

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107236155 A

(43)申请公布日 2017.10.10

(21)申请号 201710480768.7

B29C 35/02(2006.01)

(22)申请日 2017.06.22

(71)申请人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路29号

(72)发明人 高佳华 张泽朋 申俊峰 彭山泖

庄官政

(74)专利代理机构 北京康思博达知识产权代理

事务所(普通合伙) 11426

代理人 路永斌 刘冬梅

(51)Int.Cl.

C08L 7/00(2006.01)

C08L 91/00(2006.01)

C08L 91/06(2006.01)

C08K 3/30(2006.01)

C08K 3/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料及其制备方法,该制备方法包括将黄铜矿充分干燥后,按照一定比例与天然橡胶复合,通过塑炼、混炼和硫化等步骤,制得天然橡胶-黄铜矿热电复合材料。此制备方法操作条件简单易控,原料来源广泛,成本低廉,有利于产业化的推广,制得的热电复合材料,在一定的温差条件下能够激发出一定的热电场,热电性能优异,适宜制备保健、医用热电等其他领域的热电材料。

1. 一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1),对天然橡胶进行塑炼;

2),向步骤1的体系中加入添加剂,进行混炼;

3),向步骤2的体系中加入黄铜矿和软化剂,继续混炼;

4),向步骤3的体系中加入硫磺,进行硫化,制得天然橡胶-黄铜矿热电复合材料。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤2)中,所述添加剂包括硫化活性剂、硫化助剂、防焦剂和促进剂,

优选地,

所述硫化活性剂为金属氧化物,优选为氧化锌、氧化镁和氧化银中任意一种或多种,更优选为氧化锌;和/或

所述硫化助剂为硬脂酸、苯基萘胺和白炭黑中任意一种或多种,优选为硬脂酸;和/或

所述防焦剂为邻苯二甲酸酐、苯甲酸、水杨酸和油酸中任意一种或多种,优选为水杨酸;和/或

所述促进剂为噻唑类,优选为促进剂DM、促进剂M中任意一种或其组合,更优选为其组合。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,步骤2)中,所述硫化活性剂与天然橡胶的重量比为(3~8):100,优选为(4~6):100;和/或

所述硫化助剂与天然橡胶的重量比为(1~4):100,优选为(1.5~2.5):100;和/或

所述防焦剂与天然橡胶的重量比为(0.2~1):100,优选为(0.3~0.6):100;和/或

所述促进剂与天然橡胶的重量比为(1~3):100,优选为(1.6~2.4):100。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤3)中,还包括将黄铜矿粉碎过筛,所述过筛为过60~120目筛,优选为过70~100目筛,如80目筛;粉碎后黄铜矿的最大粒径小于180微米;和/或

所述黄铜矿为在80~120℃下烘干的天然黄铜矿,优选为在90~110℃下烘干的黄铜矿。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤3)中,所述黄铜矿与天然橡胶的重量比为(450~1350):100,优选为(600~1200):100,更优选为(900~1200):100。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤3)中,所述软化剂为液体软化剂,优选为机油、白油中任意一种或其组合,更优选为机油和白油的组合。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤4)中,所述加入硫磺与天然橡胶的重量比为(1.5~3.5):100,优选为(1.8~2.8):100;和/或

所述硫化的温度为135~150℃,优选为140~145℃,如143℃;和/或

所述硫化的压强为13~17MPa,优选为14~16MPa,如15MPa;和/或

所述硫化时间为15~25分钟,优选为20~25分钟。

8. 根据权利要求3或6所述的方法,其特征在于,步骤2)中,所述促进剂为促进剂DM和促进剂M的组合时,二者的重量比为1:1;

步骤3)中,所述软化剂为机油和白油的组合时,二者的重量比为2:1。

9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤4)中,得到的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料由以下重量配比的组分形成:

天然橡胶 100重量份，
黄铜矿 450~1350重量份，
添加剂 5.2~16重量份，
软化剂 10~25重量份，
硫磺 1.5~3.5重量份，

优选地,其在温差介于30~70K时,在天然橡胶和黄铜矿含量不同的情况下,热电势介于0和-15.82mV之间。

10.一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,根据权利要求1至9之一所述的方法制得,其特征在于,所述热电复合材料包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份，
黄铜矿 450~1350重量份，
添加剂 5.2~16重量份，
软化剂 10~25重量份，
硫磺 1.5~3.5重量份；

优选地,包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份，
黄铜矿 600~1200重量份，
添加剂 7.4~11.5重量份，
软化剂 12~18重量份，
硫磺 1.8~2.8重量份；

更优选地,包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份，
黄铜矿 900~1200重量份，
添加剂 7.4~11.5重量份，
软化剂 12~18重量份，
硫磺 1.8~2.8重量份。

