



МИХАЙЛОВА

Галина Юрійвна –

кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу електронної структури та електронних властивостей Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

За матеріалами наукового повідомлення
на засіданні Президії НАН України
31 березня 2021 року

Досліджено електропровідні властивості системи порошковий титан – багатoshарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ) у процесах встановлення між її компонентами електричних контактів при деформації стискування. Спостерігається утворення композитів, яке супроводжується зростанням електропровідності матеріалу, що зумовлено переносом електронів з частинок металу до БВНТ. Показано, що використання композитів метал – вуглецеві наноструктури відкриває шлях до створення «холодних» катодів термоемісійних перетворювачів (ТЕП), які можуть працювати від низькотемпературних джерел енергії. Використання катода з композиту Ti – терморозширений графіт при опроміненні ТЕП концентрованим сонячним світлом дозволило вперше спостерігати напругу і постійний струм за температур 170–350°C, що є до 9 разів нижчими за робочі температури традиційних ТЕП, виготовлених з тугоплавких металів. При цьому струм спостерігався в замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів. Встановлені механізми генерації струму і напруги у ТЕП з композитним катодом дозволили сформулювати фізичні принципи побудови «холодних» електродів для прямих емісійних перетворювачів концентрованої сонячної енергії на електричну.

Ключові слова: концентрована сонячна енергія, низькотемпературні термоелектричні перетворювачі, композити метал–наноструктурований вуглець.

Технологічний розвиток супроводжується прискореним зростанням енергетичних потреб, які сьогодні людство задовольняє переважно спалюванням викопного палива та використанням ядерної енергії. Масове використання цих джерел енергії призводить до накопичення в атмосфері надлишкового вуглекислого газу, зміни теплового балансу Землі та зростання ядерних ризиків. Обмеженість запасів цих видів палива та суттєве забруднення навколишнього середовища через їх використання актуалізують дослідження і впровадження методів та засобів використання альтернативних джерел енергії.

Найпомітніших успіхів на цьому шляху було досягнуто в гідро- та вітроенергетиці. Останнім часом значна частка електроенергії виробляється прямим перетворенням теплової та променистої енергії на електричну за допомогою термо- і фотоелектричних перетворювачів. Перевагами сонячної енергетики є практична невичерпність цього джерела енергії, його екологічна чистота та безпечність, зокрема відсутність теплового забруднення. Однак використання фотовольтаїки потребує великих площ для розміщення сонячних ферм через низьку питому потужність сонячних панелей (питома потужність традиційного ТЕПа становить ~ 30 Вт/см², а сонячної батареї — $\sim 0,05$ Вт/см², тобто на 3 порядки нижча). Крім того, виробництво та утилізація сонячних панелей істотно забруднюють навколишнє середовище.

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

В Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України вже тривалий час проводяться дослідження з розроблення, синтезу та підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів у рамках «зелених» технологій, новітніх матеріалів для водневої енергетики та для високотемпературного прямого термоемісійного перетворення енергії. Останнім часом проводиться також пошук матеріалів для низькотемпературних термоемісійних перетворювачів (ТЕПів). На відміну від високотемпературних аналогів, розрахованих на утилізацію теплової енергії високотемпературної фази згоряння органічного або ядерного палива, низькотемпературні ТЕПи можуть бути зорієнтовані на використання екологічно безпечної сонячної енергії.

Для створення низькотемпературних ТЕПів необхідно зменшити роботи виходу їх електродів, що, як свідчать результати наших досліджень, можливо лише за умови ускладнення структури та принципів функціонування ТЕПів. Тривалий час прогрес у цій сфері стримувався відсутністю необхідних матеріалів і технологій. Розвиток нанотехнологій та

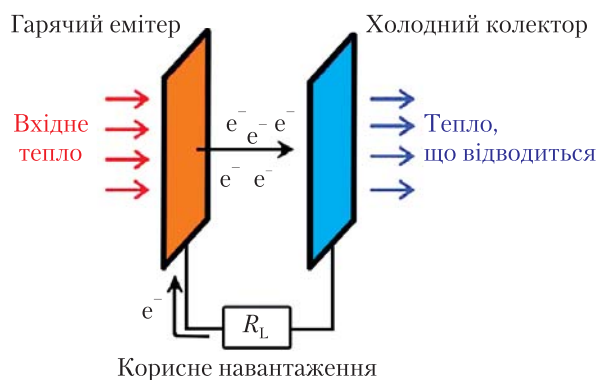


Рис. 1. Принципова схема прямого термоемісійного перетворювача теплової енергії на електричну

поява нових наносистем прискорили пошук ефективних і дешевих матеріалів для прямих термофотоемісійних перетворювачів сонячної енергії на електричну.

