

Polymerkomposite für thermoelektrische Anwendungen

Brendan T. McGrail, Alp Sehirlioglu und Emily Pentzer*

Elektronenkonjugation · Grenzflächen · Komposite ·

Polymere · Thermoelektrischer Effekt

Dieser Kurzaufsatz berichtet über kürzlich veröffentlichte Polymerkomposite, die einen thermoelektrischen (TE) Effekt zeigen und demzufolge potenzielle Anwendungen als thermoelektrische Generatoren und Peltier-Kühler haben. Der wachsende Bedarf an Wärmemanagementsystemen und Energiequellen mit verringertem CO_2 -Ausstoß lässt die Entwicklung neuer TE-Materialien zu einer zentralen Herausforderung für Forscher unterschiedlichster Disziplinen werden, besonders in Anbetracht der Verknappung und Toxizität herkömmlicher anorganischer, auf Te und Pb basierender TE-Materialien. Neueste Veröffentlichungen zu Kompositen mit anorganischen und organischen Additiven in konjugierten und nichtleitenden Polymermatrizes sowie die zur vollständigen Charakterisierung ihrer TE-Eigenschaften erforderlichen Methoden werden behandelt.

1. Einführung

1.1. Thermoelektrische Materialien und Elemente

Die Handhabung und gegenseitige Umwandlung von Energie ist von größter Bedeutung, da auf der Erde eine zunehmende Industrialisierung zu verzeichnen ist und die Bevölkerung wächst. In der Tat arbeiten Forscher daran, verschiedene Energiequellen wie Sonnenlicht, Wind und Kernenergie in nutzbaren Strom umzuwandeln und diese Energie sicher und effizient zu speichern.^[1] Da derzeit über die Hälfte der erzeugten Wärme ungenutzt in die Atmosphäre entweicht und ein beträchtlicher Energieeinsatz erforderlich ist, um Anlagen und Gebäude zu kühlen, ist eines der attraktivsten Gebiete des Energiemanagements auf die Nutzung und Handhabung von Wärmeenergie (d.h. Wärme) gerichtet.^[2] Speziell gewinnen thermoelektrische (TE) Generatoren aus einer Wärmequelle Strom, während Peltier-Kühler nach Anlegen von Strom Wärme entziehen. Aufgrund ihrer relativ geringen Wirkungsgrade und hohen Kosten waren TE-Elemente bisher auf Nischenanwendungen beschränkt, wie Raumfahrttechnik und industrielle Kraftwerkstechnik.^[3]

[*] B. T. McGrail, Dr. E. Pentzer

Case Western Reserve University, Chemistry
10900 Euclid Ave, Cleveland, OH 44106 (USA)
E-Mail: ebp24@case.edu

Dr. A. Sehirlioglu
Case Western Reserve University, Materials Science and Engineering
10900 Euclid Ave, Cleveland, OH 44106 (USA)

Kontinuierliche Verbesserungen der thermoelektrischen Materialeigenschaften und der Apparateausführung werden ein effizientes Wärmemanagement unter unterschiedlichsten Betriebsbedingungen ermöglichen.

Die Grundeinheit eines TE-Elements besteht aus zwei paarweisen Schenkeln aus Materialien vom n- und p-Typ, die durch Elektroden verbunden sind (Abbildung 1A). Ein TE-Modul wird aus 10 bis mehreren 100 Paaren aufgebaut, die elektrisch in Reihe oder thermisch parallel geschaltet werden (Abbildung 1B).^[4,5] Wird eine Seite des Moduls einer Wärmequelle bzw. Wärmesenke ausgesetzt, entsteht innerhalb

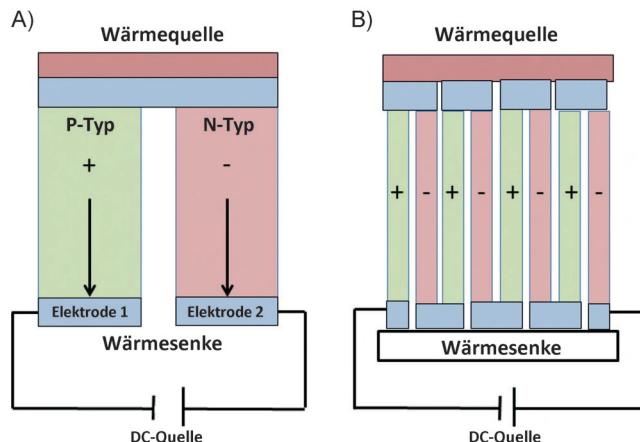


Abbildung 1. A) Grundeinheit eines thermoelektrischen Elements für die Peltier-Kühlung. B) Thermoelektrisches Modul mit mehreren elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschalteten Paaren.

des Elements eine Temperaturdifferenz, die zu einer Spannungsdifferenz führt, woraufhin die Ladungen vom heißen zum kalten Ende wandern (Seebeck-Effekt). Die Eigenschaften von TE-Materialien werden mit der dimensionslosen Gütezahl ZT quantifiziert [Gl. (1)], die sich zusammensetzt aus der elektrischen Leitfähigkeit (σ , Elektronen als Ladungsträger bei Materialien vom n-Typ, Löcher als Ladungsträger bei Materialien vom p-Typ), dem Seebeck-Koeffizienten (α , positiver Wert bei Materialien von p-Typ, negativer Wert bei Materialien vom n-Typ) und der Wärmeleitfähigkeit (κ).^[4] Der Seebeck-Koeffizient ist die pro Grad Temperaturdifferenz erzeugte elektrische Potenzialdifferenz ($\Delta V/\Delta T$). Unter den meisten Bedingungen sind σ , α und κ voneinander abhängig, wobei höhere σ -Werte zu niedrigeren α und höheren κ führen.^[4] Somit kann sich die Optimierung eines Faktors nachteilig auf einen anderen Faktor auswirken. ZT -Werte > 1 sind erforderlich, um einen Wirkungsgrad des Moduls von $> 10\%$ zu erreichen.^[6] Außerdem müssen modulspezifische Aspekte, wie die Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien und der Kontaktwiderstand zwischen Materialien und Elektroden, berücksichtigt und gelöst werden. Methoden zur Lösung solcher Optimierungsprobleme sind in der Literatur zu finden.^[7,8] Erfolgreich optimierte TE-Generatoren werden unter anderem bereits im Automobilbau, z.B. im BMW X6 und im Lincoln MKT, eingesetzt.^[9]

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

Bei industriellen Anwendungen von TE-Materialien, wie z.B. in der Wärmerückführung aus Verbrennungsmotoren und Kraftwerken, werden ΔT -Werte (Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Moduls) von 200–1000 K genutzt.^[3] Vielversprechende Materialien für diese Anwendungen sind metallische Legierungen wie PbSeTe/PbTe und $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, die sich durch eine hohe thermische Beständigkeit auszeichnen und einfach zu dotieren sind, um die elektronischen Eigenschaften gezielt abzustimmen und wahlweise Materialien vom n-Typ oder p-Typ zu erzeugen.^[10,11] Verschiedene Ansätze wurden beschrieben, um die ZT -Werte dieser Materialien zu verbessern, z.B. die Einführung von Präzipitaten und „Rattler“-Atomen, der Aufbau von Übergittern und die Herbeiführung einer thermodynamisch stabilen Phasentrennung (während der Materialerstarrung oder einer mechanochemischen Synthese, beim Heißpressen, Funkenplasmasintern oder Mikrowellensintern).^[12–15] Unter diesen Verarbeitungsbedingungen werden Grenzflächen (Korn- und Domänengrenzen) erzeugt, die Phononen streuen, sodass κ ohne Einbußen des σ -Wertes gesenkt und ZT gesteigert wird. Da die Verknappung und Toxizität der verwendeten Metalle problematisch sind, versucht man, die Te- und Pb-basierten Materialien durch Silicium- und Übergangsmetalloxide zu ersetzen.^[16–18]

Aus anorganischen Materialien aufgebaute Module sind gewöhnlich schwer und sperrig, zudem ist ihre Skalierbarkeit aufgrund hoher Materialkosten oder teurer Verarbeitungsverfahren (z.B. manuelle Montage) oftmals begrenzt. Deshalb ist es von großem Interesse, anorganische Werkstoffe



Brendan McGrail wurde in Pittsburgh, Pennsylvania, geboren. Er studierte Polymer Science and Engineering an der Case Western Reserve University (BSE 2009) und forschte anschließend bei W.L. Gore and Associates über Monomersynthese, Tribologie und Oberflächenanalytik. 2013 promovierte er in anorganischer Chemie bei Professor Peter Burns an der University of Notre Dame und kehrte im selben Jahr an die Case Western zurück, um bei Professor Emily Pentzer über Polymer-Nanokomposite für elektronische Anwendungen zu forschen.



Alp Sehirlioglu wurde in Ankara geboren. Er studierte Metallurgical and Materials Engineering an der Middle East Technical University (BS 1997) und Ceramic Engineering an der Alfred University (MS 2000). Nach seiner Promotion in Materials Science and Engineering an der University of Illinois, Urbana-Champaign, wechselte er 2014 an die Fakultät des Department of Materials Science and Engineering der Case Western Reserve University. Sein Forschungsinteresse gilt piezo- und thermoelektrischen Materialien.



Emily Pentzer stammt aus Bedford, Indiana. Sie studierte Chemie an der Butler University (BS 2005) und promovierte 2010 bei Professor Sonbinh T. Nguyen an der Northwestern University. Danach forschte sie bei Professor Todd Emrick am Polymer Science and Engineering Department der University of Massachusetts Amherst über die Synthese und Integration elektronisch aktiver Materialien für die organische Photovoltaik. 2013 wechselte sie an die Fakultät des Department of Chemistry der Case Western Reserve University, wo sie über organische Elektronik forscht.

durch organische Materialien (bestehend aus den häufigen Elementen C, N, S und H) zu ersetzen, zumal verbesserte Syntheseverfahren und Verarbeitungsbedingungen für solche Materialien bereits zur Verfügung stehen.^[19–21] Organische Polymere weisen gute mechanische Eigenschaften auf und können mithilfe skalierbarer Techniken, wie Rolle-zu-Rolle- und Tintenstrahldruck, zur Herstellung von kostengünstigen tragbaren Modulen von geringem Gewicht verwendet werden.^[22] Während die meisten Polymere nichtleitend sind, sind konjugierte Polymere wegen der Ladungsdelokalisierung über das Polymergerüst leitfähig und weisen, wie anorganische Materialien, eine Korrelation zwischen σ und α auf. Allerdings neigen sie dazu, äußerst geringe Wärmeleitfähigkeiten ($0.1\text{--}1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Elektronenbeweglichkeiten über einen großen Wertebereich (10^{-8} bis 10^4 Scm^{-1}) und absolute Werte des Seebeck-Koeffizienten von $10\text{--}10^3 \mu\text{VK}^{-1}$ aufzuweisen.^[5,23] Deshalb wird κ manchmal außer Acht gelassen, und es wird ein Leistungsfaktor (power factor) $\text{PF} = \sigma \alpha^2$ angegeben. Dadurch ergeben sich für organische Materialien Werte, die irreführenderweise klein im Vergleich zu anorganischen Materialien sind. Obwohl konkrete Struktur-Eigen-

schafts-Beziehungen noch zu ermitteln sind,^[24] kann σ durch starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den konjugierten Polymerketten im festen Zustand (Kristallisation) gesteigert werden, wodurch außerdem Grenzflächen entstehen können, die ebenfalls κ erniedrigen (durch Phononenstreuung).^[25] Es ist zu erwarten, dass künftige TE-Elemente auf Polymerbasis Betriebstemperaturen unterhalb etwa 250 °C aufweisen,^[26] da Polymere oberhalb etwa 300 °C schmelzen und sich zersetzen,^[27] und weitverbreitete Anwendung in leichten, tragbaren Funktionseinheiten finden werden.

