

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246940 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **436731**

(22) Data zgłoszenia: **2021.01.21**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.07.25 BUP 30/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.04.07 WUP 14/2025**

(51) MKP:

H10N 10/855 (2023.01)

H10N 10/856 (2023.01)

H10N 10/17 (2023.01)

H10N 10/01 (2023.01)

B82Y 99/00 (2011.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

DAWID JANAS, Zabrze, PL

PATRYCJA TABOROWSKA, Sosnowiec, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania modułów termoelektrycznych na bazie nanorurek węglowych

PL 246940 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania modułów termoelektrycznych na bazie nanorurek węglowych.

Nanorurki węglowe wykazują efekt Seebecka w związku z czym są adekwatnym materiałem do budowy modułów termoelektrycznych (J. Blackburn, A.J. Ferguson, C. Cho, J.C. Gruntlan, Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices, *Advanced Materials* 30 (2018) 1704386 oraz P. Zong, J. Liang, C. Wan, Y. Wang, K. Koumoto, Graphene-Based Thermoelectrics, *ACS Applied Energy Materials* 3 (2020) 2224–2239). Fakt, że są elastyczne (G. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, A. Rubio, Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes, *Synthetic Metals* 103 (1999) 2500–2501), mogą być syntezowane z tanich naturalnych prekursorów (D. Janas, From Bio to Nano: A Review of Sustainable Methods of Synthesis of Carbon Nanotubes, *Sustainability* 12 (2020) 4115) oraz, że mogą być biokompatybilne (D.A. Heller, P.V. Jena, M. Pasquali, K. Kosiarelos, L.G. Delogu, R.E. Meidl, S.V. Rotkin, D.A. Scheinberg, R.E. Schwartz, M. Terrones, Y. Wang, A. Bianco, A.A. Boghossian, S. Cambré, L. Cognet, S.R. Corrie, P. Demokritou, S. Giordani, T. Hertel, T. Ignatova, M.F. Islam, N.M. Iverson, A. Jagota, D. Janas, J. Kono, S. Kruss, M.P. Landry, Y. Li, R. Martel, S. Maruyama, A.V. Naumov, M. Prato, S.J. Quinn, D. Roxbury, M.S. Strano, J.M. Tour, R.B. Weisman, W. Wenseleers, M. Yudasaka, Banning carbon nanotubes would be scientifically unjustified and damaging to innovation, *Nature Nanotechnology* 15 (2020) 164–166) otwiera dla nich duże perspektywy aplikacyjne w termoelektryce. By móc praktycznie zamieniać energię cieplną w elektryczną zgodnie ze zjawiskiem Seebecka, należy wytworzyć z nich moduły termoelektryczne składające się z na przemian łożonych ogniw o domieszkowaniu typu „p” oraz „n”. Niedogodnością obecnie dostępnych metod wytwarzania takich układów jest to, że są żmudne oraz charakteryzuje je duży poziom skomplikowania, przez co taki proces nie może być skalowalny, a jego automatyzacja jest mocno utrudniona (D. Qu, X. Li, H. Wang, G. Chen, Assembly Strategy and Performance Evaluation of Flexible Thermoelectric Devices, *Advanced Science* 6 (2019) 1900584).

Moduły termoelektryczne na bazie nanorurek węglowych wytwarzane są poprzez połączenie naprzemiennie osadzonych ogniw typu „p” oraz „n” na wybranym podłożu wspomagającym przy pomocy dodatkowej warstwy przewodzącej składającej się z miedzi bądź srebra. Taka technika produkcji najczęściej jest prowadzona w sposób manualny, co w dużej mierze ogranicza jej skalowaność. Co więcej, wykorzystanie dodatkowych elementów przewodzących łączących ogniwa wprowadza zjawisko oporu kontaktowego na granicy ogniw składających się na moduł, co znacznie zmniejsza wydajność termoelektryczną materiału. Alternatywnie, ogniwa typu „n” oraz „p” układa się naprzemiennie w stosy (H. Hwang, K.-S. Jang, Thermoelectric all-carbon heterostructures for a flexible thermoelectric generator, *Sustainable Energy Fuels* 5 (2021) 267–273), lecz w tym wypadku opór kontaktowy jest wysoki, a wytrzymałość mechaniczna modułu jest niska. Sam proces wytwarzania również jest wymagający i nie może zostać zautomatyzowany. Alternatywnie, materiały takie mogą być drukowane z tuszów na wybrane podłoża, ale stosunkowo mały rozmiar pojedynczych ogniw produkowanych w ten sposób komplikuje ich późniejsze domieszkowanie. Domieszkowanie jest niezbędne by otrzymać ogniwa typu „p” oraz „n” umożliwiające wykorzystanie zjawiska Seebecka do odzysku energii cieplnej i jej zamianę w energię elektryczną (C.T. Hong, Y.H. Kang, J. Ryu, S.Y. Cho, K.-S. Jang, Spray-printed CNT/P3HT organic thermoelectric films and power generators, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 21428–21433).

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego, innowacyjnego sposobu wytwarzania modułów termoelektrycznych na bazie nanorurek węglowych eliminujących niedogodności znane ze stanu techniki.