Високотемпературний термоемісійний перетворювач. Дія традиційного термоемісійного перетворювача заснована на доволі простих принципах. З гарячого електрода (емітера) відбувається емісія електронів, які через вакуумну щілину потрапляють на холодний електрод (колектор) [1, 2]. У результаті емітер заряджається позитивно, а колектор — негативно. Між ними виникає різниця потенціалів, величина якої залежить від різниці робіт виходу електродів (рис. 1).

Роботи зі створення ефективного високотемпературного ТЕПа з різною інтенсивністю тривають уже близько 60 років [3, 4]. За цей час було розроблено та успішно випробувано низьку дослідних зразків відповідних енергоустановок для перетворення теплової енергії ядерного палива на електричну з метою живлення бортових приладів космічних апаратів. Подальше вдосконалення традиційних ТЕПів пов'язане не стільки з інженерним поліпшенням їх конструкції, скільки з пошуками нових електродних матеріалів із заданими емісійними характеристиками [5] та вибором оптимальних режимів роботи.

Головним недоліком традиційного термоемісійного перетворення енергії для потреб як наземної, так і космічної енергетики є необхід-

ність нагрівання катода до високих температур [6, 7], за яких відбувається інтенсивне випаровування навіть тугоплавких металів. Через це ТЕПи з високою густиною потужності та робочими температурами, вищими за 1400 °С, досі не набули широкого застосування. Крім того, високотемпературні джерела тепла є менш технологічними і доступними для використання, ніж низькотемпературні. Тому розвиток прямих емісійних перетворювачів теплової та променистої енергії на електричну в діапазоні робочих температур 300–600 °С є актуальним. Таких температур можна легко досягти нагріванням матеріалів невеликими концентраторами сонячного випромінювання. При цьому необхідно синхронно зменшувати роботу виходу як на катоді, так і на аноді, оскільки різниця між ними визначає напругу, яку видаватиме ТЕП.

Низькотемпературний термоемісійний перетворювач. Сьогодні з'явилися нові матеріали і технології, які уможливають вирішення проблеми низькотемпературного термоемісійного перетворення сонячної енергії на електричну. Так, останніми роками увагу дослідників привертають рекордно високі автоемісійні характеристики вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [8]. Автоелектронна емісія з катода завдяки квантово-механічній природі процесу тунелювання не потребує нагрівання, а тому наноструктури з великим аспектним відношенням є найбільш енергетично ефективними і можуть успішно конкурувати з традиційними катодними матеріалами.

Дійсно, у попередніх роботах, у яких досліджувалося пряме емісійне перетворення концентрованого сонячного випромінювання на електричну енергію, було показано [10, 11], що порівняно з металевими катодами [9] вуглецеві нанотрубки є більш ефективним емітером електронів. Так, при нагріванні катода, виготовленого з суміші вуглецевих і бор-нітридних нанотрубок з добавками цезію, концентрованим сонячним випромінюванням до 400 °С між електродами виникав дуговий розряд з емісійним струмом до 0,1 А/см², а значення електрошумної сили сягали 2,5 В [12]. При моделюванні процесу перетворення сонячного випро-

мінювання лазерними (YAG:Nd) імпульсами мілісекундної тривалості для катодів із суміші $\text{LaNi}_5 + \text{ВНТ} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cs}$ було отримано струми до 10 А/см². Встановлено, що як для електродів з тугоплавких металів (W, Mo) [7, 13], так і для «холодних» (до 600 °С) електродів [14] на ефективність прямого перетворення теплової енергії на електричну суттєво впливають тиск і склад залишкової атмосфери у вакуумній камері, чистота і адсорбційні (переважно щодо Cs) властивості поверхонь електродів.