1.2. Organische Polymere als thermoelektrische Materialien

Die TE-Eigenschaften einer Reihe konjugierter Polymere, darunter Polyacetylen (PA),^[28] Polyanilin (PANI),^[29,30] Polypyrrol (PPy),^[31] Polycarbazole,^[32,33] Polythiophene^[34] und Polyphenylenvinylene(PPV)-Derivate,^[35] sind untersucht worden (Tabelle 1). Bisher konzentrierten sich die meisten Arbeiten auf Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT),^[36–40] obwohl Koordinationspolymere einige der höchsten PF-Werte aufwiesen.^[41] Ein Weg zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit in konjugierten Polymeren ist die elektrochemische oder chemische Dotierung, um zusätzliche Ladungsträger wie Polarone und Bipolarone einzubringen, die den Ladungstransfer entlang der Polymerketten durch „Hopping“ zu begünstigen. Dotierung kann jedoch auch dazu führen, dass das Fermi-Niveau energetisch näher an das Leitfähigkeitsband rückt, wodurch α herabgesetzt wird. Zudem sind Materialien vom n- oder p-Typ zugänglich, je nach Art des Dotanten. Wir verweisen an dieser Stelle auf neuere Übersichtsartikel, die optimierte TE-Eigenschaften konju-

gierter Polymere behandeln.^[42] Die Optimierung der PF-Werte für dotierte konjugierte Polymere erfolgt in der Regel empirisch;^[43] Tabelle 1 enthält die jeweils höchsten ermittelten Werte. Weitere Übersichtsartikel über TE-Materialien auf Polymerbasis und deren Optimierung fokussieren auf die zugrundeliegende Physik (Ladungsträgerbeweglichkeiten, die gegenseitige Abhängigkeit von TE-Parametern und elektronische Aspekte),^[4,26] organischen TE-Materialien^[6,42] und präparative Aspekten von Kompositen.^[5]

Dieser Kurzaufsatz fasst neuere Arbeiten über Polymerkomposite für TE-Anwendungen zusammen und diskutiert die Methoden zu deren Charakterisierung als ein Weg zur Ermittlung und Optimierung aussichtsreicher Materialien. Wir erörtern Polymerblends und leitfähige Polymermatrices mit anorganischen TE-Materialien wie Metallchalkogeniden, Edelmetallen und Kohlenstoff-Nanostrukturen. Des Weiteren werden nichtleitende Polymermatrices für Nanopartikel diskutiert, sowie schließlich Methoden zur Charakterisierung von σ , κ und α , insbesondere im Hinblick auf organische Polymerkomposite.

2. Thermoelektrische Eigenschaften von Polymermischungen und Polymerkompositen

Eines der einfachsten und kostengünstigsten Verfahren zur Modifizierung von Polymereigenschaften ist der Zusatz von Additiven in Form von kleinen Molekülen, anderen Polymeren oder Nanopartikeln. Viele kleine Moleküle und einfache anorganische Salze sind in Polymermatrices löslich.^[43,44] Solche Komposite wurden in elektronischen Anwendungen umfassend untersucht, z.B. in organischen Solarzellen und Feldeffekttransistoren.^[45,46] Ihre Herstellung

Tabelle 1: Höchste bisher veröffentlichte Leistungsfaktoren für dotierte konjugierte Polymere.

Material	Struktur	Dotierstoff	σ [S cm ⁻¹]	α [μ V K ⁻¹]	PF [W m ⁻¹ K ⁻²]	Lit.
PA		I ₂	44 250	14	2.7×10^{-4}	[28]
PANI		CSA ⁻	160	5	4×10^{-7}	[30]
PPy		PF ₆ ⁻	340	10.5	2×10^{-6}	[31]
Polycarbazole		FeCl ₃	160	34	1.9×10^{-5}	[33]
PPV-Derivate		I ₂	349	47	7.8×10^{-5}	[35]
PEDOT:PSS		DMSO/EG	890	74	4.7×10^{-4}	[36]

Abkürzungen: PA = Polyacetylen, PANI = Polyanilin, PPy = Polypyrrol, PPV = Polyphenylenvinylene, PEDOT = Poly(3,4-ethylendioxythiophen), PSS = Polystyrolsulfonat, CSA = Camphersulfonat, DMSO = Dimethylsulfoxid, EG = Ethylenglykol.

erfolgt durch Polymerisation des Monomers in Gegenwart von Nanopartikeln, durch In-situ-Reduktion anorganischer Salze zu (Nano)partikeln in Gegenwart eines Polymers oder durch Mischen von gelösten Polymeren und Nanopartikeln. Gewöhnlich führt eine homogene und gleichmäßige Verteilung von Nanopartikeln in der Polymermatrix zu optimierten Eigenschaften.^[47] Ligandenaustausch oder kovalente Modifizierung der Nanopartikel kann genutzt werden, um die Mischbarkeit der beiden Komponenten sicherzustellen und Polymer-Partikel-Wechselwirkungen zu optimieren.^[48] Zwischen den verschiedenen Phasen des Kompositos (Polymer/Nanopartikel oder kristalline/amorphe Polymerphasen) treten Grenzflächen auf, an denen Phononen gestreut werden, was eine geringe Wärmeleitfähigkeit sicherstellt.^[49–51]

Für TE-Anwendungen können Polymere nichtleitend (Polystyrol, PS) oder leitend (Polyanilin, PANI) sein, und die Nanopartikel-Additive sind entweder anorganisch (z. B. Bi_2Te_3) oder organisch (z. B. C_{60} -Fullerenen). Die einzige Bedingung ist, dass die leitenden Domänen die aktive Region des Materials durchkontaktieren.^[52] Partikel unterschiedlicher Größen und Aspektverhältnisse (Kugeln, Stäbchen, Plättchen) können verwendet werden, und die Partikeloberfläche kann die Organisation der Polymere (Kristallisation) erleichtern und somit den σ -Wert verbessern. Wenn beide TE-Komponenten vom p- oder n-Typ sind, wirken sie synergistisch und verbessern ZT . Sind sie vom entgegengesetzten Typ, kann die Polymermischung je nach Mengenverhältnis der Materialien entweder vom p- oder n-Typ sein. Wichtig ist außerdem, dass die Fermi-Niveaus der beiden leitfähigen Materialien aufeinander abgestimmt sind, um die Energiebarriere für die zwischen den beiden Phasen wandernden Ladungsträger zu erniedrigen. Damit kann die Optimierung von ZT durch eine geeignete Auswahl der Materialien, der Größe und Form der Partikel und der Polymer-Partikel-Wechselwirkungen gelingen. Tabelle 2 enthält eine Auflistung

Tabelle 2: Gebräuchliche Halbleitermaterialien für TE-Anwendungen und ihr Ladungsträgertyp.

p-Typ	n-Typ
PEDOT, dotiert	PEDOT
Bi_2Te_3 ^[a]	Bi_2Te_3 ^[a]
MoS_2 (Bulk)	MoS_2 (Einzelschicht)
Polypyrrol (PPy)	Perylen
Graphen ^[b]	Graphen ^[b]
Graphenoxid	Tellur
Polythiophen	C_{60}
Polyanilin (PANI)	SWCNT und MWCNT

[a] Bei Bi_2Te_3 hängt der Ladungsträgertyp von der genauen Atomstöchiometrie ab. [b] Beim Graphen hängt der Ladungsträgertyp vom Herstellungs- und Dotierungsverfahren ab.

gängiger in Polymerkompositen verwendeter Materialien vom p- oder n-Typ. Die TE-Eigenschaften der hier erörterten Komposite sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

2.1. Polymerblends mit anderen Polymeren und kleinen Molekülen

Eine Methode zur Optimierung der ZT -Werte konjugierter Polymere ist die Einführung von Polymer-Polymer-Mischungen. Ein sehr erfolgreiches Beispiel ist eine physikalische Mischung aus Poly(3,4-ethylendioxythiophen) und Polystyrolsulfonat (Tabelle 1, PEDOT:PSS). Wässrige PEDOT:PSS-Suspensionen sind in unterschiedlichen Qualitäten im Handel erhältlich und finden weitverbreitete Anwendung in der Photovoltaik und in Leuchtdioden.^[53] In der hochleitenden Form ist PEDOT oxidiert (d. h. dotiert), während PSS für den Ladungsausgleich sorgt. Lösungsmittel/Additive mit hohen Siedepunkten wurden eingesetzt, um überschüssiges PSS selektiv zu entfernen und PEDOT zur Kristallisation zu bringen. Den höchsten ZT -Wert (0.42) für ein organisches System vom p-Typ erreichten Pipe und Mitarbeiter durch Zusatz von 5 Vol.-% Dimethylsulfoxid (DMSO) zur PEDOT:PSS-Lösung, Tempern der Folie und Eintauchen der Folie in Ethylenglykol (EG).^[36] Heeger und Mitarbeiter mischten ein leitendes Polymer, PANI, mit nichtleitendem PS oder Polymethylmethacrylat^[54,55] und erhielten selbst bei geringer Konzentration (< 1 Vol.-% PANI) in der nichtleitenden Matrix perkolierte PANI-Nanodrähte. Allerdings waren sowohl α ($8.0 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 300 K) als auch σ (ca. 10^{-3}) relativ gering, und es resultierte ein PF von $6.4 \times 10^{-6} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$.

Katz und Mitarbeiter dotierten Mischungen von P3HT und Poly(3-hexylthiophen) (P3HTT) mit dem kleinen Molekül Tetrafluortetracyanochinodimethan (TFTCNQ, 1.2 Gew.-%).^[56] Das LUMO war durch die P3HTT-Komponente festgelegt, während das tiefliegende HOMO von TFTCNQ (-8.34 eV) das Fermi-Niveau aufstrebte, im Einklang mit früheren theoretischen Arbeiten zur Erhöhung von α .^[57] Zwar blieben die Werte für PF und σ klein (ca. $10^{-9} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ bzw. 10^{-4} Scm^{-1}), doch α war im Vergleich zu P3HT erhöht ($450 \mu\text{VK}^{-1}$ gegenüber $10 \mu\text{VK}^{-1}$), was die Folgerung zulässt, dass σ und α entkoppelt werden können und die Verbesserung einer Größe nicht zu Lasten der anderen Größe gehen muss. Am bemerkenswertesten unter den Mischungen von Polymeren und kleinen Molekülen war das von Chabinyc und Mitarbeitern untersuchte n-Typ-Polymer Poly[N,N' -Bis(2-octyldodecyl)-1,4,5,8-naphthalindicarboximid-2,6-diyl]-alt-5,5'-(2,2'-bithiophen)] (P(NDIOD-T2)), das mit Dihydrobenzimidazol-Derivaten (jeweils 9 Gew.-%) dotiert war (Abbildung 2 A–C). Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurde eine Phasentrennung des Polymers und des kleinen Moleküls beobachtet, und es bildeten sich kleine Inseln auf der Schichtoberfläche (weiße Bereiche in Abbildung 2 E und 2 F).^[58] Diese Komposite zeigten beim n-Typ hohe Seebeck-Koeffizienten ($-850 \pm 90 \mu\text{VK}^{-1}$), aber relativ geringe Werte für σ (0.004–0.008 Scm⁻¹).

2.2. Polymerkomposite mit Halbleiter-Nanomaterialien

Einige der vielversprechendsten Polymerkomposite für TE-Anwendungen enthalten anorganische Partikel als Additive, die für sich genommen günstige TE-Eigenschaften aufweisen, speziell Tellur (Te), Bismuttellurid (Bi_2Te_3) und

Tabelle 3: Optimierte thermoelektrische Leistung von Polymerkompositen.

