

Метал-вуглецеві нанокомпозити для альтернативної енергетики



Галина Михайлова

канд. фіз.-мат. наук,
ст. наук. співроб.

відділу електронної структури
та електронних властивостей
Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова
НАН України,
м. Київ

Стрімкий розвиток людства супроводжується прискореним зростанням потреб в енергії. Однак обмеженість викопних видів палива та суттєве забруднення навколишнього середовища через їхнє масове та неконтрольоване використання вимагають впровадження альтернативних джерел енергії. Найбільших успіхів у вирішенні цієї проблеми було досягнуто в напрямі гідро- та вітроенергетики.

Останнім часом значна частка електроенергії виробляється за рахунок прямого перетворення теплової та променистої енергії на електричну за допомогою термо- і фотоелектричних перетворювачів. Однак використання фотовольтаїки вимагає задіяння великих площ під сонячні ферми через низьку питому потужність сонячних панелей. Крім того, виробництво та утилізація сонячних панелей становлять суттєву загрозу для оточуючого середовища.

Відомо, що більш потужними є *термоемісійні прямі перетворювачі теплової енергії на електричну*, які до того ж можуть виготовлятися з нетоксичних матеріалів.

В ІМФ НАНУ проводяться дослідження з розробки, синтезу та підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів, які одержуються в рамках зелених технологій, новітніх матеріалів для водневої енергетики та для високотемпературного термоемісійного перетворення енергії.

Один з напрямів моєї роботи є пошук та дослідження матеріалів для низькотемпературних термоемісійних перетворювачів (ТЕП). На відміну від високотемпературних аналогів, розрахованих на утилізацію теплової енергії високотемпературної фази згорання органічного або ядерного палива низькотемпературні термоемісійні перетворювачі орієнтовані на використання екологічно безпечної концентрованої сонячної енергії. Для цього необхідно зменшити роботу виходу електродів ТЕПів і відповідно їхню робочу температуру, що, як показують дослідження, є можливим лише за рахунок ускладнення структури та принципів функціонування ТЕПу.

Довгий час прогрес у цій сфері стримувався через відсутність необхідних матеріалів та технологій. Розвиток нанотехнологій, особливо поява вуглецевих наноматеріалів, відкрив перспективи розвитку в цьому напрямі. Зацікавленість у вуглецевих наноматеріалах обумовлена їхніми надзвичайними властивостями: вони поєднують у собі високі міцність та пружність, тепло- та електропровідність. Механічна деформація та дефекти впливають на електронну структуру, концентрацію вільних носіїв заряду, електричні, емісійні та інші властивості вуглецевих нанотрубок.

З усього різноманіття алотропних форм вуглецю найбільш цікаві ті структури, які забезпечують велике (аспектне) відношення довжини до ширини, а саме ОВНТ, БВНТ та одно- і багаточарові графенові листи.

Нанокомпозити з вуглецевими наноструктурами – приваблива альтернатива звичайним композиційним матеріалам. Їх уже застосовують в спортивних товарах, різних видах текстилю (наприклад, кардіодатчики), в автомобіле- та машинобудуванні, авіакосмічній галузі, різноманітних сенсорах та інших пристроях сучасної електроніки.

На шляху широкого застосування сучасних накопичувачів та прямих перетворювачів енергії нанотехнології та вуглецеві наноматеріали можуть подолати основні стримуючі фактори, зокрема високу ціну, складність експлуатації та швидку деградацію традиційних матеріалів для фотоелектричних та термоемісійних перетворювачів енергії.