Реалізація ідеї прямого перетворення сонячної енергії на електричну емісійним способом за низьких температур можлива в разі використання як катодних матеріалів метал-наповуглецевих композитів [14–16]. Відомо, що металам властива висока концентрація носіїв заряду, але низька їх рухливість, а у вуглецевих наноструктурах, навпаки, низька концентрація носіїв заряду поєднується з їх дуже високою рухливістю вздовж графенових площин, яка на 3–4 порядки вища, ніж у металах. Створення метал-вуглецевих композитів відкриває перспективи для поєднання переваг обох цих типів матеріалів та отримання якісно нових характеристик, не притаманних як жодній з вихідних систем, так і звичайній суміші порошків компонентів. При цьому частинки металу для провідної мережі з вуглецевих наноструктур в об'ємі композиту переважно відіграють роль постачальника вільних електронів, а утворені після попереднього відпалу на поверхні частинки металу вуглецеві наноструктури з широкими забороненими зонами, характерними для *sp*³-гібридизованого вуглецю, можуть мати від'ємну спорідненість до електрона, яка спрощує автоелектронну емісію. Це дає змогу використовувати вуглецеві наноструктури для надання необхідних функціональних властивостей новим композитним матеріалам, тобто для функціоналізації дрібнодисперсних порошків металів з метою створення електродів низькотемпературних термоемісійних перетворювачів.

З іншого боку, частинки металу також змінюють властивості вуглецевої компоненти композиту, не лише збільшуючи електронну

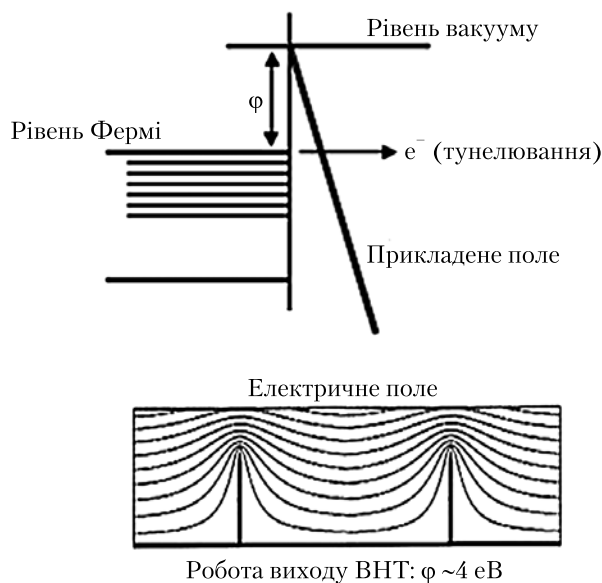


Рис. 2. Ілюстрація ефектів Шоттки та зростання напруженості електричного поля в околі ВНТ з великим аспекним відношенням [8]

концентрацію, а й відіграючи роль скріплювального каркасу та джерела сильно нерівноважних «гарячих» електронів, збуджених сонячним випромінюванням, які можуть з більшою ймовірністю тунелювати крізь тонкий шар sp^3 -гібридизованого аморфного вуглецю з малою спорідненістю до електрона та покидати катод за низьких температур. Також з точки зору функціоналізації композитного матеріалу важливу роль відіграють неоднорідності електронної структури (які формують, зокрема, адсорбовані іони цезію) та геометрія поверхні. При цьому напруженість електричного поля навколо об'єктів з високим аспекним відношенням (вістря ВНТ, тонкі леза графенових площин, пухирці аморфного вуглецю на поверхні металевих частинок) може зростати на кілька порядків, що згідно з ефектом Шоттки значно зменшує потенціальний бар'єр для електронів і тим самим сприяє зростанню частки електронів, що виходять з катода за допомогою тунельного механізму (рис. 2).

Нові катодні матеріали створено механічним змішуванням вуглецевих наноструктур та дрібнодисперсних порошків металів, напри-