一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热电复合材料领域,特别涉及一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 热电材料是一种能够实现热能和电能直接相互转化的功能材料,又称温差电材料,是一种极具广泛应用前景的环境友好材料。近年来,随着自然资源的日益紧缺和环境压力的不断加大,热电材料逐渐成为能源材料领域的研究热点。

[0003] 热电性是指半导体类矿物加热带电的性质,矿物热电性的基本原理是利用金属或半导体矿物在温差条件下产生的热电效应。

[0004] 一般认为,自然界本征半导体热电性为数极少,绝大多数矿物的热电特性主要是由于矿物晶格中存在杂质元素或晶格缺陷引起的。具体是指:由于杂质(特别是过渡型金属离子)和结构缺陷的存在,使得矿物晶体内部出现了非理想状态的结构排序,也可看作局部质点(组成晶体的离子或原子)出现非格子构造排序或格子构造畸变(天然矿物晶体结构缺陷,可以是最初结晶时就存在,也可以是结晶形成之后其周围放射性粒子辐射所致)。

[0005] 最常见的晶体微域非格子构造缺陷是缺位、替位和填隙。当这些缺陷呈线状或面状存在时,即为位错缺陷。事实上,晶体普遍存在的晶界也是一种面状缺陷。

[0006] 由于上述缺陷的存在,直接导致晶体内部局部电荷失衡或存在潜在可移动电荷(电子或空穴),也直接导致了局部处于非格子构造排序的质点之间处于不稳定高能化合状态(因为相比之下,理想晶体的内能是最低的)。因此,缺陷的存在使得晶体具有了潜在的可移动载流子(电子或空穴)。这种潜在的可移动载流子,一旦遇到能量(热、光、电、磁等)激发即可得到活化,进而在能量场的驱使下实现移动。热电特性的实质是热能活化了载流子,载流子在梯度温度场的驱使下定向移动,进而表现出温差电势(或电流)。

[0007] 黄铜矿是一种储量最丰富的原生铜铁硫化物矿物,约占世界已知铜矿储量的70%,许多次生铜矿物都是由它变化而来,常含微量的金、银等。其晶体相对少见,为四面体状,集合体多呈不规则粒状或致密块状。黄铜矿是一种较常见的铜矿物,主要是热液作用和接触交代作用的产物,常可形成具一定规模的矿床,产地遍布世界各地。

[0008] 黄铜矿由于晶体缺陷的存在,其晶体具有潜在的可移动载流子,一旦遇到热、光、电、磁等能量激发即可得到活化,在梯度温度场的驱使下产生温差电势,因此,黄铜矿具有优异的热电性能。但目前,黄铜矿的主要用途是在工业上用作炼铜的主要原料,其热电性能并未得到广泛应用。

发明内容

[0009] 为了开发和应用黄铜矿的热电性能,使之成为作为保健、医用等其他领域的热电材料,本发明进行了锐意研究,结果发现:采用一定比例的黄铜矿与天然橡胶复合,通过塑炼、混炼和硫化等步骤,可以制备柔韧性好且在一定温差下能够激发出热电势的热电复合

材料。此制备方法原料来源广泛,成本低廉,操作条件简单且对生产设备的需求低,从而完成本发明。

[0010] 具体来说,本发明的目的在于提供以下方面:

[0011] 第一方面,本发明提供一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 1),对天然橡胶进行塑炼;

[0013] 2),向步骤1的体系中加入添加剂,进行混炼;

[0014] 3),向步骤2的体系中加入黄铜矿和软化剂,继续混炼;

[0015] 4),向步骤3的体系中加入硫磺,进行硫化,制得天然橡胶-黄铜矿热电复合材料。

[0016] 第二方面,本发明还提供一种利用上述制备方法得到的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,所述热电复合材料包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份,

黄铜矿 450~1350重量份,

[0017] 添加剂 5.2~16重量份,

软化剂 10~25重量份,

硫磺 1.5~3.5重量份;

[0018] 优选地,包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份,

黄铜矿 600~1200重量份,

[0019] 添加剂 7.4~11.5重量份,

软化剂 12~18重量份,

硫磺 1.8~2.8重量份;

[0020] 更优选地,包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份,

黄铜矿 900~1200重量份,

[0021] 添加剂 7.4~11.5重量份,

软化剂 12~18重量份,

硫磺 1.8~2.8重量份。

[0022] 根据本发明提供的一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料及其制备方法,具有以下有益效果:

[0023] (1)本发明中,在复合材料的整个制备过程中,没有污染水和废气产生,绿色安全;