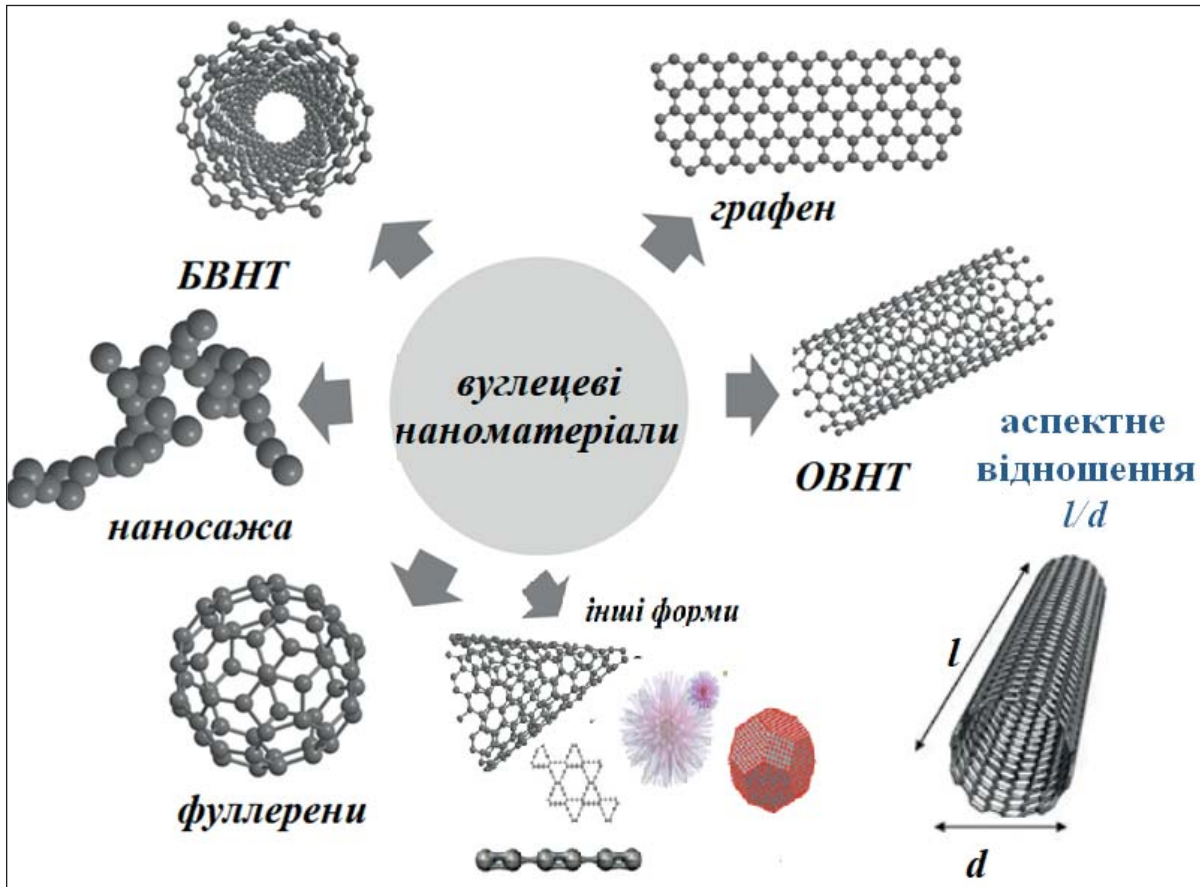
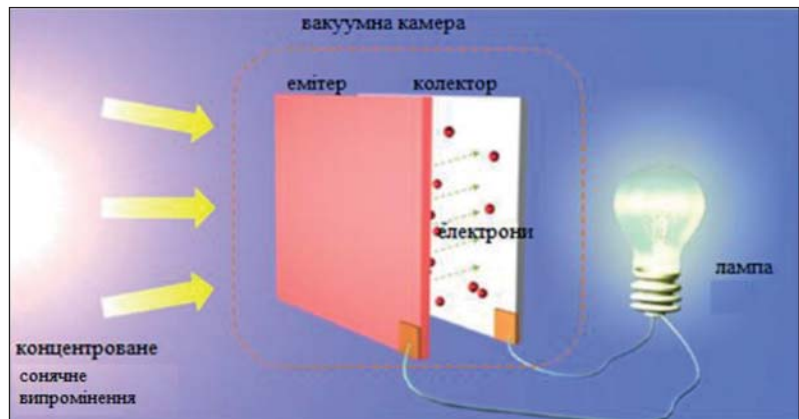


Рис. 1. Різноманіття вуглецевих наноматеріалів



Термоемісійний метод перетворення енергії базується на відкритому в 1883 році *Томасом Едісоном* явищі термоелектронної емісії, яке полягає у випуску електронів з поверхні речовини при її нагріванні (рис. 2). У разі забезпечення безперервного підведення тепла до емітера і відповідного охолодження колектора у зовнішньому колі буде підтримуватися електричний струм, і таким чином на корисному навантаженні буде виконуватися робота.