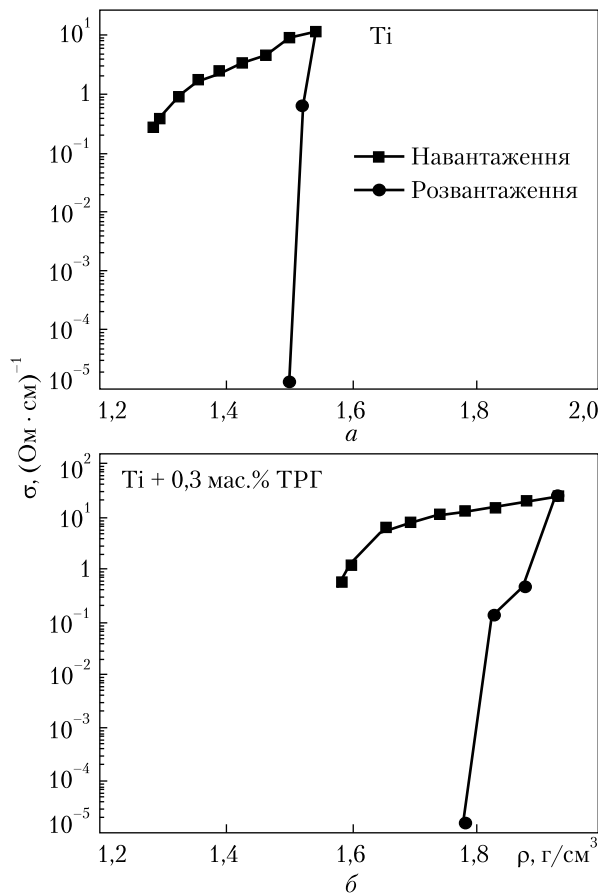


Рис. 3. Деформаційні залежності електропровідності порошків Ті (а) та композиту Ті–ТРГ (б) [14]

Максимальні значення електропровідності σ_{\max} та відносної деформації ϵ порошкових композитів та їх чистих компонент [14]

Склад зразка (мас. %)	σ_{\max} , $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$	ϵ , %
Ті	11,94	2,0
ТРГ	4,72	18,0
Ті+0,3%ТРГ	23,70	7,3
Ті+1,5%ВНТ+1,5%ТРГ	19,75	5,8

клад титану та ВНТ або терморозширеного графіту (ТРГ). Значні зміни в їх механічних та електричних характеристиках (див. табл.) свідчать про утворення композитів з новими якостями. Для дослідження електропровідних властивостей отримані системи поміща-

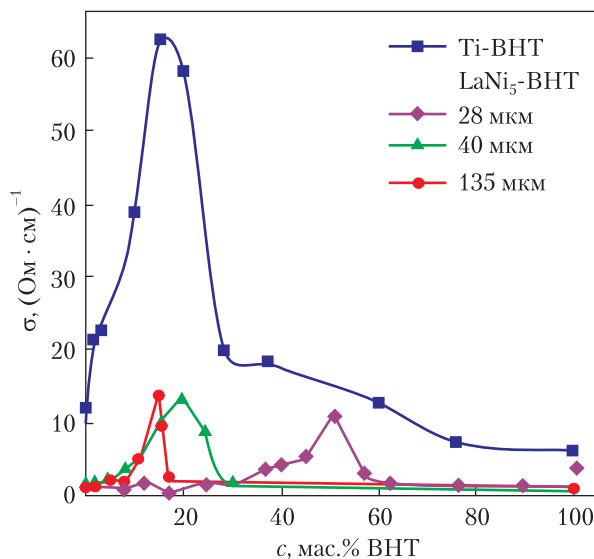


Рис. 4. Залежності від концентрації ВНТ максимальних значень електропровідності систем Ti-BHT та систем LaNi₅-BHT з різними розмірами частинок металу [15, 16].

лися в діелектричний циліндр під поршнем. При зменшенні об'єму одержаних сумішей їх електропровідність зростала до деякого максимального значення (σ_{\max}). Після досягнення максимально можливого стиснення проводилися розвантаження та вимірювання електропровідності при зворотному ході поршня.

На рис. 3 наведено деформаційні залежності електропровідності порошкових титану та композиту Ti-TRG. Можна бачити, що для порошку титану характерна майже повна відсутність пружної складової при його деформації — відновлення форми практично не відбувається (рис. 3а). Додавання до порошку Ti малої частки TRG несуттєво підвищує пружні характеристики композиту, але істотно збільшує максимальне значення електропровідності (див. табл. та рис. 3б). Це відбувається, по-перше, через заповнення порожнин між частинками металу нановуглецевим матеріалом, провідність якого при стисканні композиту зростає завдяки появі в його об'ємі провідних містків з вуглецевих наночастинок, яким притаманна значно більша, ніж у Ti, рухливість зарядів уздовж графенових площин. По-друге, вуглецеві наночастилки мають чис-

ленні контакти з частинками Ti, що приводить до зростання у вуглецевій компоненті кількості вільних електронів.

