

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ИОНОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

В последние два десятилетия внимание ученых было посвящено ионным жидкостям как модификаторами слоистых алюмосиликатов и созданию новых типов ионогелей на их основе. Взаимодействие глин с органическими катионами ионных жидкостей протекает по механизму ионного обмена. Дополнительное насыщение межслоевого пространства глины приводит к возникновению новых гибридных материалов с улучшенными физико-химическими свойствами по сравнению с природными силикатами.

В связи с этим, функциональные материалы на основе различных ионных жидкостей и глинистых минералов стали предметом интенсивных исследований в связи с возможностью их практического применения во многих отраслях промышленности, медицине, а также для решения разных экологических проблем.

Так же у ионных жидкостей есть хороший потенциал для создания новых полимерных материалов, так как они действуют как очень эффективные растворители натуральных полимеров, таких как целлюлоза. В качестве объекта исследований нами был выбран 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат, так как данная жидкость обладает не только низким давлением пара, высокой ионной активностью, но и способностью растворять микрокристаллическую целлюлозу до 25 мас.%, за счет разрыва разветвленных сетей водородных связей в полимере.

В качестве наполнителя для стабилизации гелеобразования раствора ионная жидкость/микрокристаллическая целлюлоза, применялись две глины: Na-бентонит и галлуазит. Благодаря разному строению слоистых алюмосиликатов, мы смогли сделать выводы о влиянии структуры глинистых минералов на свойства полученных нами биополимерных ионогелей.

Соединение всех трех компонентов в одном композите, позволяет получить новый материал, который обладает не только высокой электропроводностью, но и проявляет отличную термическую стабильность, вязкость и пластичность.

По данным СЭМ представленным на рисунке 1, ионогель представляет из себя ионную жидкостью плотно заполненную нано частицами глины, но в случае, где микрокристаллическая целлюлоза отсут-

ствуется, ионная жидкость не полностью окружает алюмосиликат из чего можно сделать вывод, что введение микрокристаллической целлюлозы способствует более равномерному распределению частиц глины в растворе.

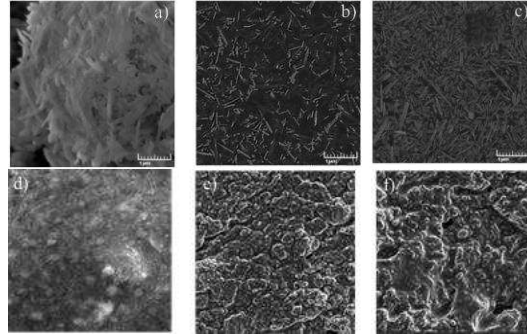


Рисунок 1 – СЭМ-изображение галлуазита (а), ионогеля ИЖ/Галлуазит/МКЦ-1% (b), ионогеля ИЖ/Галлуазит/МКЦ-4% (с), ионогеля ИЖ/Na-бентонит (d), ионогеля ИЖ/ Na-бентонит/МКЦ-1% (е) и ионогеля ИЖ/ Na-бентонит/МКЦ-4% (f)

Рентгенофазовый анализ дает ценную информацию о структурных изменениях, происходящих во время образования ионогеля. Данные анализа для ионогелей: чистой глины, МКР и ИЖ/Глина/МКР представлены на рисунке 2.

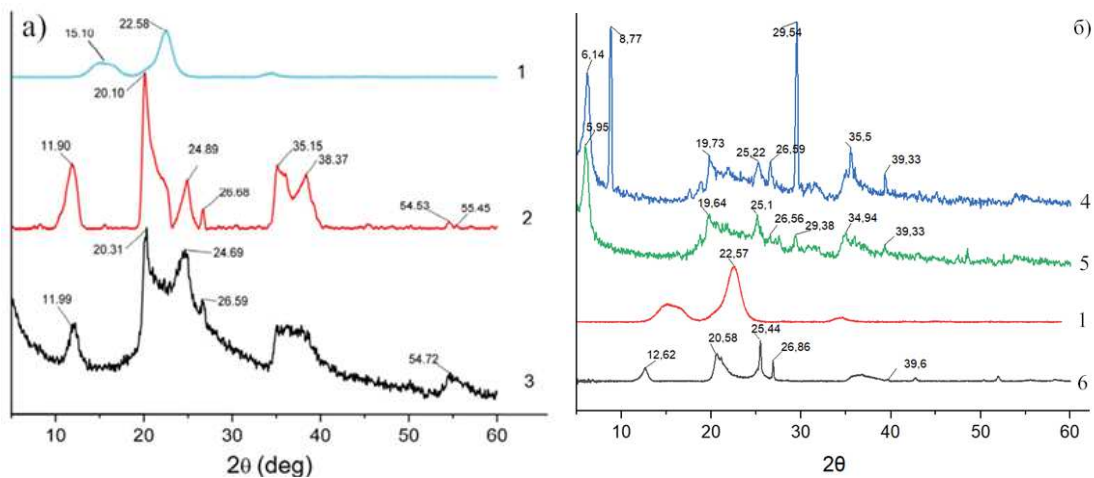


Рисунок 2 - Рентгенограммы ионогеля а) МКЦ-(1), Галлуазит-(2) и ИЖ/Галлуазит/МКЦ -1%-(3); б) МКЦ-(1), Na-бентонит-(6), ИЖ/ Na-бентонит-(4), ИЖ/ Na-бентонит /МКЦ -1%-(3)