Matrix	Füllstoff	Füllstoff-Form	Konzentration [Gew.-%]	σ [S cm ⁻¹]	κ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	α [μ V K ⁻¹]	PF [W m ⁻¹ K ⁻²]	ZT	Lit.
Leitfähige Polymere mit Polymeren und kleinen Molekülen als Additiven									
PS	PANI-HCl	Mischung	0.2	0.046	–	8	6.4×10^{-6}	–	[54]
PMMA	PANI-CSA	Mischung	0.091	10^{-3}	–	8	–	–	[55]
P3HT/P3HTT	TFTCNQ	Mischung	1.2	2×10^{-4}	–	450	1.2×10^{-9}	1.4×10^{-5}	[56]
P(NDIOD)-T2	Dihydrobenzimidazol	Mischung	9	0.004	–	–850	–	–	[58]
Leitfähige Polymermatrices mit Partikeladditiven									
PEDOT:PSS	PbTe	sphärisch	30	0.003	–	2500	1.45×10^{-6}	–	[59]
PEDOT:PSS	Te	Nanodraht	–	19	0.22	163	7×10^{-5}	0.1	[61]
PANI-HCl	Bi ₂ Te ₃	Nanodraht	30	11.6	0.11	40	2.0×10^{-4}	0.004	[63]
PEDOT:PSS	Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	Plättchen	4.1	1295	–	16	3.2×10^{-5}	–	[64]
PANI-HCl	MoS ₂	Plättchen	85	0.8	–	8	–	–	[70]
PPy	MoS ₂	Plättchen	85	0.8	–	82	–	–	[71]
P3OT	Ag	sphärisch	6	–	–	1283	–	–	[74]
PEDOT:PSS	Au	sphärisch	0.01	241	–	27	1.8×10^{-5}	0.016	[75]
PEDOT:PSS	SWCNT	Nanoröhre	35	400	–	23	2.4×10^{-5}	0.02	[79]
PEDOT:PSS	SWCNT	Nanoröhre	85	4000	–	16	1.02×10^{-4}	0.03	[80]
PANI-MeSO ₃ H	SWCNT	Nanoröhre	6.6	530	–	33	0.6×10^{-6}	–	[49]
PANI-HCl	MWCNT	Nanoröhre	1	14	0.27	80	–	0.01	[82]
PANI-HCl	Graphen	Plättchen	50	123	–	34	1.4×10^{-5}	–	[83]
PANI-HCl	Graphenoxid	Plättchen	10	7.5	0.41	28	6.01×10^{-7}	4.86×10^{-4}	[85]
Nichtleitende Polymermatrices mit Partikeladditiven									
PEO	MoS ₂	Plättchen	72 [Mol-%]	0.1	–	1.5	–	–	[72]
PVAc	SWCNT	Nanoröhre	20	48	0.34	40	–	0.006	[84]
PVAc/meso-Tetra-(4-carboxyphenyl)-porphin	MWCNT	Nanoröhre	12	71.1	–	78	10^{-6}	–	[88]
PVAc/Natriumdesoxycholat	MWCNT	Nanoröhre	12	1.28	–	71	10^{-6}	–	[88]
PEI/Natriumdodecylbenzolsulfonat	CNT	Nanoröhre	20	8.4	–	100	8.4×10^{-6}	–	[89]
PVDF	mehrlagiges Graphen	Plättchen	80	170	–	17	5.2×10^{-7}	–	[91]

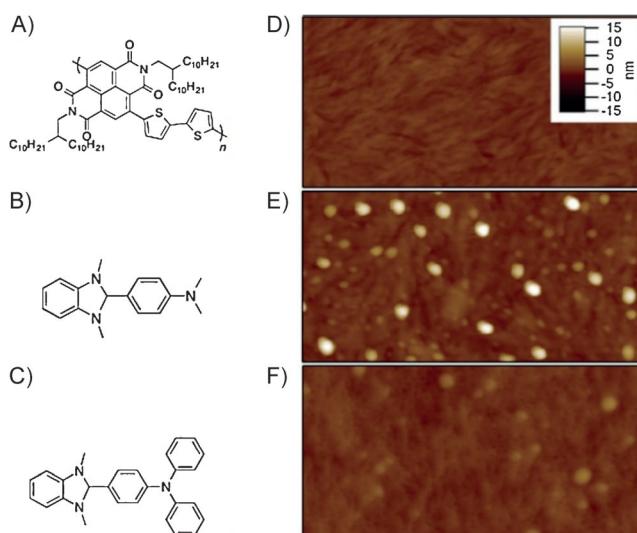


Abbildung 2. Chemische Strukturen A) des Polymers P(NDIOD-T2) und B,C) der Dotierstoffe N-DMBI (B) und N-DPBI (C). D–F) AFM-Aufnahmen von reinem P(NDIOD-T2) (D), P(NDIOD-T2) dotiert mit 9 Mol-% N-DMBI (E) und P(NDIOD-T2) dotiert mit 9 Mol-% N-DPBI (F). Auf der Oberfläche der dotierten Schichten bilden sich Aggregate. Die Bildgrößen sind 500 nm (vertikal) auf 1 μ m (horizontal). Abdruck aus Lit. [58].

Bleitetellurid (PbTe). Mit DMSO behandelte Kompositfilme aus PEDOT:PSS und sphärischen PbTe-Nanopartikeln führten zu kristallinen PEDOT-Nanodrähten mit eingelagerten Nanopartikeln.^[59] Bei mittleren PbTe-Konzentrationen (21–43 Gew.-%) wurde zwar kein Perkolationsnetzwerk der Nanopartikel ausgebildet, doch der Wert für α überstieg den von reinem Bi₂Te₃ (2500 μ V K⁻¹ gegenüber 220 μ V K⁻¹),^{[60] und σ erhöhte sich ebenfalls, sodass ein optimierter PF-Wert von 1.45 μ W m⁻¹ K⁻² bei 30 Gew.-% PbTe erreicht wurde. Von Bedeutung ist, dass PEDOT und PbTe entgegengesetzte Ladungsträger haben und eine bessere Abstimmung der Materialeigenschaften die TE-Eigenschaften weiter verbessern könnte.}

In einer anderen Studie wurde Natriumtellurit in Gegenwart von PEDOT:PSS oder PEDOT:Tos (Tos = Tosylat) unter Bildung von Te-Nanodrähten (4–84 nm) reduziert, die vollständig mit der Polymermatrix benetzt und gut dispergiert in dieser waren.^[61] An der Grenzfläche zu den Te-Nanodrähten war PEDOT hochgeordnet, und σ erhöhte sich im Vergleich zu reinem PEDOT:PSS, während κ niedrig blieb, wodurch sich ZT-Werte bis zu 0.1 ergaben – dies ist deutlich mehr als nach dem einfachen Mean-Field-Modell zu erwarten wäre.^[62] In ähnlicher Weise führte die Elektropolymerisation

von Anilin in einer Suspension von Bi_2Te_3 -Nanodrähten (40 × 900 nm) zu geordneten PANI-Ketten an den Nanodrähten.^[63] Im Verhältnis zum reinen Polymer wurden eine Rotverschiebung der Polaronenabsorption sowie eine Verdoppelung des Wertes für σ und des ZT -Wertes (11.6 Scm^{-1} bzw. 0.004 gegenüber 7.8 Scm^{-1} bzw. 0.002) beobachtet. Lin und Mitarbeiter zeigten, dass in Gegenwart von PEDOT:PSS hergestellte $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -Plättchen (300–500 nm Durchmesser und 20 nm Höhe) bei vergleichbaren Partikelkonzentrationen (4.1 Gew.-%) eine bessere Partikelverteilung sowie höhere PF und α im Vergleich zu in Lösung gemischten Kompositen aufwiesen.^[64] Allerdings zeigten Messungen des Hall-Effekts einen schlechten Ladungsträgertransfer über die Grenzflächen, was die Leistung limitierte. Wohl überraschend ist, dass eine Doppelschicht aus Bi_2Te_3 -Partikeln (unregelmäßig geformt, 0.5–3 μm) und PEDOT:PSS höhere α und PF zeigte als die gut dispergierten Mischungen, allerdings sind die Gründe für dieses Verhalten unklar.^[65]

Ein relativ neues Exfoliationsverfahren zur Herstellung von zweidimensionalen anorganischen Materialien in der Flüssigphase^[66] hat zu einem gesteigerten Interesse an Übergangsmetallsulfiden und -seleniden geführt. Von besonderer Bedeutung sind MoS_2 -Nanoschichten, die einen inhärenten photothermoelektrischen Effekt zeigen.^[67,68] Es wurden PEDOT/ MoS_2 -Nanokomposite hergestellt, allerdings ohne die TE-Eigenschaften dieses Systems zu untersuchen.^[69] Kanatzidis und Mitarbeiter stellten Polymer/ MoS_2 -Interkalationskomposite^[70,71] mit alternierenden Plättchen- und Polymer-schichten her, deren Struktur mittels Pulver-Röntgenbeugung bestätigt wurde. Weitere Komposite wurden durch In-situ-Polymerisation von Anilin oder Pyrrol unter Bildung von niedermolekularem Polymer (das Polymerwachstum wird durch die Plättchen gehemmt) oder durch Mischen von nichtleitendem Polyethylen und Polyethylenoxid (PE und PEO) mit MoS_2 hergestellt.^[72,73] All diese Komposite zeigten bei Raumtemperatur große σ (0.1–0.8 Scm^{-1}) und relativ kleine α (1.5–8 μVK^{-1}), was darauf hinweist, dass der Ladungstransport nicht durch das Polymer, sondern durch die Plättchen bestimmt wird. Es wurden keine systematischen Untersuchungen durchgeführt, um die Polymer- MoS_2 -Wechselwirkungen zur Erzielung einer besseren TE-Leistung abzustimmen, und neuere Studien an einzelnen Plättchen legen nahe, dass weitere Forschungen auf diesem Gebiet hilfreich sein werden.^[67,68]

2.3. Polymerkomposite mit Edelmetall-Nanomaterialien (Au, Ag)

Um ungiftige Materialien für TE-Anwendungen nutzen zu können, wurden Polymerkomposite mit Edelmetall-Nanopartikeln erforscht, allerdings muss die Leistung dieser Materialien noch verbessert werden. Ag-Nanopartikel, die durch Reduktion von AgClO_4 in Gegenwart von Poly(3-octylthiophen) (P3OT) hergestellt wurden, führten zu Kompositen mit großen α - (bis zu 1283 μVK^{-1}) und erhöhten σ -Werten im Vergleich zu P3OT (bei 5 Gew.-% Ag).^[74] Untersuchungen mit Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS) zeigten eine bessere Organisation von P3OT an der Partikel-grenzfläche unterhalb der Perkolationsschwelle (ca. 3 Gew.-

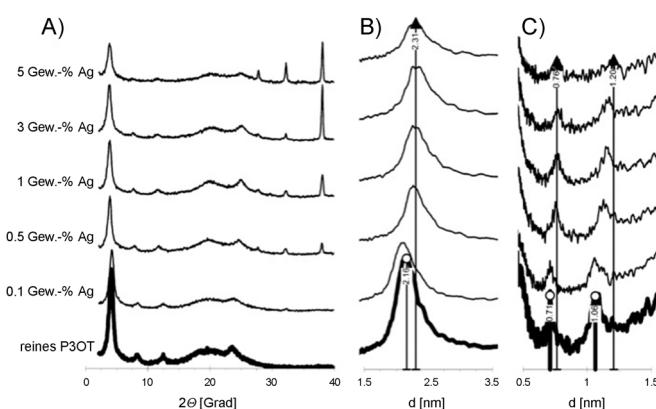


Abbildung 3. A) Vollständige WAXS-Muster von P3OT/Ag-Nanopartikel-Kompositen bei unterschiedlichen Ag-Konzentrationen (0, 0.1, 0.5, 1, 3 und 5 Gew.-%). B,C) Ausschnitte der WAXS-Muster dieser Komposite, aufgetragen gegen den berechneten Abstand d . Die Schwerpunkte der Peaklagen bei der höchsten Silberkonzentration (oben) und beim undotierten Polymer (unten) sind markiert. Abdruck aus Lit. [74].