Sposób wytwarzania modułów termoelektrycznych na bazie nanorurek węglowych w postaci makroskopowych modułów takich jak taśmy, arkusze polega na tym, że makroskopowy moduł materiału nanowęglowego w postaci arkusza lub taśmy o powierzchni co najmniej 1 cm² nacina się w odstępach nie mniejszych niż 1 mm, wytworzone szczeliny przeplata się separatorem polimerowym, na odsłonięte ogniwa wprowadza się poprzez napylenie czynnik domieszkujący typu „n”, korzystnie roztwór poliwinilopirolidonu w etanolu lub roztwór poli(4-winylopiRIDYNY) w etanolu, po czym odwraca się układ przelotu separatora polimerowego i na pozostałe ogniwa wprowadza się poprzez napylenie czynnik domieszkujący typu „p”, korzystnie roztwór karbazolu w acetonie lub roztwór pirazyny w acetonie, po czym laminuje pozostawiając odsłonięte końce modułu.

Korzystnie w sposobie wytwarzania taśm według wynalazku materiał nanowęglowy ma postać nanorurek węglowych.

Korzystnie w sposobie wytwarzania taśm według wynalazku nanorurki węglowe są nanorurkami jednościenne lub dwuścienne lub wielościenne, modyfikowane lub niemodyfikowane, o długości przekraczającej 1 μm .

Korzystnie w sposobie wytwarzania taśm według wynalazku jako separator polimerowy stosuje się PET – poli(tereftalan etylenu), PVC – poli(chlorek winylu), PVDF – poli(fluorek winylidenu), PVDC – poli(chlorek winylidenu), PTFE – politetrafluoroetylen, PE – polietylen, PP – polipropylen, PC – poliwęglan, PU – poliuretan, PI – poliimid, ABS – terpolimer akrylonitryl/butadien/styren, PEEK – polieteroeteroketon, PB – polibutadien, PPO – polioksyfenylen, PSU – polisulfon, PMMA poli(metakrylan metylu), PS – polistyren.

Korzystnie w sposobie wytwarzania taśm według wynalazku jako czynnik domieszkujący typu „n” stosuje się związki organiczne lub nieorganiczne bogate w elektrony takie jak: poliwinylpiperolidon, poli(4-winylopirydyny), polietylenoimina, heksametylenodiamina, trifenylfosfina, 1,3-bis(difenylofosfino)propan, bis[(difenylfosfinometylo)fenylfosfino]metan.

Korzystnie w sposobie wytwarzania taśm według wynalazku jako czynnik domieszkujący typu „p” stosuje się związki organiczne lub nieorganiczne ubogie w elektrony, takie jak: karbazol, pirazyna, kwas fenyloboronowy, imidazol, trifenylamina, polianilina, 2,4-dinitroanilina, tlenek trifenylfosfiny.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładzie wykonania uwidocznionym na rysunku, który przedstawia wytworzenie ogniów termoelektrycznych składających się na moduł, ich domieszkowanie oraz izolację gotowego modułu, gdzie

- (a) arkusz/taśma na bazie nanorurek węglowych po nacięciu,
- (b) arkusz/taśma z nanorurek węglowych przepleciona polimerowym separatorem po domieszkowaniu typu „p” oraz „n”,
- (c) wytworzony moduł termoelektryczny po osadzeniu warstwy polimerowej gotowy do generowania energii elektrycznej po przyłożeniu gradientu temperaturowego spełniającego warunek $T_1 > T_2$.

Przykład 1

Arkusz na bazie nanorurek węglowych jednościennych o powierzchni 4 cm x 4 cm nacięto poprzecznie co 3 mm w sposób pokazany na Rysunku 1. Następnie, przez wytworzone szczeliny przepleciono poliimidowy separator by zamaskować co drugie ogniwo. Odślonięte ogniwa domieszkowane były roztworem poliwinylpiperolidonu w etanolu o stężeniu 1 M w ilości 1 mL/cm² przez napylenie, co spowodowało domieszkowanie typu „n”. Po wyschnięciu, odwrócono układ przepływu i napyłano na pozostałe ogniwa roztwór karbazolu w acetonie o stężeniu 1 M w ilości 1 mL/cm², co spowodowało domieszkowanie typu „p”. Wytworzony moduł zalaminowano odsłaniając oba końce ogniów umożliwiając dostarczenie ciepła oraz odbiór wygenerowanej energii elektrycznej.

