

С.Сейфуллиннің 125 жылдығына арналған «Сейфуллин оқулары – 15: Жастар, ғылым, технологиялар: жаңа идеялар мен перспективалар» атты халықаралық ғылыми-теориялық конференциясының материалдары = Материалы Международной научно-теоретической конференции «Сейфуллинские чтения – 15: Молодежь, наука, технологии – новые идеи и перспективы», приуроченной к 125 - летию С.Сейфуллина. - 2019. - Т.1, Ч.2 - С.243-245

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ ТИПА «ЯДРО - ОБОЛОЧКА»

*Соболева Л.А.,
Маликов И.А.*

Производство наноструктурированных композитных материалов с нужными свойствами является сложным и дорогостоящим процессом. Частицы по типу «ядро-оболочка» содержат по меньшей мере два компонента: материал ядра и материал оболочки. Термоэлектрический материал, содержащий наночастицы по типу «ядро-оболочка», может иметь улучшенную термоэлектрическую эффективность по сравнению с таковой для стандартного термоэлектрического образца. Такая реализация возможна при условии низкой теплопроводности, высокой электропроводности и высокого коэффициента Зеебека. Для типичных однородных термоэлектрических материалов таких, как твердый раствор теллуридов висмута и сурьмы, величина ZT обычно меньше 1. Однако, для однородного объёмного материала теплопроводность и электропроводность коррелируют между собой таким образом, что увеличение электропроводности всегда сопровождается увеличением теплопроводности, поэтому эффект увеличения двух величин одновременно в числителе и знаменателе нивелируется при определении термоэлектрической эффективности.

Термоэлектрический материал содержащий наночастицы по типу «ядро-оболочка» может иметь повышенную величину коэффициента термоЭДС, благодаря увеличению плотности состояний вблизи уровня Ферми, возникающему из-за влияния квантовых ограничений, например, когда оболочка имеет толщину десятки нанометров или меньше. Теплопроводность может быть в дальнейшем уменьшена за счёт фононного рассеяния на границах «ядро-оболочка» и возможно на других границах или за счёт рассеяния на неоднородностях внутри материала [1]. Отсюда можно сделать вывод, что нанокompозитный термоэлектрический материал с частицами по типу «ядро-оболочка» может иметь более высокую термоэлектрическую эффективность ZT , чем однородный объёмный образец.

Материал для ядра должен иметь существенно меньшую теплопроводность, чем для материала оболочки, по крайней мере, в 10 раз ниже теплопроводности материала оболочки. Материалы с низкой теплопроводностью обычно обладают плохой электропроводностью, т.е. таким материалом для ядра могут быть

изоляторы, например, кремнезем (кварц). Материалами для ядра также могут быть диэлектрики.

Оболочка должна иметь толщину в интервале от 0,5 нм до 10 мкм, но наиболее предпочтительно от 1 нм до 500 нм. Для термоэлектрических применений предпочтительно, чтобы материал оболочки в объёмном состоянии проявлял заметные термоэлектрические свойства, как полупроводниковые халькогениды, например, материалы на основе халькогенидов висмута или халькогенидов свинца.

Для достижения выше очерченных аспектов объёмный термоэлектрический материал включает в себя: объёмную кристаллическую матрицу из термоэлектрического материала; и наночастицы, покрытые проводящим материалом, внутри объёмной кристаллической матрицы из термоэлектрического материала. Наночастицы, покрытые проводящим материалом, могут быть внедрены в объёмную кристаллическую матрицу из термоэлектрического материала. От 30 до 100% поверхности наночастиц могут быть покрыты проводящим материалом. Прочность связи между наночастицами и проводящим материалом может быть сильнее, чем между атомами кристаллической структуры самой матрицы из термоэлектрического материала. Диаметр наночастиц может быть идентичным с длиной свободного пробега фонона. Разница между диаметром наночастиц и длиной свободного пробега фонона может быть от 0 до 7 нм. Диаметр самих наночастиц может быть в пределах от 1 до 50 нм.

Разработчики ТЭМ (термоэлектрического материала) для повышения эффективности стали модифицировать термоэлектрические матрицы наночастицами с конфигурацией «ядро - оболочка». Достижение желаемого результата, а именно увеличение термоэлектрической эффективности, происходит из-за уменьшения теплопроводности вследствие фононного рассеяния на границе ядро - оболочка. Оболочка в данном случае должна обладать электропроводностью для обеспечения высокой электродной проводимости.

В связи с этим предлагается следующий метод, сущность которого заключается в следующем: термоэлектрический нанокompозит содержит множество однородных керамических наночастиц (подразумеваются наночастицы халькогенидов висмут-сурьмы), по меньшей мере, с одним типом соединения теллура. Керамические наночастицы имеют средний размер, выбранный в диапазоне от примерно 5 нм до примерно 30 нм и более конкретно до примерно 10 нм. Керамические наночастицы покрыты слоем фуллерена. Покрытие керамических наночастиц в каждом случае содержит один слой с наноструктурированным углеродным материалом по существу с ненарушенной структурой. Наноструктурированный углеродный материал представляет собой немодифицированный фуллерен C₆₀.