[0024] (2)本发明中,所用天然橡胶、黄铜矿及各类添加剂来源广泛,价格低廉,使用安全,生产成本低;

[0025] (3) 本发明的制备方法简单易控,对生产设备要求不高,易于操作,有利于产业化推广;

[0026] (4) 通过本发明中制备方法得到的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,既保持了天然橡胶的柔韧性,又展现了黄铜矿的优异热电性。制得的热电复合材料,在温差介于30-70K时,可通过调控天然橡胶和黄铜矿物料比实现调控该材料的热电性能,其热电势介于0mV和-15.82mV之间。

附图说明

[0027] 图1为本发明实施例1-3制备的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料及对比例1、2样品的热电势随温差变化曲线图;

[0028] 图2为本发明对比例2样品和矿物组成标准卡片的XRD谱图;

[0029] 图3为本发明实施例1-3制备的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料和对比例1、2样品的XRD谱图;

[0030] 图4A为实施例1制备的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料截面的SEM图;

[0031] 图4B为实施例2制备的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料截面的SEM图;

[0032] 图4C为实施例3制备的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料截面的SEM图。

具体实施方式

[0033] 下面通过附图和实施例对本发明进一步详细说明。通过这些说明,本发明的特点和优点将变得更为清楚明确。

[0034] 在这里专用的词“示例性”意为“用作例子、实施例或说明性”。这里作为“示例性”所说明的任何实施例不必解释为优于或好于其它实施例。尽管在附图中示出了实施例的各种方面,但是除非特别指出,不必按比例绘制附图。

[0035] 本发明的第一方面,提供一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 步骤1,对天然橡胶进行塑炼。

[0037] 在本发明中,称取适量的天然橡胶,切割均匀后,通过开放式炼胶机进行塑炼。

[0038] 本发明人发现,将天然橡胶切割均匀,便于加工塑炼,有利于后续添加剂和黄铜矿的加入与混合。

[0039] 在本发明中,天然橡胶切割均匀后,调整开放式炼胶机前后辊温度至规定前辊 $45\pm1^{\circ}\text{C}$,后辊 $40\pm1^{\circ}\text{C}$ 。将辊距调至3~6mm,优选为4~5mm;将切胶胶块靠主驱动齿轮一边连续投入破胶3~6min,优选为4~5min;将胶片薄通10~13次,低一次薄通的胶片,第2次扭转90°角加入;辊距调制10~12mm,将薄通的胶片包辊后连续左右切割捣合3~5次,然后切割下片,停放8~72h。

[0040] 本发明人发现,天然橡胶的粘弹性不仅受温度的影响,同时也受外力作用速率的影响。当切变速率增加时,对天然橡胶的粘弹性,相当于降低温度,使天然橡胶的强度和弹性提高,有利于实现弹性态包辊。因此,当出现脱辊时,除降低辊温外,还可以通过减小辊距、加快转速或提高速比的方法解决。

[0041] 步骤2,向步骤1的体系中加入添加剂,进行混炼。

[0042] 在本发明中,所述添加剂包括硫化活性剂、硫化助剂、防焦剂和促进剂。

[0043] 在本发明中,所述硫化活性剂为金属氧化物,优选为氧化锌、氧化镁和氧化银中的任意一种或多种,更优选为氧化锌;所述硫化助剂为硬脂酸、苯基萘胺和白炭黑中的任意一种或多种,优选为硬脂酸;所述防焦剂为邻苯二甲酸酐、苯甲酸、水杨酸和油酸中的任意一种或多种,优选为水杨酸;所述促进剂为噻唑类,优选为促进剂DM、促进剂M中任意一种或其组合,更优选为其组合。

[0044] 在本发明中,所述添加剂中各个成分与天然橡胶的重量比为,硫化活性剂:天然橡胶=(3~8):100,优选为(4~6):100;硫化助剂:天然橡胶=(1~4):100,优选为(1.5~2.5):100;防焦剂:天然橡胶=(0.2~1):100,优选为(0.3~0.6):100;促进剂:天然橡胶=(1~3):100,优选为(1.6~2.4):100。

[0045] 在本发明中,当促进剂为促进剂DM与促进剂M的组合时,二者添加的重量比为1:1。

[0046] 本发明人发现,在混炼的过程中,添加剂由于用量少,作用大,为提高分散效果,需较先加入。

[0047] 步骤3,向步骤2的体系中加入黄铜矿和软化剂,继续混炼。

[0048] 在本发明中,待步骤2中加入的添加剂均匀地分散到天然橡胶中后,加入经粉碎过筛的黄铜矿继续混炼,同时加入软化剂。

[0049] 本发明人发现,在混炼的过程中,软化剂一般待添加剂分散均匀后再加,因为如果先加入软化剂,会使生胶过分膨胀而影响胶分子和填料之间的机械摩擦作用,降低胶料混炼速度,同时会造成添加剂分散不均,甚至结团。