%) sowie eine gestörte Polymerkristallisation bei höheren Konzentrationen (Abbildung 3). Durch In-situ-Polymerisation wurden PEDOT:PSS/AuNP-Komposite hergestellt, die bei äußerst geringen AuNP-Konzentrationen (10^{-3} Gew.-%) zu geringen Steigerungen von PF und σ sowie einer Steigerung von ZT um etwa 60 % führen.^[75] AuNPs mit Dodecan-thiol-Liganden ergaben bessere Eigenschaften als solche mit Terthiophenthiol- oder Poly(*N*-vinylpyrrolidon)-Liganden^[75] – eine überraschende Beobachtung, da eigentlich der nicht-leitende und hydrophobe Charakter der Alkylliganden die Mischbarkeit mit dem wasserlöslichen PEDOT:PSS verringern sollte. Weitere Studien sind nötig, um zu verstehen, wie die Art des Liganden die Polymer-Partikel-Wechselwirkungen und die Beziehung zwischen α , σ und κ beeinflusst.

2.4. Polymerkomposite mit Kohlenstoff-Nanomaterialien

Über die letzten drei Jahrzehnte haben Kohlenstoff-Nanomaterialien und ihre Polymerkomposite wegen ihrer her-vorragenden thermischen und elektrischen Leitfähigkeit, mechanischen Festigkeit und geringen Dichte viel Aufmerksamkeit erhalten.^[76] Konjugierte Netzwerke aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome sind als kugelförmige (Fullerene), röhrenförmige (Kohlenstoff-Nanoröhren, CNTs) und planare (Graphen) Geometrien zu finden. Je nach der konkreten C-C-Verknüpfung besitzen sie Halbleiter- oder metallische Eigen-schaften.^[77] Durch Modifizierung von Kohlenstoff-Nano-materialien mit grenzflächenaktiven Stoffen, Polymeren oder kleinen Molekülen lassen sich starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen überwinden, was ein Aggregieren verhindert und eine Dispergierbarkeit in Polymermatrices ermöglicht. Für TE-Anwendungen wurden Polymerkomposite mit CNTs am häufigsten untersucht, obwohl die hohen Kosten und relativ begrenzte Skalierbarkeit der reinen CNTs einschränkend sein können. Ein weiteres Problem, das es zu überwinden gilt, ist bei metallischen Materialien die hohe Wärmeleitfähigkeit und der ambipolare Transport, die der TE-Leistung Obergrenzen setzen können.

2.4.1. Komposite aus leitfähigen Polymeren und CNTs

In den meisten Fällen von Kohlenstoff-Nanopartikel-Kompositen für TE-Anwendungen werden ein- oder mehrwandige CNTs (SWCNTs bzw. MWCNTs) genutzt, die gewöhnlich Halbleiter vom p-Typ sind, obwohl auch SWCNTs vom n-Typ und p-Typ zur Herstellung von Funktionseinheiten verwendet wurden.^[78] Aus Pickering-Emulsionen von SWCNT-stabilisiertem PEDOT:PSS gebildete Komposite zeigten im Verhältnis zum reinen Polymer verbesserte TE-Eigenschaften, wahrscheinlich aufgrund der Elektronenübergänge zwischen Polymermatrix und CNT. Das Verfahren der Filmbildung beeinflusste in hohem Maße die Kompositeigenschaften: Monolithische Proben, die durch Trocknung bei Raumtemperatur über 24 h in einem Vakuumexsikkator hergestellt wurden, zeigten deutlich geringere ZT -Werte als Proben, die 6 h auf 80 °C erwärmt und anschließend 24 h in einem Vakuumexsikkator getrocknet wurden (0.004 bzw. 0.02).^[79] Eine andere Studie zu ähnlichen Kompositen zeigte eine geringe Streuung der auf der SWCNT-Konzentration (0–85 Gew.-%) basierenden Werte für PF,^[80] wobei die Steigerungen in σ hauptsächlich durch verringerte α kompensiert wurden (Abbildung 4). Wärmebehandlung ist ein praktikabler Ansatz, um die TE-Eigenschaften durch verstärkte Polymerkristallisation und Netzwerkbildung weiter zu verbessern.^[81]

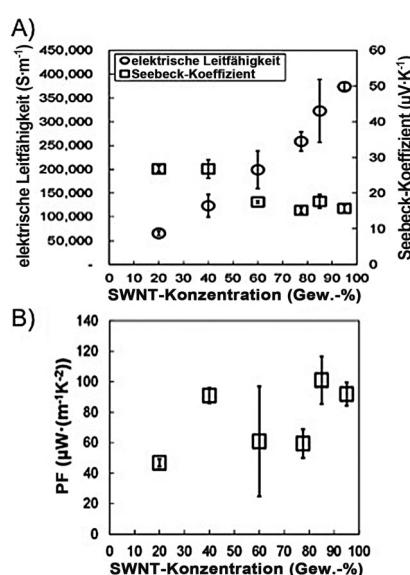


Abbildung 4. A) Elektrische Leitfähigkeit (linke Achse) und Seebeck-Koeffizient (rechte Achse) sowie B) Leistungsfaktor als Funktion der SWCNT-Konzentration in PEDOT:PSS-Kompositen. Abdruck aus Lit. [80].

PANI-Methansulfonsäure/SWCNT- oder PANI-Methansulfonsäure/MWCNT-Komposite zeigten starke Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, wobei PANI die CNTs unter Bildung eines kontinuierlichen Fasernetzwerks umhüllte. Bei 6.6 Gew.-% SWCNT betrug α 33 $\mu\text{V K}^{-1}$, und Versuche zur Verbesserung der Polymer-Partikel-Wechselwirkungen durch Oxidation von CNTs führten dazu, dass sich der Wert für

α auf 12 $\mu\text{V K}^{-1}$ verringerte.^[49] Wang und Mitarbeiter verwendeten zur Herstellung von PANI-HCl/MWCNT-Kompositen anstelle von Salzsäure (HCl) Methansulfonsäure und stellten fest, dass bei geringen CNT-Konzentrationen (< 1 Gew.-%) optimale Werte von α (80 $\mu\text{V K}^{-1}$) und ZT (0.01) erreicht wurde.^[82] Demnach beeinflussen die Art des Nanofüllstoffs und des Dotanten/Gegenions für PANI die TE-Eigenschaften von Kompositen.

2.4.2. Nanokomposite aus leitfähigen Polymeren und Graphen

Graphen, eine mit einer aufgerollten CNT vergleichbare planare Schicht mit der Dicke eines Kohlenstoffatoms, hat bisher wenig Beachtung als Additiv für TE-Polymeren gefunden. Durch Zermahlen und Kaltformpressen von PANI-HCl mit Graphen, das durch chemische Dampfabscheidung erzeugt wurde, wurden bei einer Konzentration von 50 Gew.-% Komposite mit $\alpha = 34 \mu\text{V K}^{-1}$ und $PF = 1.4 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ erhalten.^[83] Ähnliche Werte wurden für Polyvinylacetat (PVAc)/SWCNT-Komposite erzielt (Abbildung 5),^[84] wobei die TE-Eigenschaften nur optimiert werden, wenn die Kohlenstoff-Nanomaterialien Cluster bilden bzw. in der PANI-Matrix perkolieren, was darauf hindeutet, dass der Ladungstransport nicht durch das Polymer, sondern die Partikel bestimmt wird.

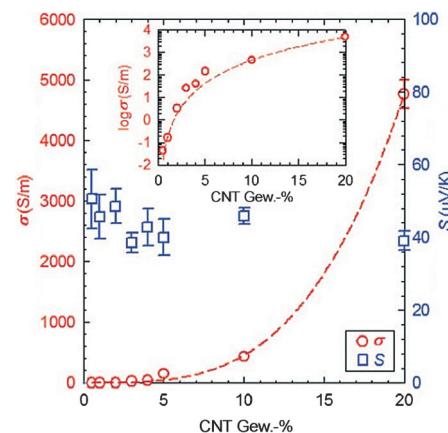


Abbildung 5. Elektrische Leitfähigkeit (linke Achse) und Seebeck-Koeffizient (rechte Achse) als Funktion der SWCNT-Konzentration in Polyvinylacetat (PVAc). Der Einschub verweist auf eine Perkolationsschwelle von etwa 5 Gew.-% SWCNT. Abdruck aus Lit. [84].

Um die Plättchenaggregation aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu vermeiden, wurde Graphit zu Graphenoxid (GO) chemisch oxidiert. Das GO-Material bildete gefaltete (d.h. dispergierbare) Schichten, die durchgehend sp^2 - und sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome und Sauerstoff-Funktionalitäten (Epoxide und Alkohole) enthielten. Obwohl GO eine viel geringere Leitfähigkeit als Graphen hat, kann es funktionalisiert und in vielen Polymeren dispergiert sowie chemisch oder thermisch reduziert werden, um die Leitfähigkeit wiederherzustellen. Die Polymerisation von Anilin in Gegenwart von GO führte zu PANI/GO-Kompositen mit starken Polymer-Plättchen-Wechselwirkungen und zur Ausrichtung des Polymers an der Grenzfläche.

che, wie mittels XPS und FTIR-Spektroskopie nachgewiesen wurde.^[85] Das Komposit wies einen σ -Wert von 7.5 Scm^{-1} auf, ZT betrug jedoch nur 4.86×10^{-4} .

2.5. Komposite aus nichtleitenden Polymeren und Nanopartikeln

Neben konjugierten Polymeren, die sich selbst als TE-Materialien verhalten, können auch nichtleitende Polymere als flexible und robuste Matrix für Nanopartikel mit TE-Eigenschaften dienen. Anders als die stabförmigen, konjugierten Polymere lassen sich knäuelförmige, nichtleitende Polymere mit gesättigten (d.h. elektronisch inaktiven) Gerüsten mithilfe bekannter Verfahren wie Elektrospinnen und Extrusion verarbeiten. Darüber hinaus sind Polyethylen, Polypropylen, Nafion und Polyvinylidenfluorid (PVDF) in großtechnischem Maßstab zugänglich und können attraktive Eigenschaften wie z.B. Ansprechverhalten auf externe Reize aufweisen.^[86,87] Idealerweise sollten die Komposite dieser Polymere mit TE-Nanopartikeln die geringe Wärmeleitfähigkeit der Matrix behalten, und σ und α sollten durch das Nanopartikeladditiv bestimmt werden. Ein solches Komposit wird dann TE-Eigenschaften zeigen, wenn die Partikel ein Netzwerk bilden, allerdings muss der Einfluss der Partikelkonzentration (in Gew.-%) empirisch ermittelt werden.