Однако, фуллерен является твёрдым материалом (порошком) с высокой плотностью и формирование из него оболочки (пленки) на керамической частице (ядре) является весьма проблематичным. Поэтому, изготовление

модифицированных частицы «ядро - оболочка», по всей видимости, не являются достаточно эффективными.

Однако предлагаемые металлические частицы обладают высокой теплопроводностью, поэтому они не могут быть использованы в качестве модифицированной частицы (ядра). Использование керамических частиц характеризуется сложным многоступенчатым методом получения, что не всегда приводит к получению качественных частиц «ядро-оболочка». Теплопроводность многих из них также является недостаточно низкой. Учитывая данные обстоятельства можно предположить, что использование данного метода не обеспечивает получения материала с высокой эффективностью.

При выполнении работы по модификации халькогениднотермоэлектрика, мы предлагаем внедрение в термоэлектрическую матрицу углеродсилоксановые наночастицы с конфигурацией «ядро - оболочка, получаемые пиролизным отжигом полиэдрических органосилесеквиоксидов [2].

Органосилесеквиоксидные соединения полиэдрической (квазикристаллической) структуры представляют собой нерастворимые в органических растворителях низкомолекулярные полимерные продукты поликонденсационного типа, температура стеклования ($T_g, ^\circ\text{C}$) которых находится выше их термодеструкции. В результате гидролитической поликонденсации органотрихлорсиланов (ОТХС) в солянокислой гомофазной среде развивается внутримолекулярный механизм трехмерной конденсации с циклизацией образующихся силоксановых связей и образованием тетрамерных (по кремнию) циклов, которые формируют полиэдрические замкнутые структуры и мелкодисперсные частицы на их основе. Для получения органосилесеквиоксидов кубического строения в качестве исходных продуктов используют трехфункциональныеорганохлорсиланы или их смеси с тетрафункциональнымхлорсиланом при их мольном соотношении, равном $1:\leq 1$. При отжиге описанных метилсилесеквиоксидных частиц идет процесс дегидрогенизации, происходит структурный переход полимер - аморфный диоксид кремния.

Результатом пиролизного отжига является образование слоя углерода (оболочка), покрывающего диоксид кремния (ядро). Исследуемые в работе винилсилесеквиоксиды (ВССО) в виде тонкопленочных покрытий обладают по сравнению с метилсилесеквиоксидными (МССО) аналогичного строения меньшей энергией термоокислительной деструкции Si - Cсвязей, что обуславливает их более низкую температуру структурного перехода полимер - аморфный диоксид кремния [3].

Таким образом, структурирование ВССО в атмосфере водорода приводит, в конечном счете, к полной дегидрогенизации и превращению пленки полимера в плотносшитое неорганическое покрытие $\alpha\text{-SiO}_{1,5} : \text{C}_2$. Структурирование сопровождается изменением цвета пленок.

Отожженные частицы используются в качестве материала для внедрения в термоэлектрическую матрицу с целью улучшения термоэлектрических характеристик, а именно для увеличения эффективности. Достижение увеличения термоэлектрической эффективности ожидается за счет уменьшения теплопроводности вследствие рассеяния фононов на границе ядро - оболочка. Материал оболочки должен обладать высокой электропроводностью, а ядро, в свою очередь, должно быть с низкой теплопроводностью, что реализуется, с использованием полиорганосилоксанов [4].

В настоящее время большое внимание технологов привлекают наноструктурированные термоэлектрические материалы, полученные методами порошковой металлургии, использующие современное технологическое оборудование, включая высокоэнергетические шаровые мельницы, атриторы, перчаточные боксы для работы с высоко дисперсными порошками, имеющими защитную атмосферу (Ar, N₂) с низким содержанием остаточного кислорода и влаги, и метод искрового плазменного спекания (метод SPS) для компактирования наноразмерных порошков, а также разнообразные методы измерения термоэлектрических свойств материала.

Список литературы

1. Мельников М.Я., Трахтенберг Л.И. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов, Москва: Техносфера, 2016.-614 с.
2. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты, Москва, Сайнс-пресс, 2007. - 194 с.
3. Marchetti, Alessandro; Chen, Juner; Pang, Zhenfeng; и др. Understanding Surface and Interfacial Chemistry in Functional Nanomaterials via Solid-State, NMR ADVANCED MATERIALS, Том: 29, Выпуск: 14, Специальный выпуск: SI Номер статьи: 1605895, APR 11 2017.
4. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы, Справ.изд. - М.: Металлургия, 1994. - 128 с.