Аналогічні ефекти спостерігаються й у випадку змішування порошку титану з багатостінними ВНТ (БВНТ) у процесах встановлення між компонентами електричних контактів за деформації стискання. Максимальні значення на деформаційних залежностях електропровідності систем Ti-БВНТ з різними концентраціями БВНТ наведено на рис. 4 [16]. Видно, що в разі збільшення концентрації БВНТ до 15 мас.% утворення композиту супроводжується зростанням електропровідності матеріалу більш ніж у 5 разів порівняно з вихідним порошком титану, а за ще більших концентрацій БВНТ електропровідність зменшується до значень, характерних для чистого масиву БВНТ.

Подібні зміни електропровідності виявлено й для інших систем, наприклад для LaNi₅-BHT [15]. У цих системах також спостерігався значний зсув управо максимуму концентраційних залежностей електропровідності зі зменшенням у композиті розміру частинок LaNi₅ (рис. 4). Зазначимо, що композити на основі титану з ВНТ мають майже на порядок більші значення електропровідності, ніж композити на основі LaNi₅ з ВНТ.

Отже, композитні матеріали типу метал-ВНТ та метал-TRG набувають нових якостей, яких не було у жодній з їх вихідних компонент, що робить такі композити перспективними для виготовлення «холодних» катодів термофотоemisійних перетворювачів, для яких важливими є як високі показники електропровідності, так і геометрія поверхні, а саме, наявність окремо розташованих елементів поверхні композиту у вигляді гострих голок нанотрубок або лез графенових шарів.

В умовах опромінення в концентраторі сонячного світла на ТЕПі з катодом, виготовленим з композиту Ti-0,3 мас.% TRG, уперше спостерігали [14] напругу і постійний струм за температур 170–350°C, що є в 3–9 разів нижчими за робочі температури традиційних ТЕПів з тугоплавких металів. При цьому

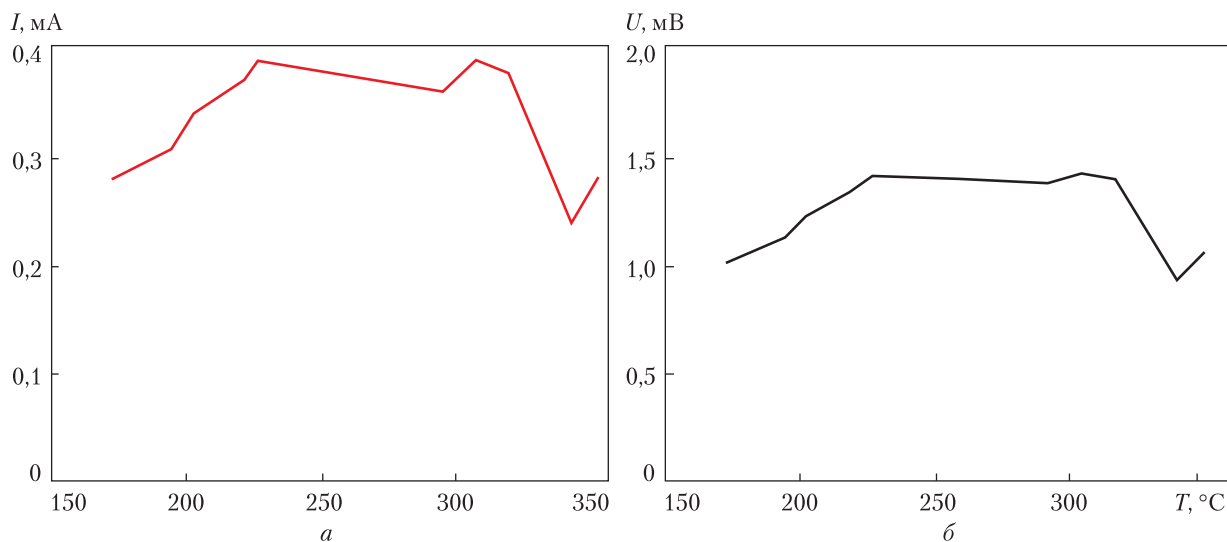


Рис. 5. Залежності напруги U на ТЕПі з Тi–ТРГ-катодом (*a*) та відповідної сили постійного струму I (*б*) від температури T [14]