Все ионогели обладают характеристическими пиками исходных компонентов. Однако в районе 20–25° дифрактограмма изменена за счет интенсивного пика МКЦ. Это изменение рентгенограммы более выражено в ионогелях с более высокой концентрацией МКЦ.

По сравнению с исходным бентонитом, имеющим базальное расстояние равное $d = 1,69$ нм, этот параметр для ионогелей VMImAc-

Na-Bent имеет следующий вид: 1,75 нм – ионогеля без целлюлозы, 1,81 нм для композитов, содержащих 1 и 2 % целлюлозы.

Это указывает на интеркаляцию катионов ИЖ в межслоевое пространство бентонита, что приводит к его сепарации, благодаря ионному обмену с катионами Na^+ .

Следует отметить, что на дифрактограмме образца ионогеля с Na-Bent без целлюлозы, присутствует рефлекс при $2\Theta = 8,77$ градуса. Они отражают образование структурно упорядоченных кристаллитов ИЖ между частицами глины.

Размер кристаллитов, образующихся на поверхности частиц глины равен 10,8 нм.

Установлено, что глины типа бентонита взаимодействуют с ионными жидкостями, образуя слоистую структуру, включающую адсорбционный слой анионов ИЖ, взаимодействующих с положительными зарядами на поверхности частиц глин, и электростатически связанными с ними катионами ИЖ. При этом алкильные группы катионов ионной жидкости взаимодействуют с алкильными группами катионов в объемной ионной жидкости, заключенной в межчастичных пространствах ионогелей. При взаимодействии наночастиц галлуазита катионы ИЖ взаимодействуют с наружной, несущей отрицательные заряды, поверхностью нанотрубок, образуя первый адсорбционный слой. Алкильные группы катионов, направленные наружу адсорбционного слоя, взаимодействуют с алкильными группами катионов второго адсорбционного слоя. При этом анионы ИЖ взаимодействуют с положительными зарядами катионов ИЖ второго адсорбционного слоя и адсорбируются внутри полостей нанотрубок.

Кривые ТГ и их производные (ДТГ) исходных материалов - Na-Bent и галлуазит и ИЖ - а также ионогелей показаны на рис. 3.

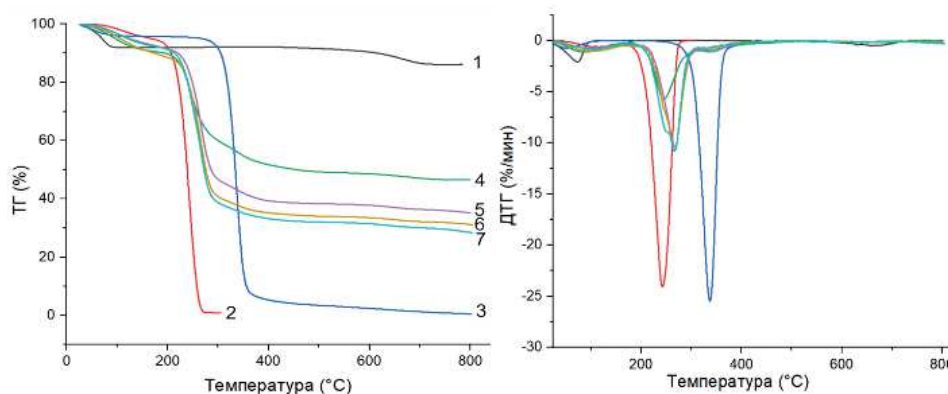


Рисунок 3 - ТГ (а) и ДТГ (б) образцов(1)- Na – bent; (2)-BMImAc; (3) – МКЦ; (4)- BMImAc + Na – bent ; (5)- BMImAc +1%МКЦ+Na – bent ; (6)- BMImAc +2 %МКЦ+Na – bent; (7)- BMImAc +3 %МКЦ+Na – bent

Как показывают эти данные, температура начала разложения ионных жидкостей ВМImAc, стабилизированных перколяционной сеткой глинистых частиц и адсорбированных на внешней поверхности глинистых частиц на 10-20 ° С выше температуры термодеструкции чистой ионной жидкости. В то же время удержание ВМImAc в межслоевых пространствах Na-Bent увеличивает термостабильность ИЖ почти на 100 ° С. Следует сказать, что увеличение значений базального расстояния между плоскостями силикатных нанопластинок (Δd) после упаковки ИЖ в нанопоры глины коррелирует с температурой начала термодеструкции интеркалированной ИЖ. Это имеет большое практическое значение: Замена ионогелей на аналогичные с целлюлозой может привести к повышению термостойкости оборудования, в котором используются такие материалы.