[0050] 在本发明中,所述黄铜矿为在100℃下烘干的天然黄铜矿,经粉碎后过60~120目筛,优选为70~100目筛,如80目筛;粉碎后天然黄铜矿的最大粒径小于180微米。

[0051] 本发明人发现,经粉碎过筛、粒径小于180微米的黄铜矿,在制备热电复合材料的过程中,能更有利的均匀分散到天然橡胶中,而不易产生团聚现象。

[0052] 在本发明中,所述黄铜矿与天然橡胶的重量比为(450~1350):100,优选为(600~1200):100,更优选为(900~1200):100。

[0053] 在本发明中,所述软化剂为液体软化剂,优选为机油、白油中任意一种或其组合,更优选为机油和白油的组合。

[0054] 在本发明中,所述液体软化剂的添加量与天然橡胶的重量比为(10~25):100,优选为(12~18):100。在本发明中,当选择的液体软化剂为机油和白油的组合时,二者添加的重量比为2:1,且在混炼的过程中,机油和白油交替加入。

[0055] 步骤4,向步骤3)的体系中加入硫磺,进行硫化,制得天然橡胶-黄铜矿热电复合材料。

[0056] 在本发明中,待步骤3中所添加的软化剂与黄铜矿全部均匀分散在天然橡胶中后,加入硫磺,待硫磺全部均匀混入后,取适量混炼胶装入模具,在平板硫化机中硫化,制得最终产物天然橡胶-黄铜矿热电复合材料。

[0057] 在本发明中,所述硫磺的添加量与天然橡胶的重量比为(1.5~3.5):100,优选为(1.8~2.8):100。

[0058] 在本发明中,所述硫化的温度为135~150℃,优选为140~145℃,如143℃;硫化的压强为13~17MPa,优选为14~16MPa,如15MPa;硫化时间为15~25分钟,优选为20~25分

钟。

[0059] 在本发明中,所述模具厚度为0.1mm~0.3mm,优选为0.15mm~0.25mm。

[0060] 本发明步骤4得到的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,其一般包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份,
黄铜矿 450~1350重量份,
[0061] 添加剂 5.2~16重量份,
软化剂 10~25重量份。
硫磺 1.5~3.5重量份。

[0062] 优选地,根据上述方法制得天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,在温差介于30~70K时,在天然和黄铜矿含量不同的情况下,其热电势介于0mV和-15.82mV之间。

[0063] 还优选地,根据上述方法制得的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,其晶体结构在 2θ 分别为29.47°、48.72°、49.11°、57.93°、58.65°处存在(112)、(220)、(204)、(312)、(116)的晶面衍射峰,与天然黄铜矿的衍射峰位置相同。

[0064] 本发明的第二方面,提供一种天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,其根据上述方法制得,所述复合材料包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份,
黄铜矿 450~1350重量份,
[0065] 添加剂 5.2~16重量份,
软化剂 10~25重量份
硫磺 1.5~3.5重量份。

[0066] 优选地,包括以下重量配比的组分:

天然橡胶 100重量份,
黄铜矿 600~1200重量份,

[0067] 添加剂 7.4~11.5重量份,
软化剂 12~18重量份

[0068] 硫磺 1.8~2.8重量份。

[0069] 更优选地,包括以下重量配比的组分:

天然橡胶	100重量份，
黄铜矿	900~1200重量份，
[0070] 添加剂	7.4~11.5重量份，
软化剂	12~18重量份
硫磺	1.8~2.8重量份。

[0071] 本发明人发现,天然橡胶具有很好的耐磨性、很高的弹性、扯断强度及伸长率,综合性能较好。而且天然橡胶的分子量分布较宽,适宜的混炼温度范围较宽,在一般温度下都能很好的包辊,混炼性能良好。

[0072] 在本发明中,所述添加剂包括硫化活性剂、硫化助剂、防焦剂和促进剂。其中,所述硫化活性剂为金属氧化物,优选为氧化锌、氧化镁和氧化银中的任意一种或多种,更优选为氧化锌;所述硫化助剂为硬脂酸、苯基萘胺和白炭黑中的任意一种或多种,优选为硬脂酸;所述防焦剂为邻苯二甲酸酐、苯甲酸、水杨酸和油酸中的任意一种或多种,优选为水杨酸;所述促进剂为噻唑类,优选为促进剂DM、促进剂M中任意一种或其组合,更优选为其组合。