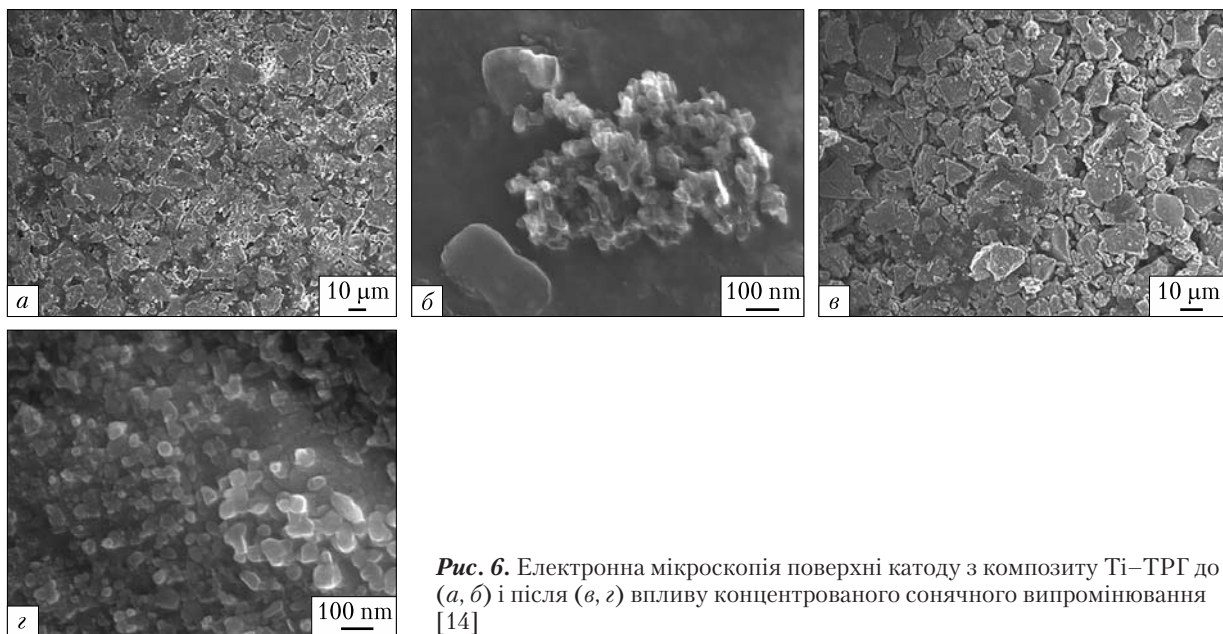


Рис. 6. Електронна мікроскопія поверхні катоду з композиту Тi–ТРГ до (*a, б*) і після (*в, з*) впливу концентрованого сонячного випромінювання [14]

струм спостерігався в замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів.

Отримані залежності від температури T напруги U та сили струму I в електричному колі, де ТЕП виконує роль джерела ЕРС, наведено на рис. 5. Ці дані підтверджують можливість створення «холодних» катодів для термофото-

емісійних перетворювачів на основі метал-нановуглецевих композитів.

Було виявлено зміну морфології поверхні та хімічного складу зразка композиту Тi–ТРГ під дією концентрованого сонячного випромінювання та спричиненого ним нагріву. Температури, вищі за 150°C , є критичними для процесів структурної реконструкції поверхні

композиту. Після попереднього відпалу зразка на сонці за температур понад 270–310 °С його поверхня стала більш розвинутою завдяки виділенню ТРГ з окремих малих порожнин між частинками Ті та утворенню на цих частинках суцільного шару з аморфного вуглецю (значною мірою sp^3 -гібридизованого) (рис. 6).

Розвиненість поверхні цього шару забезпечують нові вуглецеві наноструктури, які мають вигляд окремо розташованих циліндричних наростів з діаметром 20–80 нм і можуть бути додатковими джерелами електронної емісії, підвищуючи емісійну ефективність катода та зменшуючи його робочу температуру завдяки їх малій товщині та від'ємній спорідненості вуглецю в sp^3 -гібридизованому стані до електронів.

Слід також зазначити, що принципово важливу роль у забезпеченні роботи досліджуваних «холодних» катодів відіграють тиск залишкової атмосфери та її склад, особливо наявність іонів цезію у вакуумній щільності та їх адсорбція на робочих поверхнях електродів.

Висновки. Отже, проведені дослідження показали, що у функціоналізованих вуглецевими наноструктурами композитах на основі порошків металів спостерігаються суттєві зміни механічних та електричних характеристик. Це дозволяє використовувати такі композити при створенні електродів для низькотемпературних термоемісійних перетворювачів, для яких важливими є як високі показники нерівноважності електронної підсистеми, так і електронна структура та морфологія поверхні електродів.

