

MODELAREA MATERIALELOR ORGANICE CU EFICIENȚĂ TERMOELECTRICĂ RIDICATĂ

Membru al Academiei Internaționale de Termoelectricitate **Anatolie CASIAN**
Universitatea Tehnică a Moldovei

MODELING OF ORGANIC MATERIALS WITH ENHANCED THERMOELECTRIC EFFICIENCY

Summary. Materials with enhanced thermoelectric efficiency are applied in devices-converters that serve for direct transformation of the heat into electrical energy without the use of rotating generator, or of electrical energy into cooling without a compressor. In this paper, we analyze the technological solutions of energy transformation and of reuse of waste heat as consequence of human activity that the thermoelectricity offers. We present also some results of modelling of organic materials with enhanced thermoelectric efficiency realized at Technical University of Moldova.

Keywords: thermoelectricity, thermoelectric efficiency, organic materials, modeling.

Rezumat. Materialele cu eficiență termoelectrică ridicată se aplică în dispozitive-convertoare care servesc pentru transformarea directă a căldurii în energie electrică fără utilizarea generatorului rotativ sau a energiei electrice în răcire fără compresor. În lucrarea dată se analizează soluțiile tehnologice de transformare a energiei și de refolosire a căldurii pierdute, ca urmare a activității umane pe care le oferă termoelectricitatea. Sunt prezentate unele rezultate ale modelării materialelor organice cu eficiență termoelectrică ridicată elaborate la Universitatea Tehnică a Moldovei.

Cuvinte-cheie: termoelectricitate, eficacitate termoelectrică, materiale organice, modelare.

INTRODUCERE

Materialele cu eficiență termoelectrică ridicată se aplică în dispozitive-convertoare care servesc pentru transformarea directă a căldurii în energie electrică fără utilizarea generatorului rotativ sau a energiei electrice în răcire fără compresor. Proprietățile materialului de a fi aplicat în convertoare termoelectrice sunt determinate de parametrul termoelectric de calitate adimensional ZT (parametrul lui Iofe [1]): $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, unde α este coeficientul Seebeck, σ este conductivitatea electrică, κ este conductivitatea termică a materialului, iar T este temperatura. Se cer valori cât mai mari ale lui ZT . S-ar părea că e simplu: în materialul dat trebuie de mărit α și σ și de micșorat κ . Însă acești parametri nu sunt independenți unul de altul. În materialele ordinare creșterea lui σ duce la micșorarea lui α și la creșterea lui κ și invers.

În anii 1960–1970, toate eforturile de a ridica valoarea lui ZT au dus la stabilirea unui prag de $ZT \sim 1$ în semiconductorii clasici [2]. Mai târziu s-a înțeles că ZT nu poate fi mărit simțitor din cauza interdependenței lui α , σ și κ . S-a ajuns la concluzia că se cer eforturi sporite pentru a crea și cerceta materiale mai sofisticate, în care această interdependență să fie depășită. Drept rezultat, în 1970 a fost creată Societatea Internațională de Termoelectricitate (ITS). Ceva mai târziu, a fost creată Societatea Europeană de Termoelectricitate (ETS). Anual se desfășoară conferințe științifice unde se discută rezultatele obținute și se conturează noi direcții de cercetare. În 1994, în scopul

accelerării cercetărilor în domeniu a fost creată Academia Internațională de Termoelectricitate (ITA).

În ultimii ani se observă o creștere semnificativă a efortului savanților pentru îmbunătățirea proprietăților termoelectrice ale materialelor [2], determinat, în principal, de necesitatea elaborării materialelor ieftine și eficiente pentru a converti măcar o parte din căldura pierdută în energie electrică. Se estimează că aproape 90 % din consumul anual de energie în lume este generat de motoarele termice care folosesc ca surse de căldură combustibilul extras din pământ – naftă, gaz natural, cărbune. Aceste motoare operează de obicei cu un randament de 30-40 %. Astfel, o cantitate enormă de căldură este emisă în mediul ambiant și se pierde fără folos. Eșapamentul automobilelor, procesele industriale, încălzirea clădirilor, toate generează o cantitate enormă de căldură, care se emană în mediul înconjurător și care nu numai că nu este folosită, dar duce și la încălzirea atmosferei. Este firesc că apare un interes semnificativ de a căuta tehnologii eficiente pentru a recupera măcar o parte din căldura nefolosită.