[0073] 在本发明中,所述添加剂中各个成分与天然橡胶的重量比如下,硫化活性剂:天然橡胶=(3~8):100,优选为(4~6):100;硫化助剂:天然橡胶=(1~4):100,优选为(1.5~2.5):100;防焦剂:天然橡胶=(0.2~1):100,优选为(0.3~0.6):100;促进剂:天然橡胶=(1~3):100,优选为(1.6~2.4):100。

[0074] 在本发明中,所述黄铜矿为在80~120℃下烘干的天然黄铜矿,优选为90~110℃下烘干的黄铜矿,经粉碎后过60~120目筛,优选为70~100目筛,如80目筛;粉碎后的天然黄铜矿的最大粒径小于180微米。

[0075] 在本发明中,所述黄铜矿与天然橡胶的重量比为(450~1350):100,优选为(600~1200):100,更优选为(900~1200):100。

[0076] 在本发明中,所述软化剂为液体软化剂,优选为机油、白油中任意一种或其组合,更优选为机油和白油的组合。所述液体软化剂的添加量与天然橡胶的重量比为(10~25):100,优选为(12~18):100。

[0077] 在本发明中,利用上述制得的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,在温差介于30~70K时,在天然橡胶和黄铜矿含量不同的情况下,其热电势介于0mV和-15.82mV之间。

[0078] 实施例

[0079] 以下通过具体实例进一步描述本发明,不过这些实例仅仅是范例性的,并不对本发明的保护范围构成任何限制。

[0080] 实施例1

[0081] 步骤(1),称取100g天然橡胶,切割均匀后,调整开放式炼胶机前后辊温度至规定前辊45±1℃,后辊40±1℃。将辊距调至5mm;将切胶胶块靠主驱动齿轮一边连续投入破胶5min;将胶片薄通12次,低一次薄通的胶片,第2次扭转90°角加入;辊距调制11mm,将薄通的胶片包辊后连续左右切割捣合4次,然后切割下片,停放48h;

[0082] 步骤(2),称取5g氧化锌、2.0g硬脂酸、0.5g水杨酸、1.0g促进剂DM、1.0g促进剂M加入塑炼后的天然橡胶中进行混炼;

[0083] 步骤(3),待步骤(2)中加入的添加剂均匀分散到天然橡胶中后,称取450g于100℃下干燥的天然黄铜矿,粉碎后过80目筛,而后加入上述体系中继续混炼,同时交替加入10g10#机油和5g白油;

[0084] 步骤(4),天然黄铜矿与机油、白油在天然橡胶中混炼均匀后,加入2.5g硫磺,待硫磺全部混入后,取适量混炼胶装入0.2mm厚的模具中,在平板硫化机中硫化,硫化温度为143℃,压强15MPa,硫化时间25分钟。硫化结束后得到天然橡胶-黄铜矿热电复合材料。

[0085] 实施例2

[0086] 本实施例所用方法与实施例1所用方法相似,区别仅在于步骤(3)中加入的天然黄铜矿的量为900g。

[0087] 实施例3

[0088] 本实施例所用方法与实施例1所用方法相似,区别仅在于步骤(3)中加入的天然黄铜矿的量为1200g。

[0089] 对比例

[0090] 对比例1

[0091] 本对比例所用样品为未加入天然黄铜矿的天然橡胶材料。

[0092] 对比例2

[0093] 本对比例所用样品为天然黄铜矿原矿颗粒。

[0094] 实验例

[0095] 实验例1热电势测量实验

[0096] 采用北京航空航天大学研制的BHTE-06型热电系数测量仪,在特定温度差下测量实施例1-3制得的热电复合材料和对比例1和2所用样品的热电势,结果如表1和图1所示。

[0097] 表1实施例1-3及对比例1和2样品在一定温差下的热电势

[0098]

热电势 (mV)

温差 (K)	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
30	0	-3.65	-5.94	0	-1.05
40	-1.77	-4.87	-9.69	0	-1.50
50	-3.65	-7.90	-9.70	0	-1.70
60	-5.58	-9.69	-12.19	0	-2.70
70	-8.17	-13.51	-15.82	0	-4.48

[0099] 由表1和图1可知,在温差介于30-70K时,本发明所得的复合材料,在天然橡胶和黄铜矿含量不同的情况下,其热电势介于0mV和-15.82mV之间。特别地,当温差为70K时,热电复合材料随黄铜矿含量的增加,其热电势由-8.17mV增加到-15.82mV;当黄铜矿与天然橡胶的重量比为1200:100时,随着温差由30K增大为70K,相应的热电势由-5.94mV增加到-15.82mV。

[0100] 另外,还可以得出以下结论:

[0101] (1) 实施例1-3制得的热电复合材料和对比例2天然黄铜矿原矿所测出的热电势均为负数,说明所制得的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料和天然黄铜矿原矿一样都属于N型导体。