Neben MoS_2 -Einzelplättchen, die in nichtleitendes PE und PEO eingebunden wurden,^[72,73] wurden auch SWCNTs und MWCNTs als TE-Materialien in nichtleitende Polymere eingebracht. Grunlan und Mitarbeiter stellten Komposite aus SWCNT-stabilisierten Pickering-Emulsionen von PVAc und Gummi arabicum in Wasser her. Dabei ergaben sich σ -Werte bis zu 48 Scm^{-1} , ein polymertypisch niedriges κ ($0.34 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ein mit höherer CNT-Konzentration steigendes σ und ein optimiertes ZT von ca. 0.006.^[84] Da Matrix und SWCNTs bei etwa 10 Gew.-% zu segregieren begannen, stieg σ langsam, während der Seebeck-Koeffizient bei allen getesteten Konzentrationen weitgehend unverändert blieb (ca. $40 \mu\text{VK}^{-1}$, Abbildung 5). In einer anderen Arbeit wurden MWCNT/PVAc-Komposite aus *meso*-Tetra(4-carboxyphenyl)porphin (einem Halbleiter) und Natriumdesoxycholat (einem Isolator) als Emulsionsstabilisatoren für die MWCNTs hergestellt, es wurde jedoch keine signifikante Verbesserung der TE-Eigenschaften beobachtet.^[88] Das Mischen von Polyethylenimin (PEI) und CNTs in Gegenwart des Emulgators Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) lieferte Komposite mit $\alpha = 100 \mu\text{VK}^{-1}$ und $\sigma = 8.4 \text{ Scm}^{-1}$.^[89] In diesem System aus 40 Gew.-% PEI, 20 Gew.-% CNT und 40 Gew.-% SDBS bilden die CNTs ein Netzwerk für die Ladungsleitung, während die isolierende Matrix den thermischen Kontakt zwischen den CNTs unterbricht. Alternierende Schichten aus MWCNTs und PVDF vom n- bzw. p-Typ wurden durch Schmelzmischen und Pressen unter Bildung gewebeartiger Module hergestellt, die ein Potenzial von 28 mV bei einem Temperaturgradienten von 50 K bei sehr hohen MWCNT-Konzentrationen (95 Gew.-%) erzeugten; Werte für σ , α und κ wurden nicht angegeben.^[90] Durch Drop-Casting hergestellte Folien aus PVDF mit bis zu 90 Gew.-% Few-Layer-Graphen (FLG) zeigten einen optimierten Seebeck-Koeffizienten von $17 \mu\text{VK}^{-1}$ und einen Leistungsfaktor

von $5.2 \times 10^{-7} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, allerdings begann das FLG bei einer Menge von über 40 Gew.-% hin zur Folienoberfläche zu segregieren.^[91]

3. Charakterisierung von TE-Eigenschaften

Wie in der Einführung erörtert, wird die Brauchbarkeit von TE-Materialien durch die aus σ , α und κ zusammengesetzte Gütezahl ZT erfasst [siehe Gl. (1)]. Der zunehmende Bedarf an einer besseren Standardisierung der Charakterisierung im kommerziellen Bereich hat Ringversuche und die Entwicklung von Standards vorangetrieben.^[92,93] Wir legen im Folgenden den Schwerpunkt auf die praktischen Aspekte der Messung von TE-Werten und der Fehlerquellen bei diesen Messungen. Abbildung 6 zeigt ein Beispiel von gemessenen

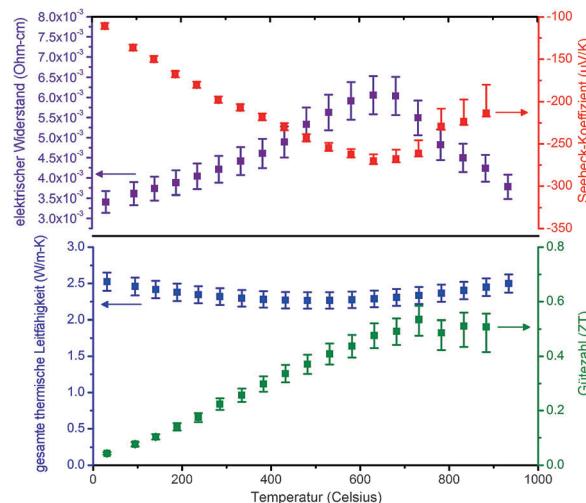


Abbildung 6. Messwerte für σ , α und κ sowie berechnete Leistungszahlen als Funktion der Temperatur für ein thermoelektrisches Hochtemperaturmaterial (70/30 Atom-% Si/Ge mit 2 Vol.-% WSi_2 und 2 Atom-% P). Die Fehlerbalken wurden basierend auf einer Reihe von Quellen berechnet, wie in diesem Kurzaufsatzz und damit in Zusammenhang stehenden Literaturstellen erörtert. Die Asymmetrie in den Fehlerbalken der Seebeck-Koeffizienten bei hohen Temperaturen ist auf den Kalter-Finger-Effekt zurückzuführen.

Eigenschaften und dem berechneten ZT -Wert als Funktion der Temperatur mit berechneten Fehlerbalken hervorgehend aus verschiedenen Fehlerquellen, die in diesem Abschnitt erörtert werden. Außer den hier vorgestellten Charakterisierungsmethoden können auch Hall-Messungen zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit genutzt werden.^[94] Im Vergleich zu ihren anorganischen Gegenstücken sind Polymerkomposite für TE-Anwendungen noch im Entstehen begriffen. Der Nutzen dieser Materialien wird sich letztendlich durch den Einbau in reale Funktionsmodule aufzeigen lassen, was das genaue Abstimmen von p- und n-Materialien erfordert, ebenso wie die Berücksichtigung der Wärmeausdehnungskoeffizienten und des Kontaktwiderstands mit den Elektroden.^[95,96]

3.1. Seebeck-Koeffizient

Eine genaue Messung des Seebeck-Koeffizienten (α , ΔV , ΔT) ist für die Identifizierung guter TE-Materialien besonders wichtig, da ZT in direkter Beziehung zum Quadrat von α steht [Gl. (1)]. Leider existiert kein Standard für die Kalibrierung der zur Messung von α eingesetzten Apparaturen, insbesondere nicht für Hochtemperaturmaterialien. Die gängigste Methode, auf die wir uns hier hauptsächlich beziehen werden, beruht auf einer Vierpunktmeßung. Daneben wurden auch Messtechniken mit Wechselstromfeldern oder äußerem Druck verwendet^[97,98] oder Leerlaufspannungen und Kurzschlussströme vermessen.^[99] Obwohl einige dieser Methoden Vorteile bieten (z.B. die Eliminierung des Peltier-Beitrags beim Wechselstromverfahren), erfordern sie in der Regel aufwendige Probenvorbereitungen und können nicht bei Polymerschichten eingesetzt werden. Bei Niedertemperaturmaterialien kann Konstantan, eine Cu/Ni-Legierung mit Seebeck-Effekt in der Größenordnung von TE-Polymerkompositen ($-35 \mu\text{V/K}$), zur Kalibrierung verwendet werden. Eine Vierpunktmeßung kann sowohl α als auch σ liefern und somit zur Bestimmung des PF ($\alpha^2\sigma$) eines Materials genutzt werden. Abbildung 7A zeigt die Ausführung einer Vier-

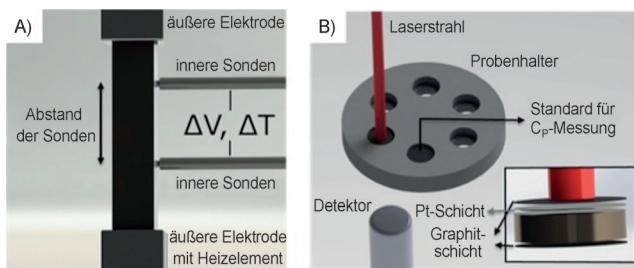


Abbildung 7. A) Prinzip der Vierpunktgeometrie zur Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit. Die äußeren Elektroden sind herkömmliche Elektroden, die ΔV erfassen, während die inneren Elektroden Thermopaare sind, die sowohl ΔV als auch ΔT messen können. B) Laserblitzsystem zur Bestrahlung der Probenoberseite zur Messung von Wärmeleitfähigkeiten.

punktmeßung: Herkömmliche Elektroden werden als die äußeren Kontakte verwendet (Ohmsche Kontakte), während die inneren Elektroden Thermopaare sind, die sowohl ΔV als auch ΔT messen. Dabei ist zu beachten, dass der in die Messungen eingehende Beitrag der inneren Elektroden drähte ($\alpha_{\text{wire}}(T)$) subtrahiert werden muss, da sie selbst TE-Materialien sind [siehe Gl. (2)].

$$\alpha = -\frac{\Delta V}{\Delta T} + \alpha_{\text{wire}}(T) = -\frac{\sum x_i \sum y_i - N \sum x_i y_i}{(\sum x_i)^2 - N \sum x_i^2} + \alpha_{\text{wire}}(T) \quad (2)$$

Hierbei ist x_i die Temperaturdifferenz zwischen den Messfühlern und y_i die Spannungsdifferenz. N ist die Zahl der Messungen, α_{wire} ist der temperaturabhängige Seebeck-Koeffizient der zur Messung von ΔV verwendeten Drähte.

Die Seebeck-Koeffizienten werden als Funktion der Temperatur gemessen, wobei der Versuchsaufbau zwei Heizelemente enthält. Das eine sorgt für eine konstante Temperatur der gesamten Anordnung, und die Messwerte für

α und σ sind eine Funktion dieser Temperatur. Das zweite erzeugt eine Temperaturdifferenz ΔT im Material. Die Temperaturverteilung in einem Ofen kann ebenfalls genutzt werden, um eine Temperaturdifferenz ΔT im Material zu erzeugen. Dieser Ansatz ist jedoch bei den für organische Materialien relevanten Temperaturen ($< 300^\circ\text{C}$) limitiert, da relativ große Proben erforderlich sein können.

Für gewöhnlich geht man so vor, dass an einer der äußeren Elektroden ein kleines Heizelement angelegt wird, das über die Länge des kontaktierten thermoelektrischen Schenkels (d.h. des Materials) die Temperaturdifferenz ΔT erzeugt. Über das Heizelement wird die Temperatur am kontaktierten Ende des thermoelektrischen Schenkels variiert, und ΔV und ΔT werden mit den inneren Sonden gemessen. Eine quasistationäre Messung wird entweder bei diskreten ΔT -Werten oder durch kontinuierliches Hoch- und Runterfahren des inneren Heizelements realisiert.^[8,100] Aus der Steigung von ΔV gegen ΔT kann dann α berechnet werden. Ein mögliches Problem sind Offsets zwischen den negativ und positiv geladenen Sondendrähten aufgrund von Störspannungen bei $\Delta T=0$, die durch die Elektronik, Temperaturschwankungen der kalten Seite oder andere Faktoren verursacht werden.^[101] Quasistationäre Bedingungen sind günstig, da Offsets verursachende Faktoren außer Acht gelassen werden können und ein größerer Datensatz gesammelt werden kann, was die statistische Unsicherheit der Messung verringert.^[102] Die Bestimmung von α erfordert die Messung der Temperatur an der heißen und kalten Seite, die Messung des Spannungsabfalls zwischen den p-Drähten der inneren Thermopaarsonden, die Messung des Spannungsabfalls zwischen den n-Drähten der inneren Thermopaarsonden und die Messung der Temperatur der kalten Sondenenden. Die Aufheizrate zur Erzeugung von ΔT kann die Genauigkeit der Messungen signifikant beeinflussen^[103] und sollte gering gehalten werden (ungefähr 1 K pro Minute).

Bei den Vierpunktmeßungen wird vorausgesetzt, dass sich die Phase und Morphologie des Materials während der Temperaturwechsel nicht verändern, da dies Fehler einbringen könnte. Weitere mögliche Fehlerquellen bei der Messung von α sind: 1) Der „Kalte-Finger“-Effekt, 2) Schwankungen des Seebeck-Koeffizienten der Drähte, 3) die Genauigkeit der für Messungen eingesetzten Multimeter und 4) statistische Schwankungen bei der Berechnung der Seebeck-Koeffizienten.^[104] Einige dieser Fehler können über die Messtechnik minimiert werden (z.B. Art des Multimeters), in anderen Fällen bietet sich eine Modifizierung des Messprofils an, z.B. durch Aufnahme größerer Datensätze unter quasistationären Bedingungen. Bestimmte Fehler können gemessen und zur Qualitätskontrolle der Messtechnik herangezogen werden.