Існуючі термоемісійні перетворювачі з тугоплавких металів дозволяють отримати високу густину емісійного струму лише за високих температур, які є в середині ядерних реакторів та на високотемпературних стадіях горіння органічного палива. Для масового застосування цього виду прямого перетворення енергії необхідно при збереженні показників емісії електронів з катоду ТЕП суттєво знизити його робочу температуру до рівня, який могли б забезпечити зокрема невеликі концентратори сонячного випромінювання (рис. 2). **Вуглецеві нанотрубки** можуть слугувати джерелами інтенсивної автоелектронної емісії.

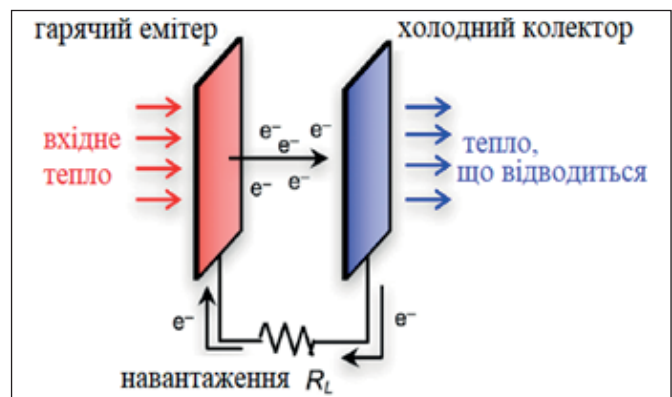


Рис. 2. Принцип роботи ТЕП

Їхня квантово-механічна природа може забезпечити безінерційність руху електронів вздовж вісі нанотрубки та тунельний механізм їхньої емісії, який не потребує великих енергетичних витрат (рис. 3).

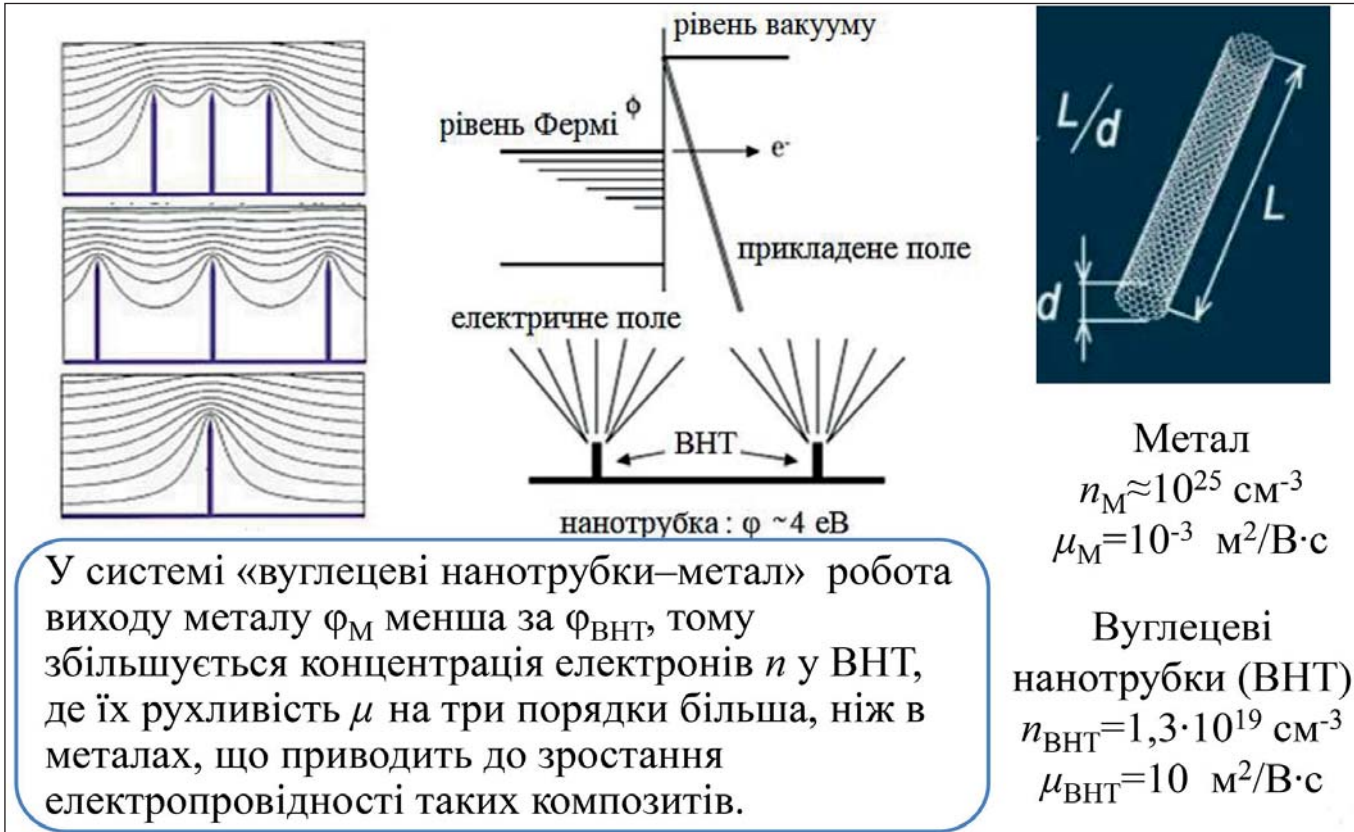
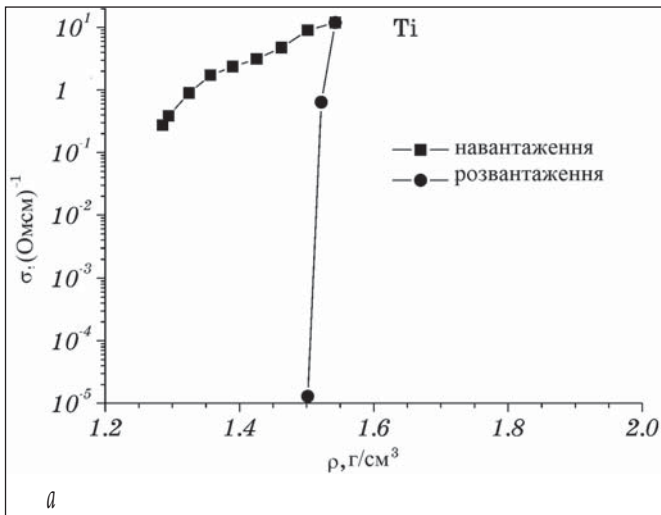


