez 20% działań), anektowanie firm o podobnych profilach produkcyjnych, poszukiwanie nowych szans rozwoju oraz dążenie do pełnego ugruntowania wypracowanej pozycji na rynku. Polimerowo-węglowe kompozyty o własnościach termoelektrycznych odznaczają się zatem silnym potencjałem rozwojowym, ekspansyjnym i aplikacyjnym będącym wynikiem pozytywnych współzależności zdefiniowanych kryteriów [41, 42].

9. PODSUMOWANIE

Zdolność do konwersji energii cieplnej w energię elektryczną stanowi fundamentalną cechę materiałów termoelektrycznych. Rosnące zainteresowanie termoelektrycznymi kompozytami polimerowo-węglowymi może być rezultatem szeregu unikalnych własności charakteryzujących te tworzywa m.in. łatwością formowania, prostymi metodami przetwórczymi, relatywnie niską przewodnością cieplną oraz modyfikowalnością struktury molekularnej. Ponadto pozyskiwanie napelnaczy węglowych możliwe jest na drodze karbonizacji wszelakich związków organicznych, co w znacznym stopniu przyczynia się do redukcji kosztów nabycia niezbędnych komponentów. Dodatkowo termoelektryczne kompozyty polimerowo-węglowe stanowią źródło „zielonej energii”, co w dobie rosnącego kryzysu energetycznego bezsprzecznie stanowi o ich ważności. Wszystkie z wymienionych cech w bezpośredni sposób przekładają się na wskazanie strategii marketingowej odpowiedniej

dla dalszego rozwoju materiałów kompozytowych typu polimer przewodzący/węgiel. Analiza SWOT powstała w oparciu o wykaz kluczowych własności omawianych materiałów zaowocowała przyjęciem strategii agresywnej – znanej też jako „maxi maxi”. Wybór tej koncepcji podyktowany był największą liczbą istniejących interakcji otrzymanych przez zestawienie mocnych stron i szans (liczba interakcji wynosząca 37, ważona liczba interakcji równa 7). Stanowi ona niejako pozytywny scenariusz dla przyszłości polimerowo-węglowych kompozytów termoelektrycznych. Wynik ten jest równoznaczny z twierdzeniem, że obiekt analizy SWOT posiada wiele mocnych stron, komplementarnie umacnianych przez nadarżające się szanse.

Z uwagi na szerokie spektrum dostępnych tworzyw sztucznych o charakterze elektroprzewodzącym, jak i mnogość będących w dyspozycji napełniaczy węglowych, przyjąć można, że w nadchodzących latach termoelektryczne materiały kompozytowe typu polimer przewodzący-napełniacz węglowy będą cieszyły się coraz większą popularnością, a ich szanse na wdrożenia do przemysłu oraz uzyskanie dotacji na prace rozwojowo-badawcze znacznie wzrosną.

LITERATURA

1. Plewa J., *Synteza i własności wybranych materiałów funkcjonalnych wytwarzanych z wykorzystaniem metod analizy termicznej*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2017.
2. Heremans J. P. i in., *When thermoelectrics reached the nanoscale*, Nature Nanotechnology nr 8 (7), 2013, s. 471-473.
3. Sales B. C., *Filled Skutterudites*, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths nr 33, 2003, s. 1-34.
4. Przyłuski J., Borkowski K., *Materiały termoelektryczne*, Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1983.
5. Wrona A., *Proszkowe materiały termoelektryczne przeznaczone na generatory energii*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2018.
6. Bodzenta J., *Wykłady z fizyki*, Wydawnictwo Pracowni Komputerowej Jacka Skalmierskiego, Gliwice, 2009.
7. Kolasińska E., *Kompozyty polianiliny o właściwościach termoelektrycznych*, ebook, Instytut Elektrotechniki, Warszawa, 2016.
8. Królicka A. i in., *Nowoczesne materiały termoelektryczne - przegląd literaturowy*, Materiały Elektroniczne, t. 40, nr 4, 2012, s. 19-34.
9. <http://www.matint.pl/materiały-termoelektryczne.php> [dostęp: 02.04.20].
10. Rabek J. F., *Współczesna wiedza o polimerach. T. 2, Polimery naturalne i syntetyczne, otrzymywanie i zastosowania*, Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa, 2017.
11. Szlezyngier W., Brzozowski Z. K., *Tworzywa sztuczne : chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie. T. 2, Polimery specjalne i inżynierskie*, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 2012.
12. Czerwiński W., *Wpływ budowy wybranych polimerów przewodzących z niezdegenerowanym stanem podstawowym na ich strukturę elektronową i właściwości elektryczne*, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, 1994.
13. Łapkowski M., *Synteza, właściwości i modyfikacja polimerów przewodzących – aspekty elektrochemiczne i spektroskopowe*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, nr. 1056, Gliwice, 1990.