Aceasta cu atât mai mult cu cât, potrivit Agenției Internaționale de Energie (IEA), în 2040 se prognozează: o creștere de 30 % a energiei consumate, 37 % din aceasta fiind din surse regenerabile, în comparație cu 23 % în 2016; producerea a 150 de milioane de automobile în comparație cu 1,3 milioane în 2016; creșterea cerinței de gaze naturale cu 50 %. Consumul naftei va constitui 103 milioane de barili pe zi, în comparație cu 92,5 MB/zi în 2015. Media anua-

lă de creștere a emisiei de carbon va constitui 0,5 % în comparație cu 2,4 % în 2000. Se pune problema de a combate schimbarea periculoasă a climei, limitând încălzirea globală cu mult mai jos de 2°C decât se atestă astăzi. Se așteaptă o creștere de peste două ori a energiei regenerabile.

La o asemenea situație se va ajunge în 2040, în cazul în care toate țările vor respecta acordul de la Paris care a intrat în vigoare la 4 noiembrie 2016, el fiind un pas important în lupta împotriva încălzirii globale. Unul dintre acordurile majore ale Guvernelor constă în a lua măsuri urgente pentru a urma recomandările savanților în acest domeniu.

Se estimează că utilizarea dispozitivelor termoelectrice mai eficiente va constitui temelia elaborării tehnologiilor noi. Termoelectricitatea oferă noi soluții tehnologice de transformare a energiei, favorabile mediului înconjurător. Dispozitivele termoelectronice permit nu numai de a recupera și de a folosi din nou o parte din căldura pierdută, dar și de a reduce simțitor emisia căldurii în mediul înconjurător.

EVOLUȚIA CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL MATERIALELOR TERMOELECTRICE

Reiterăm: actualmente, materialele termoelectrice comerciale pe bază de telurură de bismut au $ZT \sim 1$, valoare mică. Pentru ca dispozitivele termoelectrice să fie economic competitive cu cele ordinare se cere ca materialul să posede valori $ZT > 3$. Dacă analizăm evoluția parametrului de calitate ZT în ultimele decenii, se observă că în anii 1970 a fost obținut $ZT \sim 1$ în telurură de bismut. Apoi intervine o perioadă de stagnare până aproape de mijlocul anilor 1990, când criza energetică mondială a condiționat guvernele mai multor țări să investească semnificativ în cercetări termoelectrice. Rezultatele au apărut imediat: au fost raportate valori de 3, 3,5 și chiar de 3,8, doar că în nanostructuri foarte sofisticate și scumpe. Însă posibilitatea de a obține $ZT > 3$ a fost demonstrată.

În ultimii ani, materialele organice atrag tot mai mult atenția cercetătorilor. Este cunoscut că materialele conductive organice posedă proprietăți mai diverse și deseori neobișnuite, comparativ cu cele anorganice. De obicei ele au și o conductivitate termică redusă. Mai mult ca atât, materialele organice pot fi fabricate prin metode chimice mai simple, inofensive pentru mediul înconjurător, și se așteaptă că aceste materiale vor fi mult mai puțin costisitoare în comparație cu cele anorganice. Anume aceste proprietăți suscită interesul cercetătorilor.

Valorile lui ZT obținute în materiale organice

până în prezent încă nu sunt suficiente. Recent a fost raportată cea mai mare valoare $ZT = 1$ în straturi subțiri de PP-PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) [2], dar această valoare încă trebuie confirmată în alte laboratoare. Au fost realizate generatoare termoelectrice exclusiv pe bază de materiale organice, confecționate din 54 de cupluri $p-n$ de numai ~ 40 microni înălțime. Dispozitivele respective sunt capabile să genereze o putere maximă de $0,128 \mu W$ la diferența de temperatură de $10^\circ C$, un rezultat foarte important pentru utilizare în calitate de senzori medicali [3]. Recent a fost demonstrat [4] că în filme de PEDOT au fost mărite simultan și conductivitatea electrică, și coeficientul Seebeck, controlând condițiile de sinteză. Este un rezultat foarte important, care demonstrează că interdependența între conductivitatea electrică și coeficientul Seebeck poate fi depășită în anumite materiale.