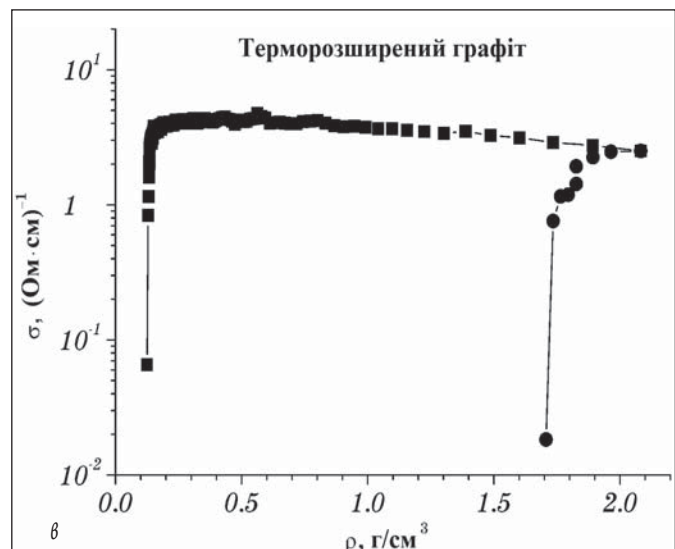
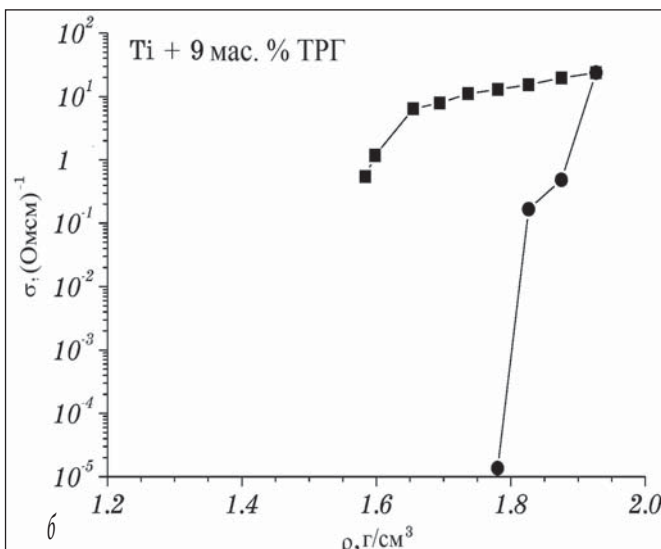
Рис. 3. Схематичне зображення механізму емісії з вуглецевих нанотрубок [1]



Метали мають високу концентрацію носіїв заряду при відносно низькій рухливості. У провідних вуглецевих наноструктур протилежна ситуація: низька концентрація носіїв заряду поєднується з їхньою дуже високою рухливістю вздовж графеноподібних площин, яка на 3–4 порядки вища, ніж у металах (рис. 3).

