

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ МЕДИ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Панин Ю.В., Панков С.Ю.

Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж, Россия  
E-mail: [yu.panin62@yandex.ru](mailto:yu.panin62@yandex.ru)

Высокие потребительские свойства термоэлектрических изделий могут быть достигнуты за счёт применения новых высокоэффективных наноструктурированных материалов на основе оксидов металлов, которые производятся в промышленных масштабах, не дефицитны и имеют низкую стоимость по сравнению с «классическими» термоэлектриками.

По данным работы [1] термоэлектрический материал на основе потенциальных термоэлектриков оксидов меди и электропроводящего углеродного наполнителя должен представлять собой механическую смесь, в которой компоненты практически не взаимодействуют друг с другом в широком интервале температур, сохраняя в смеси свои индивидуальные свойства. При этом одним из определяющих условий получения такого термоэлектрического композита является использование монодисперсных исходных порошков оксидов меди и углеродного наполнителя со сферическими наноразмерными частицами, диаметр которых для оксидов меди не должен превышать 17 нм, а диаметр частиц углеродного наполнителя – 4 нм при концентрации наполнителя 5,13 об. %.

На данном этапе в наших исследованиях использовался наноразмерный порошок оксида меди, разработанный предприятием ООО «ПЕРЕДОВЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» г.Томск методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере воздуха. По данным производителя порошок содержит не менее 99,8 масс. % оксидных фаз CuO и Cu<sub>2</sub>O. Частицы порошка имеют сферическую форму, средний диаметр частиц составляет 90 нм. Диапазон распределения частиц по размерам находится в пределах от 15 до 160 нм.

Таким образом, выбранный для экспериментов наноразмерный порошок оксида меди не соответствует указанным выше требованиям по дисперсности и диапазону распределения частиц по размерам. Тем не менее, указанный порошок оксида меди может быть получен в больших количествах, что имеет большое значение для практического применения и отработки технологии получения термоэлектрических композитов.

В качестве электропроводящего наполнителя использовались многослойные углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит», производимые предприятием ООО «НаноТехЦентр» г. Тамбов. По данным производителя единичные углеродные нанотрубки имеют наружный диаметр 20-70 нм, внутренний диаметр 5-10 нм и длину более 2 мкм. УНТ образуют агломераты на стадии их синтеза. Таким образом, выбранные в качестве наполнителя оксидной матрицы УНТ также не соответствуют указанным выше требованиям, предъявляемым к наполнителю по дисперсности, форме и диапазону распределения частиц по размерам.

Задачей данной работы являлось исследование влияния концентрации и степени дисперсности УНТ на термоэдс и электропроводность получаемого термоэлектрического композита.

Получение композитов осуществляли по растворной технологии, которая позволяет достичь наиболее равномерного распределения углеродного наполнителя в объёме оксидной матрицы путём применения специфических приёмов получения порошковых смесей [1,2]. Изготовление образцов осуществляли по схеме: приготовление высококонцентрированной суспензии из нанопорошков оксида меди и УНТ – литьё полученной суспензии в металлическую пресс-форму – удаление дисперсионной среды – холодное прессование – горячее прессование – отжиг.

Важнейшим этапом в получении термоэлектрических композитов по разрабатываемой технологии является приготовление высококонцентрированной суспензии из нанопорошков оксида меди и УНТ.

Присутствие в суспензии более двух фаз приводит к конкурирующим межфазным процессам. Желательно иметь сильное межфазное взаимодействие на всех межфазных границах, что позволит достичь эффективного диспергирования и равномерного распределения УНТ в объёме оксида меди. Однако достичь сильного межфазного взаимодействия на всех межфазных границах практически невозможно из-за различия сродства дисперсионной среды к поверхностям частиц оксида меди и УНТ.

Растворимость УНТ в различных полярных и неполярных дисперсионных средах является довольно низкой, вследствие чего получаемые суспензии имеют плохую устойчивость [3]. Для повышения устойчивости суспензий используют введение полимерных стабилизаторов, а также ионных и неионогенных поверхностно-активных веществ, которые активно взаимодействуют с углеродной поверхностью, повышая устойчивость [4]. Однако введение дисперсантов отрицательно сказывается на свойствах получаемых термоэлектрических композитов.

В данной работе для получения высококонцентрированных суспензий из порошков оксида меди и УНТ использовали метод механического

измельчения и смешивания компонентов в шаровых планетарных мельницах, как наиболее простом и эффективном способе получения компонентов с нанометровыми размерами частиц.