[0102] (2) 对比例1的天然橡胶样品无热电性,实施例1-3中制得的天然橡胶-黄铜矿复合材料都因加入黄铜矿而使天然橡胶-黄铜矿复合材料具有热电性能,说明黄铜矿原矿的加入对样品展现出热电性能起到关键作用。

[0103] (3) 在同一样品中,实施例1-3的热电势与温差均呈正相关,热电势均随温差的升高而增大;在同一温差条件下,实施例1-3中黄铜矿含量与热电势呈正相关,热电势随黄铜矿含量的增加而增大。

[0104] (4) 实施例1-3制得的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料与对比例2的黄铜矿原矿相比,实施例1-3中样品的热电势均大于对比例2中样品的热电势,说明黄铜矿与天然橡胶复合后所展现的热电性能优于天然黄铜矿原矿,天然橡胶作为基质有利于天然黄铜矿原矿热电性能的提高。

[0105] 实验例2 X-射线衍射实验

[0106] 采用德国Bruker D8Advance型X射线粉晶衍射仪(Cu靶K_a射线),在λ=0.15406nm,步宽=0.02,工作电压40kV,工作电流40mA条件下对实施例1-3中制得的热电复合材料和对比例1和对比例2的样品进行XRD分析,结果如图2和图3所示。

[0107] 由图2可知,对比例2所用样品的晶体结构在2θ分别为29.47°、48.72°、49.11°、57.93°、58.65°处存在(112)、(220)、(204)、(312)、(116)的晶面衍射峰,与其标准卡片JCPDS#99-0029基本相同,说明对比例2所用样品主要成分为黄铜矿。

[0108] 由图3可知,实施例1-3的热电复合材料与对比例2的样品的晶体结构在2θ处的晶面衍射峰基本相同,说明在制得的热电复合材料中黄铜矿仍保持原有晶体结构。

[0109] 实验例3扫描电镜测试实验

[0110] 采用日本电子JSM-IT300型扫描电子显微镜,工作电压15kV,对实施例1-3中制得的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料的截面进行SEM分析,结果如图4A、4B和4C,可以看出实施例1-3制得的热电复合材料中均分散有黄铜矿颗粒。

[0111] 综上所述,本发明提供的技术方案制备的天然橡胶-黄铜矿热电复合材料,在温差介于30-70K时,在天然橡胶和黄铜矿含量不同的情况下,其热电势介于0mV和-15.82mV之间。复合材料的晶体结构在2θ分别为29.47°、48.72°、49.11°、57.93°、58.65°处存在(112)、(220)、(204)、(312)、(116)的晶面衍射峰。

[0112] 以上结合具体实施方式和范例性实例对本发明进行了详细说明,不过这些说明并不能理解为对本发明的限制。本领域技术人员理解,在不偏离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明技术方案及其实施方式进行多种等价替换、修饰或改进,这些均落入本发明的保护范围内。本发明的保护范围以所附权利要求为准。