Частинки металу виступають для мережі вуглецевих наноструктур головним чином як постачальники вільних електронів.

Рис. 4. Деформаційні залежності електропровідності σ : а – порошку титану з середнім розміром частинок 100 мкм; б – композиту Ti+9 мас. % ТРГ; в – терморозширеного графіту від зміни їхньої густини в процесі стиснення [2, 3]



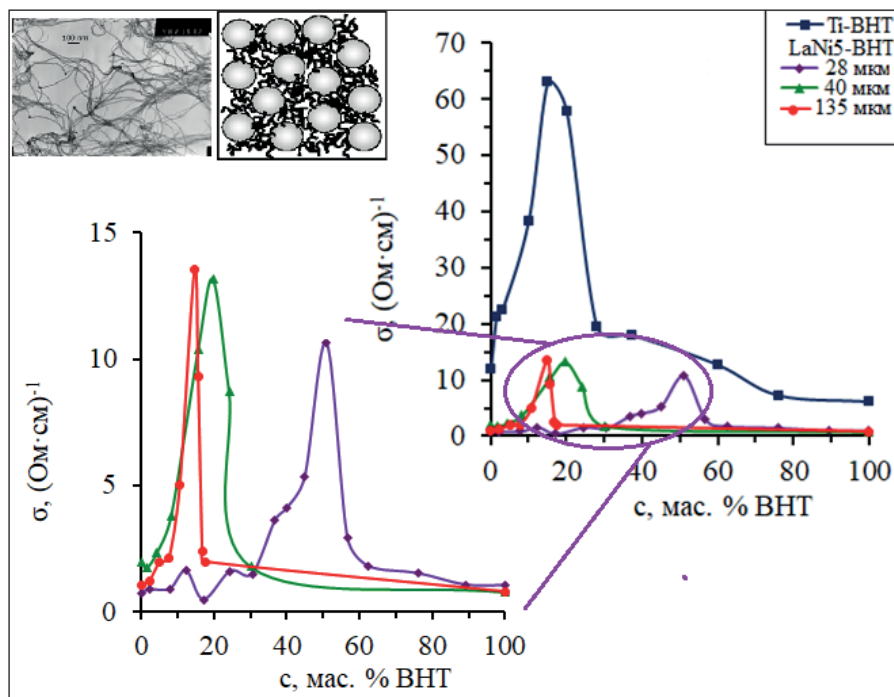


Рис. 5. Залежності максимальних значень електропровідності (σ_{\max}) систем Ti-BHT, LaNi5-BHT від концентрації (с) BHT для різного розміру частинок металу ($\text{Om}\cdot\text{cm})^{-1}$

Це дозволяє використовувати вуглецеві наноструктури для функціоналізації дрібнодисперсних порошоків металів з метою створення нових композитних матеріалів для електродів низькотемпературних термоемісійних перетворювачів, для яких важливим є сильно нерівноважний стан електронної підсистеми, а також самі електронна структура та геометрія поверхні. При цьому напруженість електричного поля навколо об'єктів з високим аспектним відношенням може зростати на кілька порядків, що значно зменшує потенціальний бар'єр для електронів і тим самим сприяє зростанню частки електронів, що виходить з катода переважно за допомогою тунельного механізму.

У роботах [2, 3] показано, що створення метал-вуглецевих композитів уможливує поєднання переваг обох цих видів матеріалів завдяки появі в них якісно нових характеристик, які не властиві жодній з вихідних компонент. Саме такі композитні матеріали є перспективними для створення «холодних» катодів для енергії ТЕПів. Тому для забезпечення емісії при менших температурах до металу катода додаються вуглецеві наноструктури, що на поверхні катода виконують роль емітерів електронів. Керовані в цьому випадку структура, аспектно відношення і орієнтація вуглецевих наноструктур дозволяють визначати оптимальні технологічні умови одержання нових матеріалів для теплової та сонячної енергетики.