Eine andere Fehlerquelle bei der Bestimmung von α ist die thermische Grenzfläche zwischen Sonde und Probe; exakte Messungen erfordern eine gute Kontaktierung. Beim Vierpunktmeßaufbau sind die inneren Sonden gefedert, um gute thermische Kontakte herzustellen. Probe und Elektroden müssen daher mechanisch robust sein, um den Kompressionskräften standzuhalten. Der Temperaturgradient zwischen der Oberfläche des zu messenden Materials und der Sonde erzeugt einen Fehler, der als Kalter-Finger-Effekt be-

zeichnet wird. Der Effekt ist eine Funktion der Temperatur, da der Wärmefluss aus der Probe heraus mit steigender Temperatur zunimmt.^[8,101,105] Er ist größer an der Sonde, die näher an der Wärmequelle ist, und verursacht eine Asymmetrie in der Messunsicherheit und bewirkt eine Überbewertung von α .^[104] Bei der Betriebstemperatur organischer Thermoelektrika (<300°C)^[4] sind diese Faktoren im Allgemeinen vernachlässigbar, sie müssen aber bei der Charakterisierung organischer thermoelektrischer Hochtemperaturmaterialien berücksichtigt werden.^[101]

3.2. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit σ kann mit dem gleichen Vierpunktlaufbau, der oben beschrieben wurde, bestimmt werden. In diesem Fall wird Strom über die äußeren Elektroden zugeführt und der Spannungsabfall zwischen den inneren Sonden gemessen, wodurch Probleme aufgrund von Kontaktwiderständen an den äußeren Elektroden vermieden werden. Aus dem gemessenen Widerstand und geometrischen Faktoren wird der spezifische Widerstand gemessen, sofern das Material dem Ohmschen Gesetz folgt. Um Fehler zu vermeiden, muss das zu vermessende Material unter den Versuchsbedingungen ohmsches Verhalten zeigen.

Der elektrische Widerstand des Materials wird aus der Steigung der Spannungs-Strom-Kurve berechnet. Größere Datensätze und Messbereiche können etwaige statistische Fehler reduzieren. Es sollte idealerweise so vorgegangen werden, dass man den Spannungsabfall sowohl an den n- als auch den p-Drähten des Thermoelements misst, und für beide sollten übereinstimmende Ergebnisse erhalten werden. Jede Abweichung kann zu Fehlern bei der Spannungsmessung führen und auf Artefakte hinweisen, z. B. eine Schädigung der Thermoelementsonden. Eine inhärente Eigenschaft von TE-Materialien ist, dass das Anlegen eines Stroms einen Peltier-Effekt bedingt, der eine Temperaturdifferenz innerhalb des Materials erzeugt und zur Gesamterwärmung der Probe durch Joulesche Erwärmung beitragen kann. Von derartigen Faktoren herührende Fehler können reduziert werden, indem man bipolare Millisekunden-Strompulse anlegt. Ähnlich wie bei der Messung von α können Fehler in der Bestimmung von σ aus dem Temperaturprofil des Ofens herrühren, und eine ausreichende Abschirmung der Messanordnung ist erforderlich, um ΔT möglichst klein zu halten (<1 K).

3.3. Wärmeleitfähigkeit

Während PF nur durch σ und α bestimmt ist, erfordert die korrekte Bestimmung von ZT die Messung der Wärmeleitfähigkeit κ . Da organische Polymere eine geringe Wärmeleitfähigkeit haben, wird in Veröffentlichungen häufig kein ZT -Wert angegeben, dennoch sollte eine sorgfältige Materialbewertung diese Messung einschließen. Zur Ermittlung von κ wird gewöhnlich die Temperaturleitfähigkeit α gemessen und mit Gleichung (3) umgerechnet.

$$\kappa = \alpha C_p \rho \quad (3)$$

κ ist die Wärmeleitfähigkeit, α die Temperaturleitfähigkeit, C_p die spezifische Wärmekapazität und ρ die Dichte. Von daher tragen auch Fehler, die von Messungen der Wärmekapazität und Dichte herrühren, zum Gesamtfehler der Wärmeleitfähigkeit bei. Die Wärmekapazität kann in einem Laserblitzsystem oder extern mit einem Differenzkalorimeter (DSC) gemessen werden.^[106,107]

Bevor wir Details der Temperaturleitfähigkeitsmessungen diskutieren, muss angemerkt werden, dass sich die Messproben bei dieser Methode in Form und Größe stark von den Proben des Vierpunktverfahrens zur Messung von α und σ unterscheiden. Zur Bestimmung von κ werden scheibenförmige Proben verwendet, während α und σ an „hundeknochenförmigen“ oder rechteckigen Proben gemessen werden. Deshalb ist eine besonders sorgfältige Probenvorbereitung nötig, wenn mit Materialien gearbeitet wird, die eine von der kristallographischen oder mikrostrukturellen Orientierung stammende Anisotropie aufweisen, da diese die Messwerte beeinflussen kann. Eine nicht einheitliche Verteilung von Additiven in den Proben kann ebenfalls eine Anisotropie bewirken, ebenso wie die spezifischen Verarbeitungsbedingungen. Zum Beispiel kann die Scherrichtung beim Foliengießen, die Stempelrichtung beim Funkenplasmasintern oder die Verfestigungsrichtung bei gerichtet verfestigten Proben eine Rolle spielen. Für die präzise Bestimmung von ZT , die ein maßgeblicher Parameter für die Modulentwicklung ist, sollten daher für alle Proben die gleichen Verarbeitungsparameter und die gleiche Anisotropie gewählt werden. Deshalb gibt es anhaltende Bemühungen, die α -Werte an ähnlich geformten, scheibenförmigen Proben zu ver messen.^[108] Bei der Veröffentlichung von Werten für α , σ und κ sollte daher stets die geometrische Anisotropie der Probe angegeben werden, oder es sollte der Nachweis erbracht werden, dass die Geometrie keinen signifikanten Einfluss auf die Messungen hat.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei niedrigen Temperaturen (d. h. unterhalb der Raumtemperatur) haben den Vorteil, dass keine Fehler aufgrund von Wärmeverlusten auftreten.^[109] Messungen des axialen Wärmeflusses liefern daher präzise Ergebnisse und bieten den Vorteil, dass stab- bzw. zylinderförmige Proben verwendet werden können, die ähnlich geformt sind wie die zur Messung von α und σ verwendeten Proben.^[110] Da allerdings organische Hochtemperaturmaterialien zunehmendes Interesse finden, werden Wärmeverluste bei der Charakterisierung von κ immer mehr relevant. Messungen im nichtstationären Zustand, z. B. durch Laserblitzverfahren,^[111] bieten Vorteile beim Umgang mit Wärmeverlusten durch Leitung, Konvektion und Strahlung. Die meisten kommerziellen Systeme zur Messung der Temperaturleitfähigkeit gehen so vor, dass die Gleichung für den Wärmefluss mit unterschiedlichen thermischen Randbedingungen und Verlusten gelöst wird, um Abweichungen in der Temperatur-Zeit-Kurve zu interpretieren. Obwohl es generell empfehlenswert ist, den Wärmeverlust möglichst klein zu halten, bieten Laserblitzverfahren die Möglichkeit, Messungen auch bei hohen Verlusten durchzuführen, zumal moderne Messapparaturen eine genaue Berechnung der Wärmeverluste zulassen.^[112,113]

Zur Messung geht man so vor, dass die Vorderseite der scheibenförmigen Probe bestrahlt wird und anschließend Temperatur-Zeit-Kurven von der Rückseite aufgenommen werden. Wärmeverluste können minimiert werden, indem mittels einer Leiste ein enger Kontakt zur Probe hergestellt und eine dünne Probe (<3 mm) verwendet wird. Letztere Methode verringert die Messzeit und somit den Wärmeverlust während der Messung. Das zu messende Material wird gewöhnlich mit zwei Schichten überzogen: einer Schicht auf der Vorderseite (Oberseite) zur vollständigen Absorption der Energie des Pulses, was besonders wichtig ist bei Materialien, die für die Wellenlänge der Strahlung durchlässig sind; und einer Kohlenstoffschicht als zweiter Schicht zur Gewährleistung eines einheitlichen Emissionsgrades (Abbildung 7B). Die Absorptionsschicht ist besonders wichtig, weil sie für eine gleichmäßige Erwärmung auf der Vorderseite sorgt, insbesondere bei Hochtemperaturmessungen, bei denen Strahlungsverluste einen Einflussfaktor darstellen. Zusätzliche Fehlerquellen stammen aus der Dickemessung und der Wärmeausdehnung des Probenmaterials.^[114]

3.4. Messung thermoelektrischer Eigenschaften von Filmen

Die oben diskutierten Verfahren sind für Bulkmaterialien breit anwendbar, aber nicht notwendigerweise für strukturierte Proben. Gewöhnlich lassen sich Polymerkomposite durch Blade-Coating in Form von Filmen oder durch Verfahren wie Heißpressen in Bulkform herstellen. Methoden zur Charakterisierung der TE-Eigenschaften kleinflächiger Filme (ca. 5.0×0.104 mm, 0.1 mm²)^[10,115,116] und anderer kleiner Proben (Nanodrähten mit einem mittleren Durchmesser von 100 nm, nadelförmige Proben mit Abmessungen von ca. $0.1 \times 0.05 \times 2-3$ mm)^[117-119] sind in der Literatur beschrieben. Allerdings erfordern einige dieser Methoden eine komplizierte und arbeitsintensive Probenvorbereitung, z. B. On-Chip-Heizelemente.^[119] Zur Messung von α und σ können dünne Filme vertikal gespannt werden, um eine Temperaturdifferenz ΔT entlang der Länge des Substrats und des Films zu erzeugen, wobei die Filmoberfläche den inneren Sonden gegenüberliegt. Der Film sollte von einheitlicher Dicke und Breite sein, sodass eine genaue Querschnittsfläche errechnet werden kann. Außerdem sollte das ausgewählte Substrat einen geringen σ -Wert haben, um einen Stromfluss durch den Film sicherzustellen, sowie einen geringen κ -Wert, um thermischen Kurzschluss zu vermeiden. Während sich die inneren Sonden in direktem Kontakt mit dem Film befinden, kann der Kontakt der äußeren Elektroden zum Film durch Anbringen von Silberelektroden an den beiden Enden des Substrats verbessert werden. Diese zusätzlichen Kontakte können die wirksame Länge der zu prüfenden Probe verändern, haben jedoch keinen Einfluss auf die Messwerte, da nur der Abstand zwischen den inneren Sonden von Bedeutung ist. Zu beachten ist, dass elektrische Messungen entlang der Länge des Films durchgeführt werden und aus Gründen der Anisotropie von den Werten abweichen können, die über die Dicke oder das Bulkmaterial erhalten wurden. Generell ist es empfehlenswert und zeitsparend, den Widerstand des Films mit einem Multimeter und Nadelsonden bei Raumtempera-

tur zu prüfen, bevor er in das Messgerät eingespannt wird. Diese Vormessung gibt Aufschluss darüber, ob der Film über die gesamte Länge kontinuierlich ist und der spezifische Widerstand einigermaßen gering ist.

Die für Proben zur Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendeten Substrate unterscheiden sich von denen für Messungen von α und σ , denn zur Messung von κ sind Substrate mit hoher Wärmeleitfähigkeit erforderlich. Daher besteht die Herausforderung, qualitativ hochwertige Filme auf Substraten mit unterschiedlichen thermischen Eigenschaften herzustellen, um sinnvolle Werte für σ , α und κ (und ZT) zu erhalten. Die Temperaturleitfähigkeit des Substrats setzt bei solchen Messungen eine untere Grenze für die Dicke des Films. Es ist anzumerken, dass Verfahren wie AC-Kalorimetrie oder die 3ω -Technik für dünne Filme optimal sind, Temperaturleitfähigkeitsmessungen hingegen nicht.

4. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Eigenschaften von Polymeren und Polymerkompositen für TE-Anwendungen können durch rationale Materialentwicklung optimiert werden (Abbildung 8). Bei den meisten Beispielen von Polymerkompositen für TE-Anwendungen wird eine konjugierte Polymermatrix, wie PEDOT oder

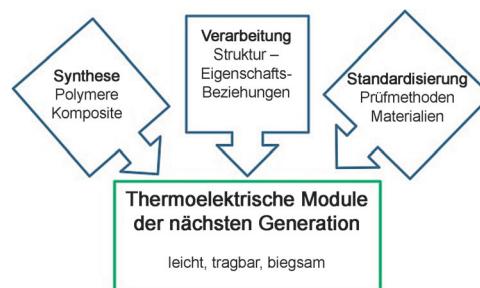


Abbildung 8. Verknüpfung von Synthese, Verarbeitung und standardisierter Charakterisierung als Voraussetzung für die Herstellung von leichten, tragbaren und biegsamen TE-Elementen der nächsten Generation auf Basis organischer Polymerkomposite.

PANI, mit anorganischen oder organischen Füllstoffen verwendet. Die geringe Wärmeleitfähigkeit der organischen Polymere kann durch Nanostrukturierung der Matrix/Füllstoff-Grenzflächen erhöht werden, wodurch bessere ZT -Werte resultieren. Ein anderer Optimierungsansatz ist die höhere Organisation der Polymerketten durch Kristallisation mittels intermolekularer Wechselwirkungen (z. B. π -Stapelung) oder durch Keimbildung an Partikeloberflächen zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit σ . Insbesondere kann die Art der Nanopartikelliganden die Verteilung der Nanopartikel in einer Matrix sowie die Partikel-Polymer-Wechselwirkungen beeinflussen. Zum Beispiel wurde beschrieben, wie die Ligandenumgebung von Ag- und Au-Nanopartikeln durch die Verwendung von Liganden auf Thiolbasis gezielt zugeschnitten werden kann.^[74,75,120] Im Unterschied dazu ist die Funktionalisierung von Metallchalkogeniden, den anorganischen Materialien mit der höchsten TE-

Leistung, bisher wenig erschlossen,^[61] ebenso wie die Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanomaterialien zur Erzielung verbesserter TE-Eigenschaften.^[121, 122]

Die Forschungen zur Verbesserung der TE-Eigenschaften konjugierter Polymere^[123, 124] und zur Entwicklung neuer Materialien werden von einem umfassenden Verständnis der Auswirkungen von Molekülstruktur, Gegenionen, Dotierstoffen und Verunreinigungen (z. B. Katalysatorresten) auf die TE-Leistung profitieren.^[37] Bisher sind die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen selbst bei den leistungsfähigsten Polymermischungen (partiell entdotiertes PEDOT:PSS) nicht vollständig definiert, und es wurde bislang keine systematische Studie zu den TE-Eigenschaften von Polymer-Nano-kompositen veröffentlicht. Da sich dieses Gebiet noch im Anfangsstadium befindet, dürften in naher Zukunft rasche Fortschritte bei der Entwicklung verbesserter TE-Systeme auf Polymerbasis zu erzielen sein.

Das Verhalten von TE-Kompositen hängt von den Eigenschaften der Bestandteile und der Grenzfläche zwischen ihnen ab. Wenn sowohl Polymer als auch Nanopartikel effektive TE-Materialien sind, können entgegengesetzte oder gleiche Effekte auf α und σ resultieren. Wünschenswert ist, dass beide entweder vom n-Typ oder p-Typ sind. Sind beides TE-Materialien, ist außerdem ein guter Ladungstransfer zwischen den Komponenten erforderlich, und der elektronische Charakter ihrer Wechselwirkungen muss berücksichtigt werden, speziell die jeweiligen Fermi-Niveaus und HOMO-LUMO-Lücken. Eine gründliche Analyse des Ladungsträgertransports über die Grenzflächen könnte das Optimieren der TE-Eigenschaften erleichtern. Wenn andernfalls nur das Polymer oder das Partikel ein TE-Material ist, muss die aktive Komponente im Komposit perkolieren, um einen wirksamen Ladungstransport zu ermöglichen, und der Widerstand zwischen den elektrisch leitenden Domänen muss gering sein.^[125] Zudem sind die Auswirkungen der Materialart und der jeweiligen Partikelkonzentrationen auf α schlecht verstandene Parameter in Polymerkompositen zur Erzielung von TE-Eigenschaften, somit ist ein besseres Verständnis erforderlich. Einige der besten TE-Komposite erfordern viel höhere CNT-Konzentrationen als die Perkolationsschwelle für die elektrische Leitfähigkeit (> 80 Gew.-% gegenüber 2 Gew.-%),^[80, 90] skalierbare und kostengünstige TE-Komposite werden jedoch nur mit geringeren Konzentrationen erhalten werden.

Die Verbesserung von Polymerkompositen für TE-Anwendungen wird besonders von der Entwicklung von Materialien/Kompositen vom n-Typ und der Entkopplung von κ , σ und α (Optimierung von ZT) ermöglichen.^[126] Die überwiegende Mehrheit der in diesem Kurzaufsatzt erörterten Systeme sind vom p-Typ, was nicht überraschend ist, da organische Materialien vom n-Typ unter Umgebungsbedingungen gewöhnlich instabil sind und zu ambipolarem Ladungstransport neigen.^[44, 127] Aussichtsreiche organische Materialien vom n-Typ sind kleine Moleküle als Charge-Transfer-Komplexe,^[128] C_{60} -Fulleren^[129] und Perylendianhydrid.^[130] Da kleine Moleküle schlechte mechanische Eigenschaften aufweisen und die Wärmeleitfähigkeit von Kristallen im Allgemeinen höher als die von amorphen Materialien ist,^[131] stellt der Einbau von Molekülen in eine Polymermatrix durch

Mischen oder kovalente Bindung an die Polymerkette eine neue Möglichkeit zur Herstellung von organischen TE-Materialien vom n-Typ dar.

Aus der umfangreichen Charakterisierung von σ , κ und α leitet sich ein ZT -Wert ab, der auf die Brauchbarkeit des Materials in einem TE-Element schließen lässt, aber keine Garantie dafür ist. Vergleiche von Materialien oder veröffentlichten Berichten können nur angestellt werden, wenn Standardcharakterisierungsverfahren angewendet wurden. Um sicherzustellen, dass die Messwerte nicht überhöht sind, müssen die Parameter Probengröße und -form, Art des Substrats und der Elektroden sowie Anisotropie der Probe angegeben werden. Außerdem müssen in den TE-Elementen zwischen den Schenkeln vom p-Typ und n-Typ ZT , σ und κ ausbalanciert sein, und der Widerstand zwischen der aktiven Schicht und der Elektrode sowie die Wärmeausdehnung sollten gering sein. Forscher verfügen somit über Möglichkeiten, den Modulaufbau, die Lebensdauer und das Abbauprofil der Materialien/Elemente zu untersuchen, was besonders dann wichtig ist, wenn sich die Morphologie der Komposite im Laufe der Zeit verändert.

Komposite auf Polymerbasis befinden sich im Anfangsstadium der Entwicklung für TE-Anwendungen – ganz ähnlich wie es um Materialien für die organische Photovoltaik (OPV) und organische Leuchtdioden (OLEDs) vor einigen Jahrzehnten bestellt war. Eine vielversprechende Klasse von vollorganischen Kompositen für TE-Anwendungen basiert auf Kohlenstoff-Nanomaterialien in handelsüblichen Polymeren, z. B. CNTs in PVAc, die die Herstellung von leichten und flexiblen TE-Materialien im großtechnischen Maßstab ermöglichen würden. Während Messungen von ZT für das Verständnis der Eigenschaften der Materialien wichtig sind, wird ihr endgültiger Nutzen erst durch Integration in TE-Generatoren oder Peltier-Kühlelemente mit Betriebstemperaturen über 300 °C realisiert werden – als komplementäre Systeme zu den bei hohen Temperaturen eingesetzten anorganischen TE-Materialien.

Wir danken J. Mackey und B. Kowalski für ihre Unterstützung bei der Gestaltung des Inhaltsverzeichnisbildes. E.B.P. und B.T.M. danken dem Department of Chemistry und dem College of Arts and Sciences der Case Western Reserve University für die finanzielle Unterstützung. A.S. dankt für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des NASA/USRA Contract 04555-004.

Eingegangen am 21. August 2014
Online veröffentlicht am 23. Dezember 2014

Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz

-
- [1] X. Chen, C. Li, M. Grätzel, R. Kostecki, S. S. Mao, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7909–7937.
 - [2] X. F. Zheng, C. X. Liu, Y. Y. Yan, Q. Wang, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *32*, 486–503.
 - [3] H. Bottner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2009**, *1166*, 1166-N01-01.
 - [4] O. Bubnova, X. Crispin, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9345.
 - [5] Y. Du, S. Z. Shen, K. Cai, P. S. Casey, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 820–841.