Приготовление суспензий осуществлялось по двум вариантам. В первом варианте исходные порошки оксида меди и УНТ измельчались и смешивались совместно в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-3 в этиловом спирте при отношении веса шаров из стали ШХ-15 диаметром 7 мм к весу материала 5:1 в течение 30 мин. В процессе механической активации происходит разрушение агломератов, измельчение исходных частиц оксида меди и УНТ, активация их поверхности и усреднение размеров частиц компонентов.

Во втором варианте отдельно приготавливали суспензию порошка УНТ в этиловом спирте. Приготовленную суспензию УНТ в требуемом количестве добавляли в приготовленную суспензию порошка оксида меди и смешивали в течение 5 мин. Причём, суспензию из порошка оксида меди в этиловом спирте приготавливали в обычной планетарной мельнице при режиме, обеспечивающем только диспергирование агломератов с сохранением размеров и сферической формы частиц исходного порошка.

На рис.1 показано распределение частиц по размерам исходного порошка УНТ, полученное методом динамического светорассеяния на приборе «Nanotrac».

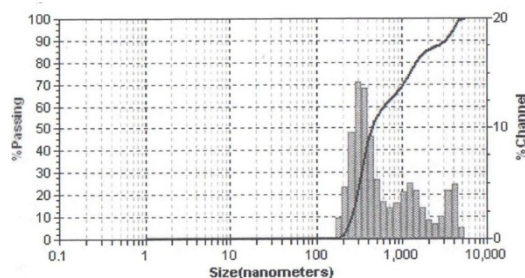


Рис.1. Распределение исходных нанотрубок по размерам

Из полученных данных видно, что диапазон распределения исходных углеродных нанотрубок по размерам находится в пределах от 204 до 5500 нм, что не соответствует указанным выше требованиям, предъявляемым к размерам частиц проводящего наполнителя. Средний размер частиц по трём модам составляет соответственно 351 нм, 1296 нм и 3840 нм с объёмной долей, соответственно, 64,2 %, 23,1 % и 12,7 %.

На рис.2 показано распределение частиц по размерам УНТ, прошедших механоактивацию в высокоэнергетической планетарной мельнице

АГО-3. Полученные данные показывают, что суспензия имеет более узкий диапазон распределения частиц по размерам в пределах от 72 до 409 нм с объёмной долей 100 %. Средний размер частиц составляет 169 нм. Очевидно, что в процессе механоактивации УНТ измельчаясь, объединяются в более мелкие агломераты. Полученная суспензия УНТ в этиловом спирте имеет более высокую устойчивость. Данный эффект можно объяснить тем, что в процессе механоактивации происходит разрушение УНТ с образованием новых ювенильных поверхностей, которые обладают повышенной активностью, приводящей к увеличению смачиваемости поверхности частиц этиловым спиртом и их пространственному разделению. Тем не менее, как видно из рис. 2, применение метода механоактивации не позволяет до конца решить проблему образования агломератов. Даже слабо связанные образующиеся агломераты не позволяют достичь необходимой плотности и требуемой равномерности распределения компонентов в получаемой для формования шихте.

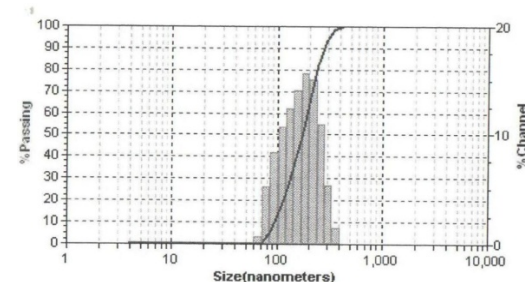


Рис.2. Распределение по размерам УНТ, после механоактивации

Из полученной по двум вариантам шихты изготавливались образцы термоэлектрического материала по технологическим режимам, указанным в работе [5]. Измерение коэффициента термоэдс проводили дифференциальным методом на лабораторной установке при комнатной температуре. Измерения удельного электрического сопротивления проводили двухзондовым методом при комнатной температуре. Образцы квадратной формы имели площадь поперечного сечения  $1\text{ см}^2$  и толщину 5 мм. Контактные поверхности покрывались сплавом In-Ga эвтектического состава.

На рис.3а показана зависимость термоэдс от концентрации углеродного наполнителя в композите  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{УНТ}$ . Приведенные данные показывают, что термоэдс композита, приготовленного по первому варианту, лежит в пределах от 1118 до 890 мкВ/К, а по второму – от 1127 до 1000 мкВ/К. С увеличением концентрации УНТ термоэдс несколько снижается, что объясняется влиянием УНТ, как слабо восстановительной среды.