Нові наноматеріали створювалися шляхом механічного змішування вуглецевих наноструктур та порошоків металів, наприклад, титану і BHT або TRG. Значні зміни в їхніх механічних та електричних характеристиках свідчать про утворення композитів з новими якостями (рис. 4).

Для дослідження електропровідних властивостей отримані системи «метал-вуглецеві наноструктури» поміщалися в діелектричний циліндр під поршнем. Як свідчать одержані результати, при зменшенні об'єму одержаних сумішей в циліндрі під поршнем та прикладанні зовнішнього електричного поля їхня електропровідність зростала до деякого максимального значення. Після досягнення

максимально можливого стиснення проводяться розвантаження та вимірювання електропровідності при зворотному ході поршня.

Для порошку титану характерна майже повна відсутність пружної складової – відновлення форми практично не відбувається. Додавання до порошку титану TRG несуттєво підвищує пружні характеристики композиту, але суттєво збільшує максимальне значення електропровідності через заповнення порожнин між частинками металу нановуглецевим матеріалом. Провідність цього матеріалу при стисканні композиту зростає завдяки появі в його об'ємі провідних містків із вуглецевих наночастинок, яким притаманна значно більша, ніж Ti, рухливість зарядів вздовж графенових площин, які мають численні контакти з частинками титану, що призводить до зростання у вуглецевій компоненті кількості вільних електронів.

Таким чином, композитні матеріали типу метал-BHT та метал-TRG набувають нових якостей, яких не було у жодній з їхніх вихідних чистих компонент, що і дозволяє використовувати такі композити при створенні матеріалів для «холодних» катодів фототермоемісійних перетворювачів. Суттєві зміни електропровідності спостерігаються й для інших систем, зокрема для систем на основі LaNi_5 , що також обумовлено переходом електронів з металічних частинок до нанотрубок. При цьому спостерігається зсув вліво максимального значення на кривій залежності електропровідності від концентрації нанотрубок в композиті LaNi_5 зі зменшенням розміру частинок (рис. 5).

Композит на основі титану з BHT має майже на порядок більші значення електропровідності, ніж композити на основі LaNi_5 . Композит Ti + 9 мас. TRG вивчали за умов опромінення в концентраторі сонячного світла (рис. 6).

На зразках такого типу вперше спостерігали напругу й постійний струм за температур 170–350 °C, що в 3–9 разів нижче робочих температур традиційних ТЕПів, виготовлених з тугоплавких металів.

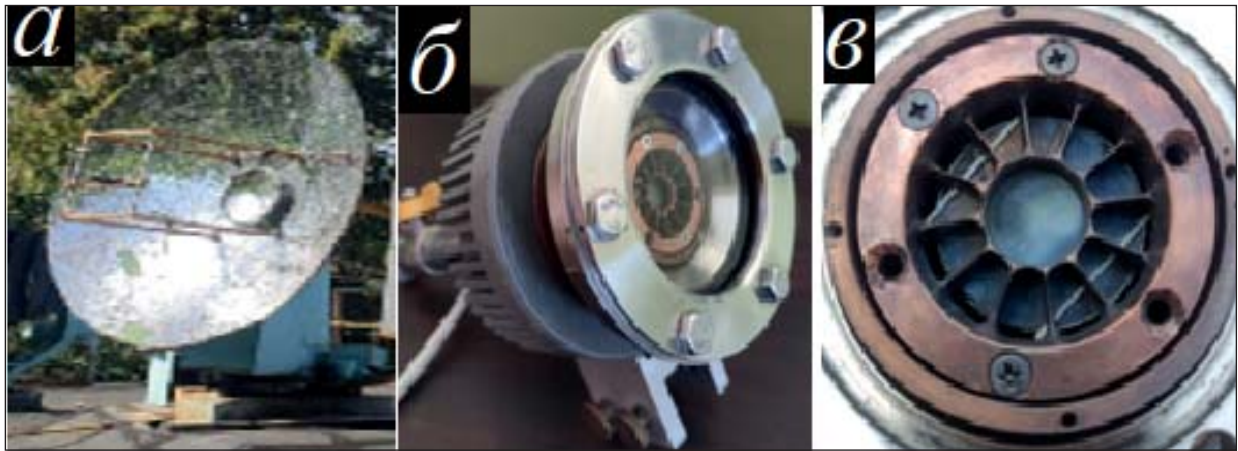


Рис. 6. Параболічний концентратор сонячного світла *a* та вакуумна камера *б* зі зразком *в*