- [6] M. He, F. Qiu, Z. Lin, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1352.
- [7] J. Martin, T. Tritt, C. Uher, *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 121101.
- [8] *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: T. M. Tritt), CRC, Boca Raton, **2005**.
- [9] D. Crane, J. LaGrandeur, V. Jovovic, M. Ranalli, M. Adldinger, E. Poliquin, J. Dean, D. Kossakovski, B. Mazar, C. Maranville, *J. Electron. Mater.* **2013**, *42*, 1582–1591.
- [10] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, *297*, 2229–2232.
- [11] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, *Nature* **2001**, *413*, 597–602.
- [12] S. J. Thiagarajan, W. Wang, R. Yang, *Annu. Rev. Nano Res.* **2010**, *12*, 555.
- [13] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Böttner, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 713–731.
- [14] F. W. Dynys, M.-H. Berger, A. Sehirlioglu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2012**, *95*, 619–626.
- [15] F. W. Dynys, A. Sayir, J. Mackey, A. Sehirlioglu, *J. Alloys Compd.* **2014**, *604*, 196–203.
- [16] A. Nag, V. Shubha, *J. Electron. Mater.* **2014**, *43*, 962–977.
- [17] S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q. H. Wang, M. Bhaskaran, S. Sriram, M. S. Strano, K. Kalantar-zadeh, *Prog. Mater. Sci.* **2013**, *58*, 1443–1489.
- [18] N. N. Van, N. Pryds, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 023002.
- [19] M. O’Neill, S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 566–584.
- [20] E. Moulin, J.-J. Cid, N. Giuseppone, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 477–487.
- [21] X. Guo, M. Baumgarten, K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1832–1908.
- [22] D. Angmo, S. a. Gevorgyan, T. T. Larsen-Olsen, R. R. Søndergaard, M. Hösel, M. Jørgensen, R. Gupta, G. U. Kulkarni, F. C. Krebs, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 984–994.
- [23] A. B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 1–49.
- [24] T. Emrick, E. Pentzer, *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e43.
- [25] T. O. Poehler, H. E. Katz, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8110–8115.
- [26] D. Zhao, G. Tan, *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *66*, 15–24.
- [27] *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (Hrsg.: F. Mohammad), Academic Press, **2001**, S. 321–350.
- [28] H. Kaneko, T. Ishiguro, A. Takahashi, J. Tsukamoto, *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4900–4905.
- [29] N. Mateeva, H. Niculescu, J. Schlenoff, L. R. Testardi, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 3111.
- [30] C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, Y. Cao, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1995**, *69*, 255–258.
- [31] N. T. Kemp, A. B. Kaiser, C. Liu, B. Chapman, O. Mercier, A. M. Carr, H. J. Trodahl, R. G. Buckley, A. C. Partridge, J. Y. Lee, et al., *J. Polym. Sci. Part B* **1998**, *37*, 953–960.
- [32] S. Wakim, B. Aïch, Y. Tao, M. Leclerc, *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 432–462.
- [33] B. Aïch, N. Blouin, A. Bouchard, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 751–757.
- [34] Y. Hu, H. Shi, H. Song, C. Liu, J. Xu, L. Zhang, Q. Jiang, *Synth. Met.* **2013**, *181*, 23–26.
- [35] Y. Hiroshige, M. Ookawa, N. Toshima, *Synth. Met.* **2007**, *157*, 467–474.
- [36] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 719–723.
- [37] O. Bubnova, M. Berggren, X. Crispin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16456–16459.
- [38] Q. Jiang, C. Liu, J. Xu, B. Lu, H. Song, H. Shi, Y. Yao, L. Zhang, *J. Polym. Sci. Part B* **2014**, *52*, 737–742.
- [39] R. Yue, J. Xu, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 912–917.
- [40] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, X. Crispin, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 429–433.
- [41] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 932–937.
- [42] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/adma.201305371.
- [43] A. Wagner, H. Kliem, *J. Phys. D* **2003**, *6*, 343–347.
- [44] A. Babel, J. D. Wind, S. A. Jenekhe, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 891–898.
- [45] T. A. M. Ferenczi, C. Müller, D. D. C. Bradley, P. Smith, J. Nelson, N. Stingelin, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4093–4097.
- [46] Siehe Lit. [44].
- [47] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185–1189.
- [48] P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, J. F. Douglas, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 354–359.
- [49] R. Chan, R. C. Y. King, F. Roussel, J.-F. Brun, C. Gors, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1348–1356.
- [50] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren, X. Crispin, *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 190–194.
- [51] A. Ueda, Y. Omura, S. Nagai, *Polymer* **1997**, *38*, 801–807.
- [52] P. J. Brigandt, J. M. Cogen, R. A. Pearson, *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54*, 1–16.
- [53] K. Fehse, K. Walzer, K. Leo, W. Lövenich, A. Elschner, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 441–444.
- [54] V. Jousseaume, M. Morsli, A. Bonnet, O. Tesson, S. Lefrant, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1205–1208.
- [55] C. Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, A. J. Heeger, *Synth. Met.* **1993**, *53*, 293–301.
- [56] J. Sun, M.-L. Yeh, B. J. Jung, B. Zhang, J. Feser, A. Majumdar, H. E. Katz, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2897–2903.
- [57] X. Gao, K. Uehara, D. Klug, S. Patchkovskii, J. Tse, T. Tritt, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 125202.
- [58] R. Schlitz, F. G. Brunetti, A. M. Glaudell, P. L. Miller, M. Brady, C. J. Takacs, C. J. Hawker, M. L. Chabinyc, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2825–2830.
- [59] Y. Wang, K. Cai, X. Yao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 1163–1166.
- [60] L. M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A. G. Rolo, F. Völklein, J. H. Correia, *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2816–2821.
- [61] K. C. See, J. P. Feser, C. E. Chen, A. Majumdar, J. J. Urban, R. Segalman, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4664–4667.
- [62] N. E. Coates, S. K. Yee, B. McCulloch, K. C. See, A. Majumdar, R. A. Segalman, J. J. Urban, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1629–1633.
- [63] K. Chatterjee, M. Mitra, K. Kargupta, S. Ganguly, D. Banerjee, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 215703.
- [64] Y. Du, K. F. Cai, S. Chen, P. Cizek, T. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 5753–5743.
- [65] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, R. L. Opila, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3170–3178.
- [66] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O’Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, et al., *Science* **2011**, *331*, 568–571.
- [67] M. Buscema, M. Barkelid, V. Zwiller, H. S. J. van der Zant, G. Steele, A. Castellanos-Gomez, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 358–363.
- [68] X.-Z. Guo, Y.-D. Zhang, D. Qin, Y.-H. Luo, D.-M. Li, Y.-T. Pang, Q.-B. Meng, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7684–7690.
- [69] A. V. Murugan, M. Quintin, M.-H. Delville, G. Campet, A. K. Viswanath, C. S. Gopinath, K. Vijayamohan, *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 112–118.
- [70] M. G. Kanatzidis, R. Bissessur, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. S. Uniuersty, C. Science, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 595–596.

- [71] L. Wang, J. Schindler, J. A. Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1753–1755.
- [72] R. Bissessur, M. G. Kanatzidis, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, C. R. Kannewurf, *Chem. Commun.* **1993**, 1582–1585.
- [73] L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. Kanatzidis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1994**, *245*, 249–254.
- [74] E. Pinter, Z. A. Fekete, O. Berkesi, P. Makra, A. Patzko, C. Visy, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11872–11878.
- [75] N. Toshima, N. Jiravanichanun, H. Marutani, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41*, 1735–1742.
- [76] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 327–331.
- [77] Z. Sun, D. K. James, J. M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2425–2432.
- [78] M. Piao, J. Na, J. Choi, J. Kim, G. P. Kennedy, G. Kim, S. Roth, U. Dettlaff-Weglikowska, *Carbon* **2013**, *62*, 430–437.
- [79] D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J. C. Grunlan, C. Yu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 513–523.
- [80] G. P. Moriarty, S. De, P. J. King, U. Khan, M. Via, J. A. King, J. N. Coleman, J. C. Grunlan, *J. Polym. Sci. Part B* **2013**, *51*, 119–123.
- [81] C. Yu, K. Choi, L. Yin, J. C. Grunlan, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7885–7892.
- [82] K. Zhang, M. Davis, J. Qiu, L. Hope-Weeks, S. Wang, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 385701.
- [83] B. Abad, I. Alda, P. Díaz-Chao, H. Kawakami, A. Almarza, D. Amantia, D. Gutierrez, L. Aubouy, M. Martín-González, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 10450–10457.
- [84] C. Yu, Y. S. Kim, D. Kim, J. C. Grunlan, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4428–4432.
- [85] Y. Zhao, G.-S. Tang, Z.-Z. Yu, J.-S. Qi, *Carbon* **2012**, *50*, 3064–3073.
- [86] S. Amemori, K. Kokado, K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4174–4178.
- [87] N. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, R. Assink, C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1731–1734; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1773–1776.
- [88] G. P. Moriarty, J. N. Wheeler, C. Yu, J. C. Grunlan, *Carbon* **2012**, *50*, 885–895.
- [89] D. D. Freeman, K. Choi, C. Yu, *PLoS One* **2012**, *7*, e47822.
- [90] C. Hewitt, A. B. Kaiser, S. Roth, M. Craps, R. Czerw, D. L. Carroll, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1307–1310.
- [91] C. Hewitt, A. B. Kaiser, M. Craps, R. Czerw, S. Roth, D. L. Carroll, *Synth. Met.* **2013**, *165*, 56–59.
- [92] H. Wang, W. D. Porter, H. Böttner, J. König, L. Chen, S. Bai, T. M. Tritt, A. Mayolet, J. Senawiratne, C. Smith, F. Harris, P. Gilbert, J. W. Sharp, J. Lo, H. Kleinke, L. Kiss, *J. Electron. Mater.* **2013**, *42*, 654–664.
- [93] N. D. Lowhorn, W. Wong-Ng, Z.-Q. Lu, J. Martin, M. L. Green, J. E. Bonevich, E. L. Thomas, N. R. Dilley, J. Sharp, *J. Mater. Res.* **2011**, *26*, 1983–1992.
- [94] J. Snyder, B. B. Iversen, K. Borup, E. Mueller, J. de Boor, L. Chen, X. Shi, F. Gascoin, H. Wang, M. Fedorov, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, DOI: 10.1039/C4EE01320D.
- [95] Siehe Lit. [7].
- [96] J. Mackey, A. Sehirlioglu, F. Dynys, *Appl. Energy* **2014**, *134*, 374–381.
- [97] F. Chen, J. C. Cooley, W. L. Hults, J. L. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 4201–4206.
- [98] W. H. Kettler, R. Weinhart, M. Rosenberg, *Rev. Sci. Instrum.* **1986**, *57*, 3053–3058.
- [99] G. Min, D. M. Rowe, *Meas. Sci. Technol.* **2001**, *12*, 1261–1262.
- [100] J. de Boor, E. Müller, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 065102.
- [101] S. Iwanaga, E. S. Toberer, A. LaLonde, G. J. Snyder, *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 063905.
- [102] C. N. Berglund, R. C. Bearsto, *Rev. Sci. Instrum.* **1967**, *38*, 66–68.
- [103] J. Martin, *Meas. Sci. Technol.* **2013**, *24*, 085601.
- [104] J. Mackey, F. Dynys, A. Sehirlioglu, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 085119.
- [105] O. Boffoué, A. Jacquot, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Stölzer, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 053907.
- [106] M. Thermitus, P. S. Gaal in *Proc. 24th Int. Therm. Conduct. Conf. Proc. 12th Int. Therm. Exp. Symp.* (Hrsg.: P. S. Gaal, D. E. Apostolescu), **1997**, *S*, 219.
- [107] M. Thermitus, P. C. Gaal in *Proc. 25th Int. Therm. Conduct. Conf. Proc. 13th Int. Therm. Exp. Symp.* (Hrsg.: C. Uher, D. Morellie), **1999**, *S*, 340.
- [108] P. H. M. Böttger, E. Flage-Larsen, O. B. Karlsen, T. G. Finstad, *Rev. Sci. Instrum.* **2012**, *83*, 025101.
- [109] R. Taylor in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: M. Rowe), CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [110] G. K. White in *Thermal Conductivity* (Hrsg.: R. P. Tye), Academic Press, London, **1969**.
- [111] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 1679.
- [112] L. M. Clark III, R. E. Taylor, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 714.
- [113] R. D. Cowan, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 926.
- [114] D. E. Stroe, P. S. Gaal, M. A. Thermitus, S. P. Apostolescu, A. Millea in *Proc. 27th Int. Therm. Cond. Conf. Proc. 15th Int. Therm. Exp. Symp.* (Hrsg.: H. Wang, W. D. Porter, G. Worley), **2003**, *S*, 473.
- [115] S. Iwanaga, G. J. Snyder, *J. Electron. Mater.* **2012**, *41*, 1667–1674.
- [116] W. M. N. W. Jaafar, J. E. Snyder, G. Min, *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 054903.
- [117] T. Dasgupta, A. M. Umarji, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 094901.
- [118] A. L. Pope, R. T. Littleton, T. M. Tritt, *Rev. Sci. Instrum.* **2001**, *72*, 3129.
- [119] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, *Nature* **2008**, *451*, 163–167.
- [120] B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, E. J. Kramer, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4108–4114.
- [121] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [122] B. T. McGrail, B. J. Rodier, E. Pentzer, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5906–5811.
- [123] M.-C. Ho, C.-H. Chao, A.-Y. Lo, C.-H. Chen, R.-J. Wu, M.-H. Tsai, Y.-C. Huang, W.-T. Whanga, *Mater. Chem. Phys.* **2013**, *141*, 920–928.
- [124] S. Wei, J. Xia, E. J. Dell, Y. Jiang, R. Song, H. Lee, P. Rodenbough, A. L. Briseno, L. M. Campos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1832–1836; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1863–1867.
- [125] L. Wang, Q. Yao, H. Bi, F. Huang, Q. Wang, L. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11107.
- [126] B. Russ, M. J. Robb, F. G. Brunetti, P. L. Miller, E. E. Perry, S. N. Patel, V. Ho, W. B. Chang, J. J. Urban, M. L. Chabiny, C. J. Hawker, R. A. Segalman, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3473–3477.
- [127] J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876–3892.
- [128] H. Itahara, M. Maesato, R. Asahi, H. Yamochi, G. Saito, *J. Electron. Mater.* **2009**, *38*, 1171–1175.
- [129] M. Sumino, K. Harada, M. Ikeda, S. Tanaka, K. Miyazaki, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 093308.
- [130] J. Wuesten, C. Ziegler, T. Ertl, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 125205.
- [131] X. Huang, M. Roushan, T. J. Emge, W. Bi, S. Thiagarajan, J.-H. Cheng, R. Yang, J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7871–7874; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8011–8014.