14. *Handbook of conducting polymers*, red. Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., Marcel Dekker, New York, 1998.
15. Gao C., Chen G., *Conducting polymer/carbon particle thermoelectric composites: Emerging green energy materials*, Composites Science and Technology, nr 124, 2016, s. 52-70.
16. Zhang K. i in., *Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures*, Scientific Reports nr 3:3448, 2013, s. 1-7
17. Kim G. i in., *Thermoelectric properties of nanocomposite thin films prepared with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) and graphene*, Physical Chemistry Chemical Physics, nr 14 (10), 2012, s. 3530–3536.
18. Xu K. i in., *Convenient construction of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) – graphene pie-like structure with enhanced thermoelectric performance*, Journal of Materials Chemistry A nr 1 (40), 2013, s. 12395–12399.
19. Han S. i in., *Morphology and thermoelectric properties of Graphene nanosheets enwrapped with polypyrrole*, RSC Advances nr 4 (55), 2014, s. 29281–29285.
20. Zhang Z. i in., *Enhanced thermoelectric property by the construction of a nanocomposite 3D interconnected architecture consisting of graphene nanolayers sandwiched by polypyrrole nanowires*, Journal of Materials Chemistry C nr 3 (8), 2015, s. 1649–1654.
21. Du Y. i in., *Simultaneous increase in conductivity and Seebeck coefficient in a polyaniline/graphene nanosheets thermoelectric nanocomposite*, Synthetic Metals nr 161 (23–24), 2012, s. 2688–2692.
22. Huang Z. i in., *Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review*, Composites Communications nr 8, 2018, s. 83-91.
23. Piao M. i in., *Preparation and characterization of expanded graphite polymer composite films for thermoelectric applications*, Basic Solid State Physics nr 250 (12), 2013, s. 2529-2534.
24. Culebras M. i in., *Thermoelectric measurements of PEDOT:PSS/expanded graphite composites*, Journal of Materials Science nr 48, 2013, s. 2855–2860.
25. Zhao Y. i in., *The effect of graphite oxide on the thermoelectric properties of polyaniline*, Carbon nr 50 (8), 2012, s. 3064-3073.
26. Kim D. i in., *Improved thermoelectric behavior of nanotube-filled polymer composites with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate)*, ACS Nano nr 4 (1), 2010, s. 513-523.
27. Wang D. i in., *Preparation and characterization of poly(3-octylthiophene)/carbon fiber thermoelectric composite materials*, Composites Part B: Engineering nr 69, 2015, s. 467-471.
28. Yu C. i in., *Light-weight flexible carbon nanotube based organic composites with large thermoelectric power factors*, ACS Nano nr 5 (10), 2011, s. 7885–7892.
29. Choi K., Yu C., *Highly doped carbon nanotubes with gold nanoparticles and their influence on electrical conductivity and thermopower of nanocomposites*, PloS ONE nr 7 (9), 2012, e44977 (1–8).
30. Song H. i in., *Fabrication of a layered nanostructure PEDOT:PSS/SWCNTs composite and its thermoelectric performance*, RSC Advances nr 3 (44), 2013, s. 22065–22071.

31. Meng C. i in., *A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks*, *Advanced Materials* nr 22 (4), 2010, s. 535–539.
32. Bounioux C. i in., *Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor*, *Energy & Environmental Science*, nr 6 (3), 2013, s. 918–925.
33. Du Y. i in., *Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) thermoelectric composite materials*, *Synthetic Metal*, nr 162 (3–4), 2012, s. 375–380.
34. Wang L. i in., *Preparation and thermoelectric properties of polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites*, *Synthetic Metal*, nr 181, 2013, s. 79–85.
35. Liu J., Yu H. Q., *Thermoelectric enhancement in polyaniline composites with polypyrrole-functionalized multiwall carbon nanotubes*, *Journal of Electronic Materials* nr 43 (4), 2014, s. 1181–1187.
36. Wang J. i in., *Preparation and thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites*, *Synthetic Metals* nr 195, 2014, s. 132–136.
37. Švorčík V. i in., *Electrical resistivity and thermoelectric power of carbon black loaded polyethylene modified by GeV ion irradiation*, *Polymer Degradation and Stability* nr 55 (1), 1997, s. 115–121.
38. Mironi-Harpaz I., Narkis M., *Thermoelectric behavior (PTC) of carbon black-containing TPX/UHMWPE and TPX/XL-UHMWPE blends*, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics* nr 39 (12), 2001, s. 1415–1428.
39. Han S., Chung D.D.L., *Carbon fiber polymer–matrix structural composites exhibiting greatly enhanced through-thickness thermoelectric figure of merit*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* nr 48, 2013, s. 162–170.
40. Du Y. i in., *The thermoelectric performance of carbon black/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) composite films*, *Journal of Materials Science Materials in Electronics* nr 24 (5), 2013, s. 1702–1706.
41. <https://wzorowyzniz.pl/artykul/34/analiza-swot> [dostęp: 02.04.2020].
42. <http://swottows.com/strategia-agresywna-maxi-maxi/> [dostęp: 02.04.2020].