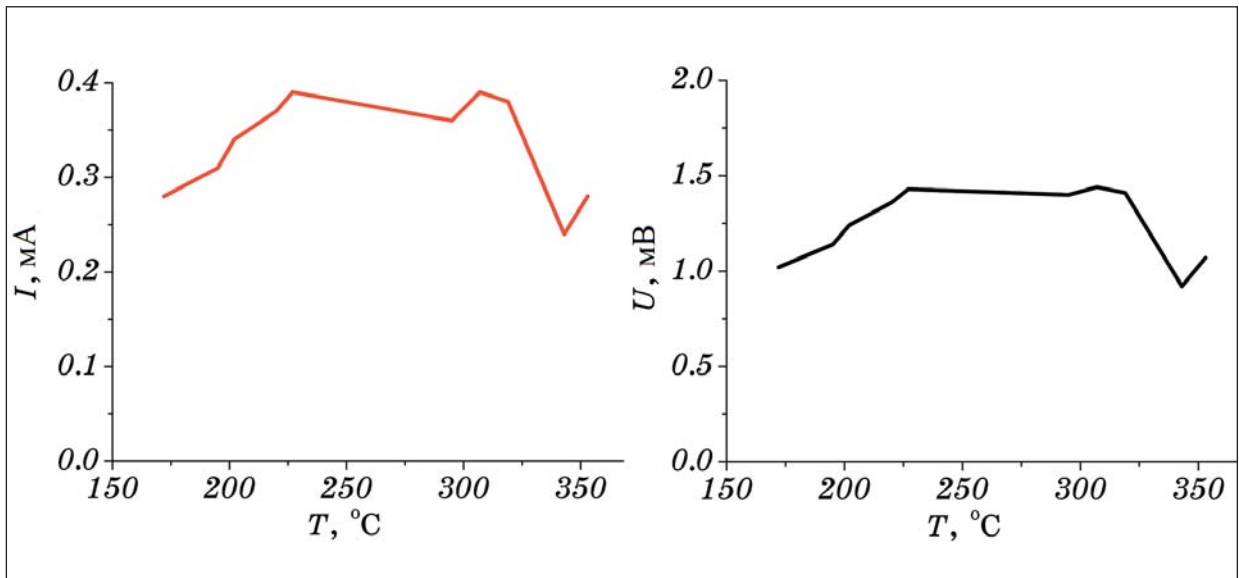


Рис. 7. Залежності напруги U та сили струму I в замкнутому електричному контурі від температури T [4]

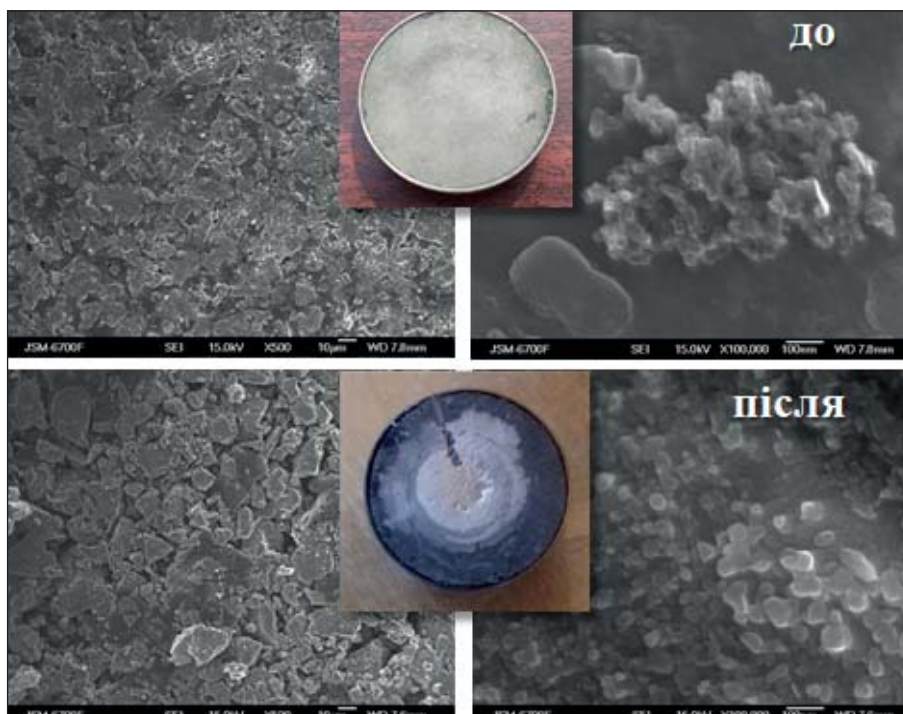


Рис. 8. Композит Ti-TRG до та після впливу концентрованого сонячного випромінювання

При цьому струм спостерігався в замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів (рис. 7).