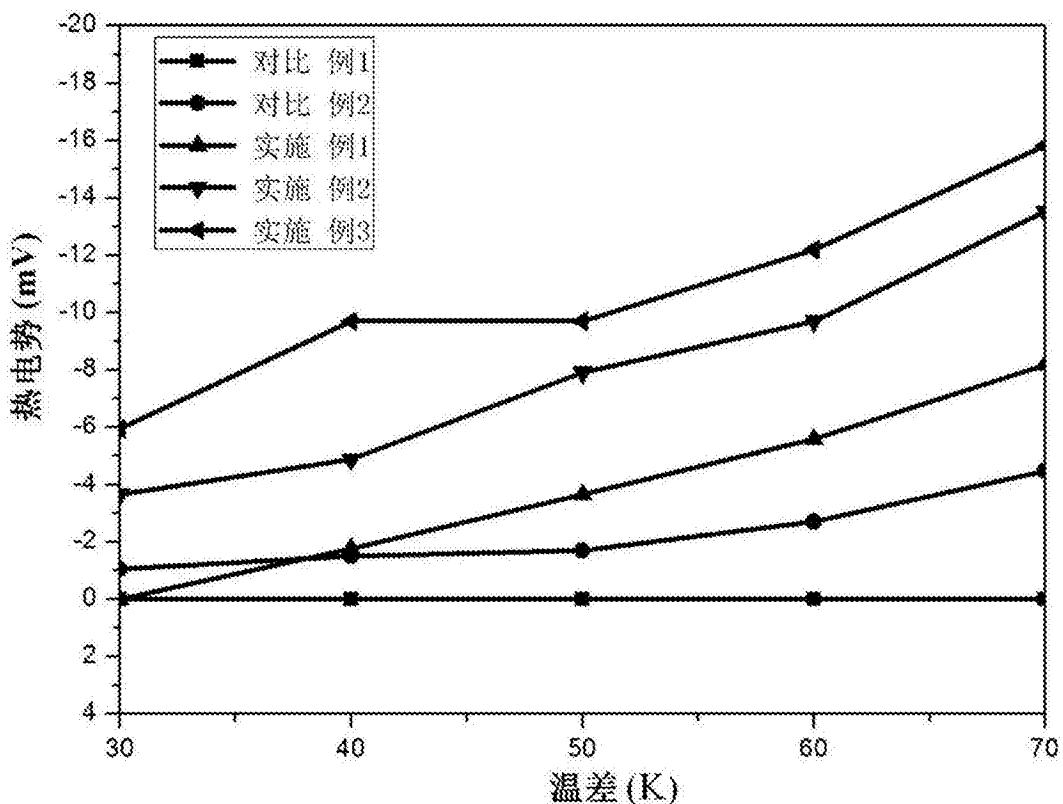


图1

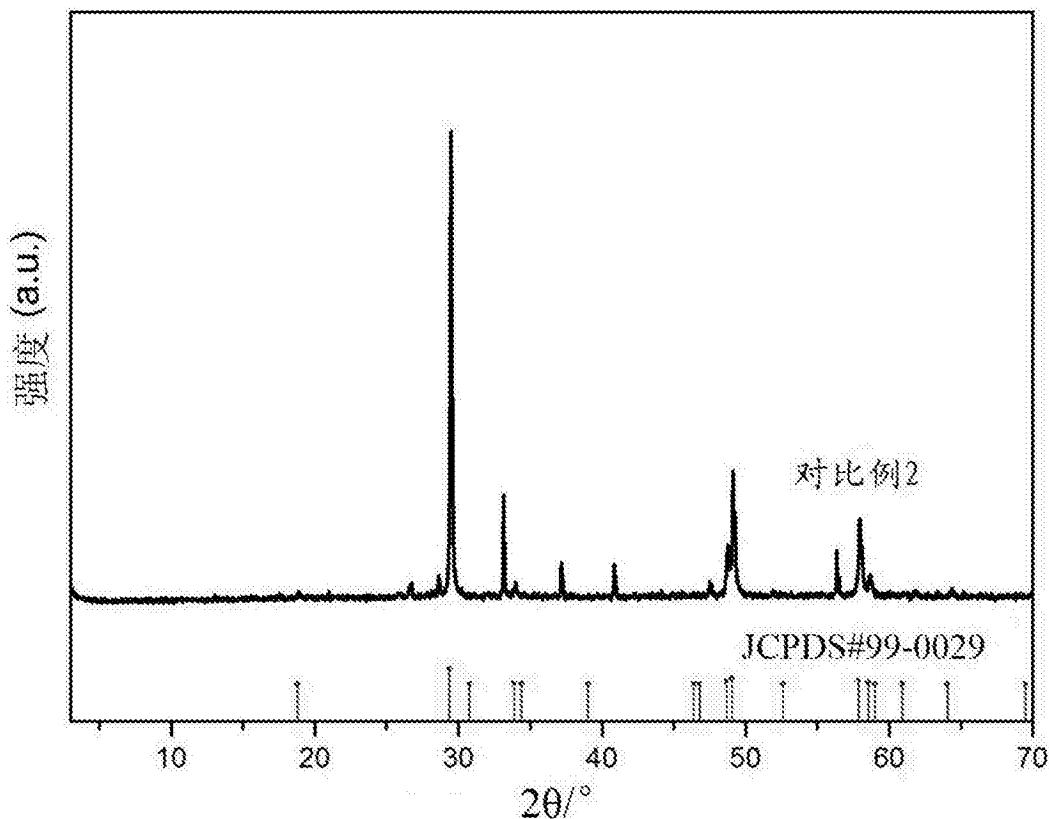


图2