На рис.4. представлены температурные зависимости удельной электропроводности ВМImAc и ионогелей. Электропроводность всех исследованных материалов монотонно возрастала с температурой, что характерно для материалов с ионной проводимостью.

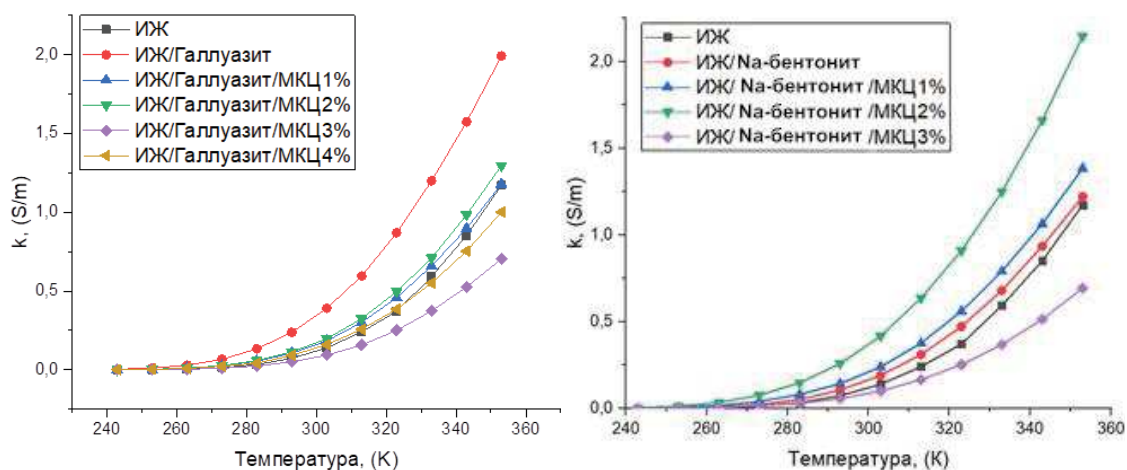


Рисунок 4 – Графики ионной проводимости (k) как функции графика проводимости

Несмотря на то, что вязкость возрастает на 1–2 порядка при внедрении нанопористых алюмосиликатных загустителей и целлюлозы и как следствие количество Ионной жидкости уменьшилось, как и объемная концентрация ионов, проводимость композитов не только осталась высокой, но даже увеличилась. Все ионогели демонстрировали результат превосходящий электропроводность чистой ИЖ, но в случае с галлуазитом, лучшие значения демонстрирует образец без МКР. При этом, мы смогли добиться необходимой пластичности ионогеля, для облегчения его использования в различных областях применения.

Установлено, что проводимость, а также характерные температуры фазовых переходов и термического разложения ионогелей зависят от процентного содержания компонентов. Показано, что глина и целлюлоза в соответствующих пропорциях могут быть использованы в качестве перспективных материалов наполнителей для разработки высокоэффективных ионогелей.

УДК 538.935

М.А.М. Хассан, Е.В. Чернышова, Е.В. Аргунов, А.С. Ханина,
Д.Ю. Карпенков, М.А. Середина, М.В. Горшенков,
А.И. Воронин, В.В. Ховайло
НИТУ “МИСиС”, Г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫХ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА СОСТАВА $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$

Ученые со всего мира изучают различные сплавы и материалы с целью увеличения эффективности термоэлектрических генераторов. Однако необходимые материалы должны обладать низкой теплопроводностью при высокой электропроводности, сохраняя при этом химическую стабильность.

Для преобразования тепла в электричество требуются термоэлектрические материалы, способные химически выдерживать высокие температуры в течение длительного периода времени. Сплавы Гейслера считаются одним из оптимальных вариантов решения этой задачи. Особенно благодаря тому, что они химически стабильны и безвредны для окружающей среды, особенно в диапазоне рабочих температур от средних до высоких.

Основным показателем эффективности термоэлектрического преобразования является безразмерная термоэлектрическая добротность $zT = S^2\sigma T/k$. В этом уравнении S – коэффициента Зеебека, σ – электропроводность, k , – общая теплопроводность, а T – абсолютная температура.

Для увеличения значений zT сплавов Гейслера было предложено и изучено несколько подходов, позволяющих регулирования решеточную теплопроводность путем увеличения рассеяния носителей заряда на фононах за счет разности массы элементов или за счет рассеяния на границах зерен.

Литые образцы двойных сплавов Гейслера состава $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$, где $x = (0 \text{ и } 0,15)$ были получены методом дуговой плавки следующих прекурсоров в стехиометрическом соотношении: Fe