Актуальність та перспективність цих досліджень полягає не лише в можливості здійснення альтернативних джерел енергії та зменшення

екологічних загроз, а й у більшій поширеності та доступності низькотемпературних (менш як 600 °С) джерел енергії. Таких температур можна легко досягти, використовуючи невеликі (навіть переносні) концентратори сонячного випромінювання. Однак необхідність одночасного контролю великої кількості параметрів термоемісійної системи досі не дозволяє перейти від переважно теоретичного розгляду низькотемпературного перетворення енергії до широкої практичної реалізації таких ТЕПів.

Досягнуті нами під час експерименту робочі температури є в кілька разів меншими за всі відомі з літератури аналогічні показники не лише для ТЕПів на основі тугоплавких металів, а й для систем з «холодними» електродами. При цьому встановлені механізми генерації струму і напруги у низькотемпературних термоемісійних перетворювачах теплової та променистої енергії на електричну дозволяють сформулювати фізичні принципи побудови та оптимізації властивостей «холодних» метал-вуглецевих електродів. Зокрема, складна проблема зменшення температури, за якої відбувається емісія електронів, може бути розв'язана лише в разі здійснення більш складних і комплексних процесів, ніж за умов звичайної термічної та/або польової емісії. Загальною ознакою сукупності таких процесів є їх локальність у часі та просторі, що забезпечує поетапність збудження електронів у наноструктурованому твердому тілі шляхом формування популяцій «гарячих» електронів у металевих частинках композиту та їх подальшої емісії у вакуум через шари наноструктурованого вуглецю як з малими значеннями спорідненості до електрона, так і з великим аспектним відношенням окремо розташованих елементів рельєфу поверхні.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Morgulis N.D. Conversion of thermal energy into electricity with the aid of thermoelectric emission. *Soviet Physics Uspekhi*. 1960. **3**(2): 251–259. DOI: <https://doi.org/10.1070/PU1960v003n02ABEH003270>
2. Dobretsov L.N., Gomoyunova M.V. *Emission Electronics (Emissionnaya Elektronika)*. Moscow: Nauka, 1966. (in Russian).
[Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. *Эмиссионная электроника*. Москва: Наука, 1966.]
3. Ponomarev-Stepnoi N.N. Thermoelectric and thermoemissive converters. *Soviet Atomic Energy*. 1965. **18**(4): 494–498. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01115972>
[Пономарев-Степной Н.Н. Термоэлектрические и термоэмиссионные преобразователи. *Атомная энергия*. 1965. Том 18, № 4. С. 387–389.]
4. Ushakov V.A., Nikitin V.D., Yemelianov I.Ya. *Basics of Thermionic Energy Conversion (Osnovy Termoemissionnogo Preobrazovaniya Energii)*. Moscow: Atomizdat, 1974. (in Russian).
[Ушаков В.А., Никитин В.Д., Емельянов И.Я. *Основы термоэмиссионного преобразования энергии*. Москва: Атомиздат, 1974.]
5. Patent of Ukraine No. 5428. Dekhtyar I.Ya., Melnykov M.V., Patoka V.I., Shevchenko M.Ya., Sylantsev V.I., Varaksin B.P., Titkov O.S. Treatment method for electrodes of thermionic electron emitter. 28.12.1994.
6. Dekhtyar I.Ya., Silantsev V.I., Sakharova S.G., Fedchenko R.G., Patoka V.I., Kolesnik V.N. Fermi surface anisotropy and properties of tungsten crystals. *Physica Status Solidi. B*. 1976. **74**(2): 471–476. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.2220740207>
7. Varaksin B.P., Titkov A.S., Silantsev V.I., Shevchenko N.A. Emission and adsorption properties of clean and dirty crystal faces (110) of tungsten and their characterisation as an emitter of TEC. *Poverkhnost*. 1991. **11**: 125.
8. Bel'skii M.D., Bocharov G.S., Yeletsii A.V., Sommerer T.J. Electric field enhancement in field-emission cathodes based on carbon nanotubes. *Technical Physics*. 2010. **80**(2): 289–295. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063784210020210>
9. Nishchenko M.M., Shevchenko M.Ya., Lisunova Yu.O., Dubovoy A.G., Ruban A.P. Electron Emission of Molybdenum (100) under Action of the Concentrated Solar Radiation. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2007. **29**(2): 239–243.
10. Nishchenko M.M., Patoka V.I., Shevchenko M.Ya., Dubovyy A.G., Anikeev V.V. Emission properties of carbon nanostructure materials. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2008. **30**(7): 913.
11. Nishchenko M., Shevchenko N., Tsapko E., Frolov G., Sartinskaya L. Emission materials for converting solar energy to electronic. *Nano Studies*. 2013. (8): 249–254.
12. Sartinska L.L., Bloschanevich O.M., Timofeeva I.I., Nishchenko M.M., Shevchenko N.A. Emission properties of cathodes based on B–N–C as a result of laser processing. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. **357**(6): 1504–1507. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.035>
13. Vasylyev M.O., Len E.G., Kolesnik V.M., Makeeva I.M., Patoka V.I., Smolnik S.V. Plasmon Spectroscopy of W (100) Single Crystal Surface. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. **42**(4): 471–485. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0471>
14. Galstian I.Ye., Len E.G., Tsapko E.A., Mykhaylova H.Yu., Koda V.Yu., Rud M.O., Shevchenko M.Ya., Patoka V.I., Yakymchuk M.M., Frolov G.O. Low-temperature thermionic converters based on metal–nanostructured carbon composites. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. **42**(4): 451–470. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0451>
15. Mykhaylova H.Yu., Nyshchenko M.M., Dubovoy A.H., Prykhod'ko H.P. Electrical conductivity of the nanocomposite LaNi₅ – carbon nanotubes. In: *Advanced topics of theoretical, experimental and applied physics (Aktualni problemy teoretychnoi, eksperymentalnoi ta prykladnoi fizyky)*: Proc. All-Ukrainian Sci. Conf. (20–22 September 2012, Ternopil, Ukraine). P. 10–11. (in Ukrainian).
[Михайлова Г.Ю., Нищенко М.М., Дубовой А.Г., Приходько Г.П. Электропроводность нанокompозита LaNi₅ – углеродные нанотрубки. В кн.: *Актуальні проблеми теоретичної, експериментальної та прикладної фізики*: матер. Всеукр. наук. конф. АПТЕПФ-2012 (20-22 вересня 2012 р., Тернопіль, Україна). С. 10–11.]
16. Mykhaylova H.Yu., Len E.G., Galstyan I.Ye., Tsapko E.A., Gerasymov O.Yu., Patoka V.I., Sidorchenko I.M., Yakymchuk M.M., Electrical and mechanical properties of composites Ti–carbon nanotubes. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. **42**(4): 575–593. DOI: <https://doi.org/10.15407/mfint.42.04.0575>