Це підтверджує можливість створення «холодних» катодів для ТЕПів на основі запропонованого композиту.

Також було виявлено зміну морфології поверхні та хімічного складу зразка композиту під впливом концентрованого сонячного випромінювання та температур, викликаних ним (рис. 8). Після нагрівання зразка на сонці його поверхня стала більш розвиненою завдяки виділенню ТРГ з деяких малих порожнин між частинками Ті та утворенню на цих частинках нових вуглецевих наноструктур, які на катоді мають вигляд окремо розташованих наростів із діаметром у десятки нанометрів, що забезпечує значне збільшення внеску від автоелектронної емісії.

Принципово важливу роль також відіграє наявність йонів цезію на поверхнях електродів та у вакуумній щілині.

Актуальність та перспективність вищеописаних досліджень полягає у більшій поширеності та доступності низькотемпературних джерел енергії, тому важливо дослідити можливість прямого перетворення теплової та променевої енергії в електричну за температур, менших 600 °С.

Таких температур можна легко досягти, використовуючи концентроване сонячне випромінювання. Однак необхідність одночасного контролю над безліччю параметрів термоемісійної системи досі не дозволяє перейти від переважно теоретичного розгляду низькотемпературного перетворення енергії до широкої практичної реалізації таких ТЕПів.

Досягнуті нами робочі температури у разі менші за всі відомі з літератури аналогічні показники не лише для ТЕПів на основі тугоплавких металів, а й для систем з «холодними» катодами [5].

Отже, на основі вищесказаного можна зробити такі висновки:

1. У функціоналізованих вуглецевими наноструктурами композитах на основі порошків металів спостерігаються суттєві зміни механічних та електричних характеристик.

2. Металеві частинки виступають для провідної мережі з вуглецевих наноструктур переважно у ролі постачальника вільних носіїв заряду та утримуючого каркасу.

3. Це дозволяє використовувати такі композити при створенні катодних матеріалів для низькотемпературних термоемісійних перетворювачів, для яких важливими є як високі показники нерівноважності електронної підсистеми, так і електронна структура та морфологія поверхні катода. ■

Література

1. Zhu W. et al. Diamond and Related Materials, No. 10: 1709–1713 (2001).
2. Mykhailova H.Yu., Nishchenko M.M., Kovalchuk B.V. et al. Universal J. Mater. Sci., 4, No.5:109 (2016).
3. Михайлова Г.Ю., Ленъ Є.Г., Галстян І. Є. та ін. Металлофіз. новітні технол., 42, No. 4: 575–593 (2020).
4. Galstian I.Ye. et al. Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 42, No. 4: 451–470 (2020).
5. Xiao G. et al. Applied Energy, No. 208: 1318-1342 (2017).



Олександр Габович

доктор фіз.-мат. наук,
пров. наук співроб.,

Інституту фізики НАН України,,
м. Київ

РОЗДУМИ ЧЛЕНА РАДИ ІЗ ЗАХИСТУ ДИСЕРТАЦІЙ ІНСТИТУТУ МЕТАЛОФІЗИКИ ім. Г.В. КУРДЮМОВА НАН УКРАЇНИ

**Героїв скільки та подій,
Рисунків і табличних чисел!
Старі, змужнілі й молоді,
Ті, хто в кріслах, і хто без крісел.**

**І кожен ніс своє добро,
Свою зароблену скарбничку.
Хтось відкривав світи пером,
А хтось омріяну дрібничку.**

**Лягли цеглини на місця,
І байдуже, в якому віці,
Бо фізиці нема кінця
Під світлим прапором традицій.**

**Те, що задумав Архімед,
І те, що Ньютон дав нащадкам,
Нас вічно рухає вперед
І залишається на згадку.**

**Мала піщинка між людей,
Надрукувавши формул низку,
Я – вічний учень і спудей,
Рядок у обраному списку!**

30 грудня 2020 року