Printre exemplele cele mai relevante de utilizare a convertoarelor termoelectrice menționăm următoarele:

- *Generatoarele de energie electrică* care funcționează pe baza efectului Seebeck, în urma căruia diferența de temperatură creează în circuit în mod direct energie electrică. Este vorba de generatorul termoelectric (TE) construit din module $p-n$; generatorul termoelectric montat pe țeava de eșapament a automobilului care înlocuiește generatorul electric rotativ, aducând o economie de 5-10% a combustibilului, în funcție de tipul motorului; generatorul termoelectric cu izotop nuclear care se folosește în navele cosmice, în submarinele nucleare ș. a.

- *Refrigeratoarele*, care funcționează pe baza efectului Peltier, potrivit căruia curentul electric produce răcire direct. De menționat în acest context răcitorul cu multe cascade, a cărui temperatură la suprafața rece poate depăși $-140^\circ C$. Pe baza elementelor de răcire termoelectrice funcționează condiționere și frigidere.

- *Detectoarele neselective de raze infraroșii* care transformă direct energia termică absorbită în semnale electrice. În practica medicală se utilizează, bunăoară, termometrul medical fără contact care exclude contaminarea în timpul măsurărilor. Au fost construite termovizoare care expun imagini în infraroșu din întuneric. Firma japoneză NEC/Avios a lansat în producție o oglindă care, când te privești în ea, măsoară distribuția temperaturii pe față și indică imediat temperatura organismului. În prezent, cu astfel de sisteme de alarmă sunt înzestrate majoritatea aeroporturilor mari. Însă aplicarea pe larg a acestor dispozitive este limitată de costul lor ridicat și eficiența redusă. Se cere urgent de căutat și investigat materiale termoelectrice mai iefti-

ne, mai eficiente și mai accesibile. Astfel de cercetări au devenit extrem de oportune și se desfășoară în multe laboratoare ale lumii.

MODELAREA MATERIALELOR ORGANICE PENTRU APLICĂRI TERMOELECTRICE LA UTM

La Universitatea Tehnică a Moldovei, la Catedra (actualmente departamentul) mecanica teoretică, timp de mai mulți ani se desfășoară cercetări teoretice în domeniul termoelectricității. S-a pus accentul pe modelarea materialelor organice pentru a îmbunătăți și optimiza proprietățile lor termoelectrice [5]. A fost demonstrat că în cristalele organice cvasiunidimensionale de tip p legea Wiedemann-Franz nu funcționează și odată cu creșterea concentrației purtătorilor de sarcină conductivitatea termică crește mai încet decât conductivitatea electrică [6]. Acest fapt este foarte favorabil pentru a mări ZT . Catedra a participat la realizarea câtorva proiecte științifice internaționale câștigate prin concurs dur. Ultimul de acest gen a fost în cadrul programului PC7, finanțat de Comisia UE (2013–2015).

Proiectul a fost bazat pe lucrările teoretice realizate la UTM. Noi am efectuat modelări și am publicat lucrări științifice unde am demonstrat că în cristalele de tetratiotetracenă pot fi realizate valori ale lui $ZT \sim 3$, în cazul în care cristalele sunt purificate la nivelul respectiv, iar concentrația purtătorilor de sarcină este optimizată, fiind redusă de două ori în raport cu concentrația stechiometrică. Coordonatorul proiectului a fost prof. S. Woodward cu echipa sa de la Universitatea Nottingham, Marea Britanie. Pe lângă echipa UTM, au mai participat cu echipele sale prof. J. Pflaum de la Universitatea din Wuerzburg, Germania, prof. M. Rutkis de la Universitatea din Riga, Letonia, prof. V. Dimitrov de la Institutul de Chimie Organică al Academiei de Științe a Bulgariei și firma "European Thermodynamics" din Marea Britanie. Scopul proiectului a fost sintetizarea, purificarea și măsurarea proprietăților termoelectrice ale cristalelor organice cvasiunidimensionale de iodură de tetratiotetracenă și de tetrathiotetracence-tetracyanoquinodimethan conform parametrilor optimali determinați de echipa de la UTM. Trebuia de obținut valori ale parametrului adimensional de calitate în materialele sintetizate $ZT = 1,1$ – mai mari decât în materialele organice existente. Firma "European Thermodynamics" avea în sarcină să construiască și să testeze un modul termoelectric format din cristalele respective.

În cadrul proiectului au fost organizate 30 de conferințe online și trei conferințe ordinare, unde au fost prezentate dărilor de seamă anuale.