Halina Yu. Mykhailova

Kurdyumov Institute for Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8187-7941>

FUNCTIONALIZATION OF NANOCOMPOSITES FOR ALTERNATIVE ENERGY

According to the scientific report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, March 31, 2021

The electrical conductive properties of the titanium (Ti) powder - multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) system in the processes of appearance electrical contacts between its components under compression deformations are studied. There is the formation of composites, which is accompanied by an increase in the electrical conductivity of the material more than 5 times compared to the original components when the concentration of MWCNTs approaches 15 wt. %. This effect is due to the transfer of electrons from metal particles to MWCNTs. It is shown that the use of metal-carbon nanostructure composites opens the way to the creation of 'cold' cathodes for thermionic energy converters (TECs) that can operate from low-temperature energy sources. The Ti-thermoexpanded graphite (TEG) composite cathode under the irradiation of TEC with concentrated sunlight allowed for the first time to observe voltage and direct current at temperatures of 170–350°C. These values are up to 9 times lower than the operating temperatures of traditional TECs made of refractory metals. Furthermore, the current was observed in a closed electrical circuit without the application of additional external potential difference. Changes in the composite sample surface morphology under the action of concentrated solar radiation at the stage of preliminary annealing of samples at temperatures above 270–310°C play a significant role. During annealing on the metal particles surface of the composite, the carbon nanostructures (from TEG component) are formed in the form of separately located cylindrical outgrowths with a diameter of 20–80 nm, which can provide a significant increase in the contribution from autoelectron emission based on temperature-independent tunneling mechanism. The established mechanisms of current and voltage generation in TECs with composite cathodes allowed formulating the physical principles of 'cold' electrodes construction for direct emission converters of concentrated solar energy into electricity.

Keywords: concentrated solar energy, low-temperature thermionic converters, metal-nanostructured carbon composites.