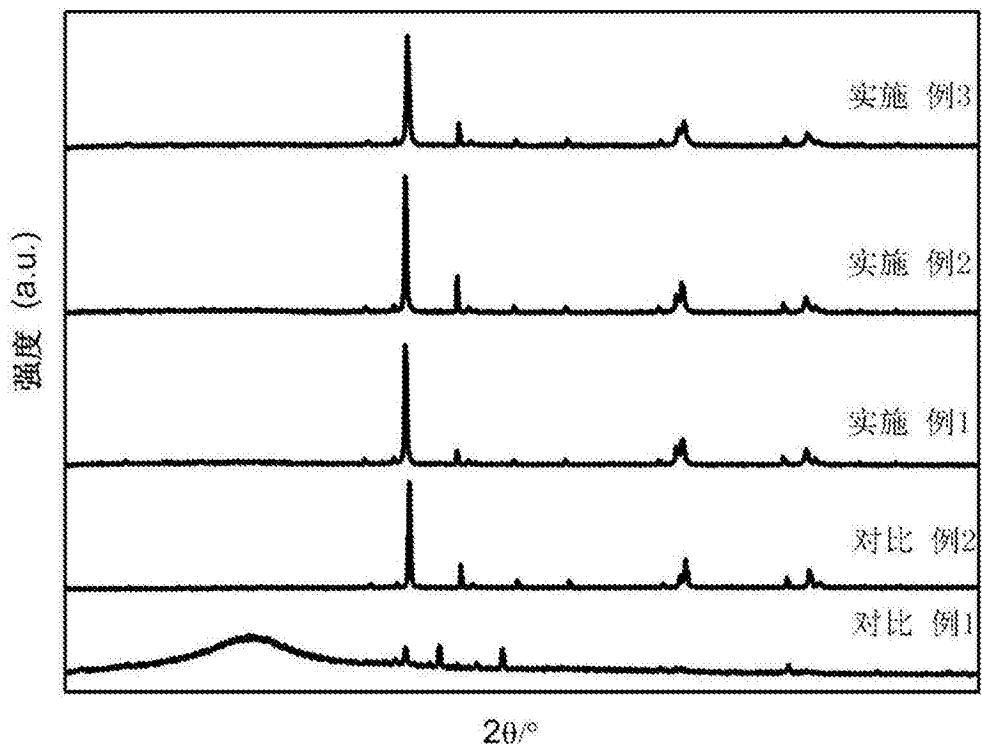


图3

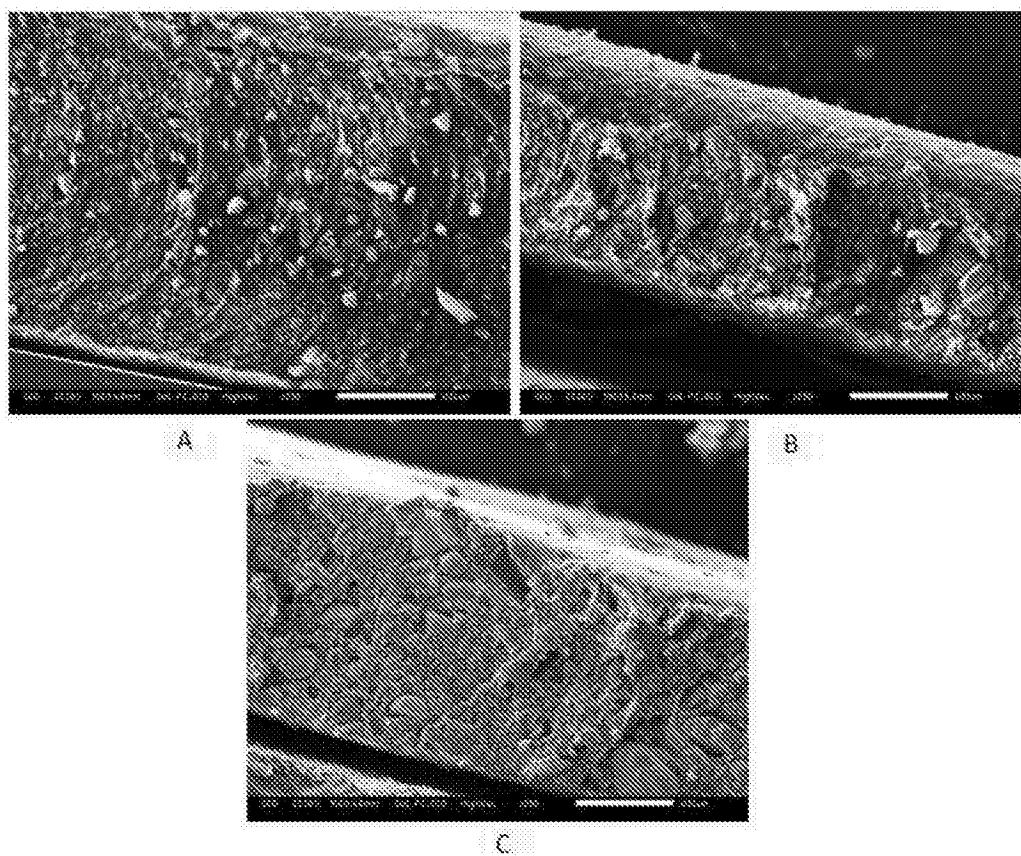


图4