На рис.3б показана зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации УНТ в композите  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{УНТ}$ . Результаты исследований показывают, что удельное электрическое сопротивление композита, полученного из суспензии, приготовленной по первому варианту, резко снижается при увеличении концентрации углеродного наполнителя до 3 масс. %, а при концентрации 5 масс. % начинает возрастать. Одной из причин повышения удельного электрического сопротивления является возрастание пористости получаемого композита вследствие ухудшения прессуемости шихты, состоящей из наноразмерных частиц компонентов.

На рис.3в показана зависимость пористости от концентрации УНТ в композите  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{УНТ}$ . Остаточная пористость приводит к увеличению контактных расстояний между частицами углеродного наполнителя, затрудняющего электрический транспорт по прыжковому механизму.

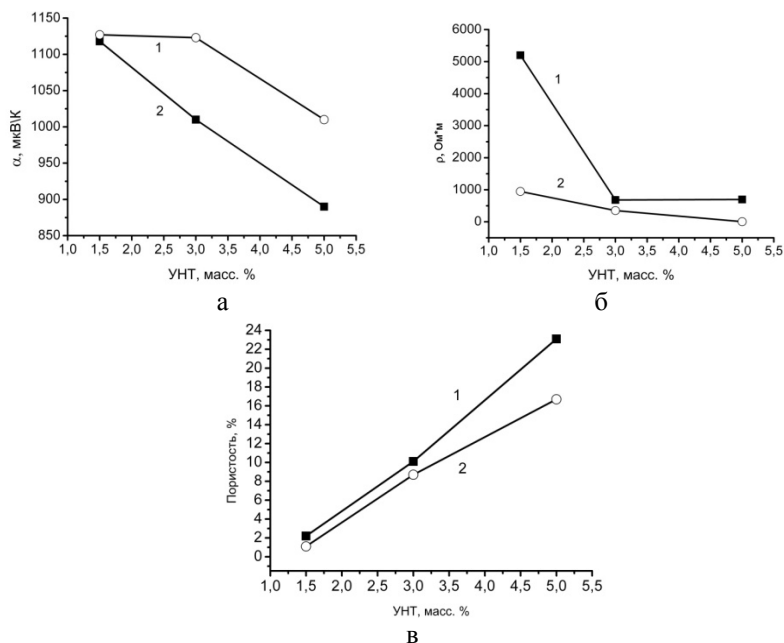


Рис.3. Зависимость термоэдс (а), удельного электрического сопротивления (б) и пористости (в) от концентрации УНТ в композите  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{УНТ}$  при температуре 293К: 1- по первому технологическому варианту; 2-по второму технологическому варианту.

Композиты, полученные из суспензии, приготовленной по второму варианту, имеют удельное электрическое сопротивление в диапазоне от 947 до 4 Ом·м, плавно снижающееся с увеличением концентрации углеродного наполнителя, хотя имеют более высокую остаточную пористость. Предположительно, объяснение этому состоит в том, что суспензии из порошков оксида меди и УНТ в этиловом спирте приготавливались отдельно. Причём суспензия из оксида меди приготавливалась по режимам, обеспечивающим только разрушение агломератов и сохранение сферической формы частиц. Сферические частицы оксида меди образуют межчастичные пространства, эффективный размер которых пропорционален диаметрам частиц. Межчастичные пространства заполнены агломератами УНТ, которые имеют высокую устойчивость и средний диаметр, сопоставимый со средним диаметром межчастичных пространств. Это позволяет получить более высокую электрическую проводимость композита, которая определяется не только собственной электропроводностью углеродного наполнителя и образующихся агломератов, но и количеством и качеством туннельных контактов, позволяющих реализовать проводимость по прыжковому механизму.

Проведенные исследования показывают, что основной проблемой получения эффективных термоэлектрических материалов на основе оксидов меди и углеродного наполнителя является достижение минимального значения среднего расстояния между частицами углеродного наполнителя в оксидной матрице.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-97520)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Панин Ю.В., Макагонов В.А. // XIII Межгосударственный семинар. Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург, ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, 2013. с. 232-237.
2. Sakka Y. Fabrication of highly microstructure controlled ceramics by novel colloidal processing // J. Ceram. Japan. 2006. 114 (5). p. 371-376.
3. Ham H.T., Choi Y.S. and Chung I.J. Colloid Interface Sci., **286**:216 (2005).
4. Xie X.-L., Mai Y.-W and Zhou X.-P. Materials Science and Engineering Rep.,49:89 (2005).
5. Калинин Ю.Е., Макагонов В.А., Панин Ю.В., Щетинин Ю.А.. Электрические свойства нанокompозитов оксид меди-углеродные нановолокна. // Альтернативная энергетика и экология.-2013, №8. С.84-90.