

Wyczerpujące się złoża naturalnych paliw, a co za tym idzie rosnące koszty energii, powodują baczniejsze skupienie uwagi na sposobach pozwalających na bardziej racjonalne wykorzystanie energii. Dużą część traconej energii to ciepło odpadowe powstające w różnych procesach. Na przykład, jeżeli popatrzymy się na bilans energetyczny samochodu z silnikiem spalinowym, prawie 30% energii jest oddawane do otoczenia poprzez gorące gazy wydechowe. Odzyskanie nawet części tego ciepła w globalnej skali pozwoli na gigantyczne oszczędności ekonomiczne, a co może być nawet istotniejsze, ograniczy ilość emitowanych do środowiska trujących nas zanieczyszczeń i wywołujących efekt cieplarniany. Jedną z technologii doskonale nadających się do odzyskiwania ciepła odpadowego są generatory termoelektryczne. Pozwalają one na bezpośrednie przekształcenie ciepła w energię elektryczną wykorzystując zjawiska termoelektryczne występujące w materiałach, przy czym nie posiadają żadnych części ruchomych i są praktycznie bezobsługowe. Zalety te doceniono stosując je jako źródło energii elektrycznej w trwających już ponad 30 lat misjach kosmicznych Voyagerów i wielu, wielu innych. Jeśli materiał termoelektryczny ogrzejemy z jednej strony, a z drugiej będziemy chłodzić, na jego końcach pojawi się różnica potencjału elektrycznego. Aby taka termoelektryczna bateria mogła działać efektywnie, materiał termoelektryczny musi dobrze przewodzić prąd elektryczny, musi wykazywać duży efekt termoelektryczny i słabo przewodzić ciepło. Wymagania te z punktu widzenia materiałowego stoją w sprzeczności. Kompromisem kombinacji tych właściwości są materiały półprzewodnikowe. Niestety, większość stosowanych masowo termoelektryków posiada umiarkowanie wysoki parametr efektywności termoelektrycznej  $ZT \approx 1$  co pozwala jedynie na uzyskanie sprawności generatorów wynoszącej około 5%, dlatego potrzeba nowych lepszych materiałów termoelektrycznych.

W ostatnich latach intensywnie badane są krystaliczne materiały półprzewodnikowe o ultra niskim przewodnictwie cieplnym. Jedną z bardziej obiecujących grup są superjonowe chalcogenki miedzi  $Cu_2X$  ( $X = S, Se, Te$ ) posiadające przewodnictwo cieplne rzędu  $0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , co przy odpowiednich modyfikacjach pozwala uzyskać maksymalną wartość  $ZT > 2$  dla materiałów o przewodnictwie typu  $p$ . Problemem jest brak również dobrych materiałów typu  $n$ , potrzebnych do stworzenia wysokosprawnego generatora, oraz duża ruchliwość jonów miedzi w strukturze, obniżająca trwałość i stabilność właściwości termoelektrycznych. Dlatego celem projektu jest optymalizacja właściwości termoelektrycznych nowych superjonowych materiałów termoelektrycznych na bazie  $Cu_2X$  ( $X = S, Se, Te$ ) na drodze doboru odpowiedniej metody syntezy oraz doboru optymalnej koncentracji nośników ładunku poprzez wprowadzenie do struktury  $Cu_2X$  wybranych domieszek, oraz modyfikacja struktury, poprzez domieszkowanie metalami przejściowymi otrzymanych materiałów celem ograniczenia ich degradacji związanej z migracją jonów miedzi.

W projekcie przewiduje się wykorzystanie trzech metod syntezy  $Cu_2X$  prowadzących do różnych rodzajów mikrostruktury materiału: syntezy poprzez bezpośrednią reakcję stechiometrycznej mieszaniny pierwiastków bez przetopienia produktu reakcji, poprzez stopienie i krystalizację ze stopu otrzymywanego związku, oraz poprzez reakcję odpowiednich prekursorów w warunkach hydrotermalnych prowadzącą do nanoproszków. Zsyntezowane proszki zagęszczane będą nowoczesną metodą spiekania wspomaganego prądem SPS i metodą HP. Otrzymane materiały będą gruntownie charakteryzowane pod względem składu chemicznego, fazowego oraz mikrostruktury przy użyciu zaawansowanych metod badawczych, ze szczególnym naciskiem na dyfrakcyjne badania strukturalne. W celu określenia ich właściwości termoelektrycznych wykonywane będą pomiary przewodnictwa cieplnego, przewodnictwa elektrycznego, siły termoelektrycznej, koncentracji i ruchliwości nośników ładunku elektrycznego na podstawie, których wyznaczany będzie parametr  $ZT$  w funkcji temperatury. Jednocześnie będzie określana trwałość termodynamiczna otrzymanych materiałów przy użyciu metod analizy termicznej rejestrujących zmiany masy i efekty cieplne towarzyszące podgrzewaniu próbek. Równolegle, w oparciu o uzyskane dane strukturalne na superkomputerach prowadzone będą obliczenia struktury elektronowej i tworzone będą modele struktury krystalicznej badanych materiałów. Pozwolą one na przewidywanie wpływu planowanych modyfikacji struktury na szereg właściwości materiałowych, w tym termoelektrycznych, jak również ułatwią zrozumienie i wyjaśnienie zmian obserwowanych eksperymentalnie. Komplementarne użycie technik doświadczalnych i teoretycznych zdecydowanie ułatwi prowadzenie badań i znacznie podniesie ich wartość naukową.

Przewiduje się, że rezultaty badań pozwolą na znaczną poprawę właściwości termoelektrycznych materiałów z grupy  $Cu_2X$  przy jednoczesnym zwiększeniu ich trwałości, co w przeliczeniu na sprawność generatora termoelektrycznego pozwoliło by na uzyskanie wartości przekraczającej 10%. Zdobyta wiedza przyczyni się do lepszego wyjaśnienia źródeł wyjątkowo niskiej przewodności cieplnej tych materiałów oraz wyznaczy nowe kierunki poszukiwań potencjalnie lepszych materiałów termoelektrycznych.