În cristalele de iodură de tetratiotetracenă au fost obținute valori ale parametrului de calitate de la 0,15 până la 0,97. Valorile variază de la un cristal la altul, fiindcă tehnologia sintetizării încă trebuie perfecționată. Dar posibilitatea îmbunătățirii proprietăților termoelectrice a fost demonstrată. În cristalele de tetrathiotetracence-etracyanoquinodimethan rezultatele sunt mai modeste, dar încurajatoare.

În proiect au activat doi doctoranzi – Ionel Sanduleac și Silvia Andronic, care au publicat câteva articole în reviste științifice cu factor de impact [vezi 7-10], au participat cu rapoarte la diferite conferințe științifice internaționale în țară și peste hotare, au modelat chiar și valori $ZT \sim 4$. În baza rezultatelor obținute, I. Sanduleac a susținut teza de doctor, iar S. Andronic a înaintat teza spre susținere. Autorul acestui articol, profesorul universitar A. Casian, a fost invitat la Universitatea Julius-Maximilians, Wuerzburg, Germania, 2013; la Institutul de Fizică a Corpului Solid, Universitatea din Riga, Letonia, 2014; la Institutul de Chimie Organică al Academiei de Științe a Bulgariei, Sofia, 2015, unde a prezentat rapoarte vizând realizările în proiect ș. a. A prezentat rapoarte în cadrul Forumurilor XV și XVI Internaționale de Termoelectricitate, Tallinn, 2013 și Paris, 2015. A participat cu rapoarte orale la Conferințele Europene de Termoelectricitate, ECT – 2013, Olanda; ECT – 2014, Madrid. I. Sanduleac a participat la Conferința Internațională de Termoelectricitate, ICT & ECT – 2015, Dresda. Catedra menține relații de cooperare științifică cu colectivele din proiectele internaționale.

Recent, la Universitatea Regală din or. Belfast, Marea Britanie, a avut loc cel de-al XVII-lea Forum Internațional de Termoelectricitate organizat de Academia Internațională de Termoelectricitate. La Forum au fost prezentate rapoarte despre ultimele realizări în domeniul termoelectricității. De la Universitatea Tehnică a Moldovei la Forum a participat A. Casian, care a prezentat două rapoarte: unul despre starea actuală și noi posibilități de îmbunătățire a proprietăților termoelectrice ale materialelor organice cvasiunidimensionale și altul despre perspectiva creșterii eficienței termoelectrice a modului, construit din aceste materiale. A. Casian a fost menționat cu Premiul Onorific de Aur al Academiei Internaționale de Termoelectricitate, distincția fiind acordată pentru contribuții fundamentale în dezvoltarea termoelectricității. Suntem dispuși să realizăm și pe viitor noi cercetări științifice importante.

BIBLIOGRAFIE

1. Ioffe A. F. Semiconductor Thermo-elements and Thermoelectric Cooling. In: Infosearch Ltd, London, 1958.
2. Taroni P. J., Hoces I. et al. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions to Organic Polymers. In: Israel J. of Chem., 54, 534, 2014.
3. Kim G. H., Shao L., Zhang K., Pipe K. P. Engineered doping of organic semiconductors. In: Nat. Mater. 12, 719, 2013.
4. Zhang L., Goto T., Imae I., Sakurai Y., Harima Y. Thermoelectric properties of PEDOT films. In: J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 55(6), 524, 2017.
5. Casian A. In: TE Handbook, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, USA, 2006, Chap.36.
6. Casian A. Violation of the Wiedemann-Franz law in quasi-one-dimensional organic crystals. In: Phys. Rev. B 81, 155415, 2010.
7. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment. In: J. of Electronic Materials, 43, 3740, 2014.
8. Casian A., Pflaum J., Sanduleac I., Prospects of Low Dimensional Organic Materials for Thermoelectric Applications. In: J. of Thermoelectricity, 1, 16, 2015.
9. Andronic S., Casian A. Phonons near Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals of TTF-TCNQ. Advances in Materials Phys. and Chem., 6, 98, 2016.
10. Andronic S., Casian A. Peierls structural transition in quasi-one-dimensional organic crystals of TTT_2I_3 . Advances in Materials Phys. and Chem., 7, 212, 2017.



Vladimir Palamarciuc. *Darurile toamnei*, piesă din cvadriptic, 2004, hârtie, acuarelă, 60 × 70 cm