Przykład 2

Taśma na bazie nanorurek węglowych wielościennych o powierzchni 1 cm x 10 cm została nacięta poprzecznie co 5 mm w sposób pokazany na Rysunku 1. Następnie, przez wytworzone szczeliny przepleciono poliesterowy separator by zamaskować co drugie ogniwo. Odślonięte ogniwa domieszkowane były roztworem poli(4-winylopirydyny) w etanolu o stężeniu 1 M w ilości 1 mL/cm² przez napylenie, co spowodowało domieszkowanie typu „n”. Po wyschnięciu, odwrócono układ przepływu i napyłano na pozostałe ogniwa roztwór pirazyny w acetonie o stężeniu 1 M w ilości 1 mL/cm², co spowodowało domieszkowanie typu „p”. Wytworzony moduł zalaminowano odsłaniając oba końce ogniów umożliwiając dostarczenie ciepła oraz odbiór wygenerowanej energii elektrycznej. Sposób produkcji modułów na bazie nanorurek węglowych polega na obróbce makroskopowego układu na bazie nanomateriałów węglowych syntezowanego zgodnie z szeregiem technik zaprojektowanych do tego celu (D. Janas, K. Koziol, A review of production methods of carbon nanotube and graphene thin films for electrothermal applications, *Nanoscale* 6 (2014) 3037–3045). Makroskopowy moduł na bazie nanorurek węglowych w formie arkusza bądź taśmy w opisywanym rozwiązaniu jest nacinany w określonym odstępnie, następnie przez wytworzone szczeliny przeplata się nieprzewodzącą separującą warstwę polimerową dla zamaskowania co drugiego ogniwa, by zdomieszkować odsłonięte ogniwa dziurami, dając ogniwa typu „p”. Po odwróceniu ułożenia przepływu, domieszkuje się pozostałe ogniwa elektronami dając ogniwa typu „n”. W prosty sposób wytworzony zostaje moduł termoelektryczny o naprzemiennym układzie ogniów p-n-p-n-..., etc. Po tym zabiegu pozostawia się warstwę polimerową przeplecioną między ogniwami by ukie-

runkować ruch ładunków elektrycznych wzdłuż ogniwi uniemożliwiając zwarcie modułu w kierunku poprzecznym. W ostatnim kroku, większość powierzchni aktywnej urządzenia jest izolowana od otoczenia poprzez laminację by wykluczyć wpływ warunków atmosferycznych na działanie modułu jak również by zapobiec desorpcji czynników domieszkujących z powierzchni modułu. Odślonięte zostają jedynie końce modułu, by umożliwić odbiór odpowiednio energii cieplnej oraz elektrycznej.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest nieskomplikowana, prosta, skalowalna metoda, która minimalizuje problem oporu kontaktowego, natomiast kształt elastycznych modułów wyprodukowanych sposobem według wynalazku ułatwia odbiór odpadowego ciepła, co wynika z geometrii otrzymanego ogniwa, pozwala na wydajny odbiór ciepła w przeciwieństwie do modułów produkowanych, znanych ze stanu techniki, mających nieoptymalny kształt do tego przeznaczony.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modułów termoelektrycznych na bazie nanorurek węglowych w postaci makroskopowych modułów takich jak taśmy, arkusze, **znamienny tym**, że makroskopowy moduł materiału nanowęglowego w postaci arkusza lub taśmy o powierzchni co najmniej 1 cm^2 nacina się w odstępach nie mniejszych niż 1 mm , wytworzone szczeliny przeplata się separatorem polimerowym, na odślonięte ogniwa wprowadza się poprzez napylenie czynnik domieszkujący typu „n”, korzystnie roztwór poliwinylpirolidonu w etanolu lub roztwór poli(4-winylopirydyny) w etanolu, po czym odwraca się układ przelotu separatora polimerowego i na pozostałe ogniwa wprowadza się poprzez napylenie czynnik domieszkujący typu „p”, korzystnie roztwór karbazolu w acetonie lub roztwór pirazyny w acetonie, po czym laminuje pozostawiając odślonięte końce modułu.
2. Sposób wytwarzania taśm według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał nanowęglowy ma postać nanorurek węglowych.
3. Sposób wytwarzania taśm według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nanorurki węglowe są nanorurkami jednościenneymi lub dwuścienneymi lub wielościenneymi, modyfikowane lub niemodyfikowane, o długości przekraczającej $1 \mu\text{m}$.
4. Sposób wytwarzania taśm według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako separator polimerowy stosuje się; PET – poli(tereftalan etylenu), PVC – poli(chlorek winylu), PVDF – poli(fluorek winylidenu), PVDC – poli(chlorek winylidenu), PTFE – politetrafluoroetylen, PE – polietylen, PP – polipropylen, PC – poliwęglan, PU – poliuretan, PI – poliimid, ABS – terpolimer akrylonitryl/butadien/styren, PEEK – polieteroeteroketon, PB – polibutadien, PPO – polioksyfenylen, PSU – polisulfon, PMMA – poli(metakrylan metylu), PS – polistyren.
5. Sposób wytwarzania taśm według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik domieszkujący typu „n” stosuje się związki organiczne lub nieorganiczne bogate w elektrony takie jak: poliwinylpirolidon, poli(4-winylopirydyny), polietylenoimina, heksametylenodiamina, trifenylfosfina, 1,3-bis(difenylfosfino)propan, bis[(difenylfosfinometylo)fenylofosfino]metan.
6. Sposób wytwarzania taśm według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako czynnik domieszkujący typu „p” stosuje się związki organiczne lub nieorganiczne ubogie w elektrony, takie jak: karbazol, pirazyna, kwas fenylboronowy, imidazol, trifenylamina, polianilina, 2,4-dinitroanilina, tlenek trifenylfosfiny.

Rysunek

