<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-69-78</u> УДК 53.09

ОТЫН ЭЛЕМЕНТІНІҢ МЕМБРАНАСЫ РЕТІНДЕ КЕУЕКТІ КРЕМНИЙДІ ЗЕРТТЕУ

<u>М. К. Скаков¹</u>, А. М. Жилкашинова², А. Ж. Миниязов², Н. Қантай², А. Қыдырмолла², С. Кабдрахманова^{2*}, Н. М. Мухамедова¹, Ғ. Қ. Жанболатова¹

«Қазақстан Республикасының Ұлттық ядролық орталығы» РМК, Курчатов, Қазақстан
 ²⁾ С. Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан
 ³⁾ ҚР ҰЯО РМК СЭ ТҚО, Курчатов, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: nurgan85@mail.ru

Мақалада отын элементінің мембранасы ретінде кеуекті кремнийді зерттеу нәтижелері көрсетілген, мұнда кеуекті кремнийдің өзі матрица, ал толтырғышқа гель протонөткізгіш электролиті жатады. Кремнийдің бастапқы пластиналарындағы кеуектерге химиялық улау жұмыстары жүргізілді. Қалыптасқан құрылымдар үлкен және кіші қуыстар араласқан кеуектердің салыстырмалы түрде біркелкі таралуын көрсетеді. Адсорбциялық порометрия әдісімен кеуекті Si-ге зерттеу жүргізілді. Кеуектердің жалпы көлемі мен мөлшерінің таралуы десорбция изотермасының қисығы бойынша Баррет-Джойнер-Халенда (ВЈН) әдісімен анықталды. Кеуектердің көлемді таралуын талдау нәтижелері микрокеуектерге (микропораларға) (0,35–2 нм), мезокеуектерге (2–10 нм) және үлкен кеуектерге (10–50 нм, 50–200 нм) бөлінетінін көрсетті. Рентгендік фазалық талдау дифрактограмма сызықтарының жазықтық аралық арақашықтықтарында айтарлықтай айырмашылық бар екенін көрсетті. Сонымен қатар протон өткізгіштік кеуекті кремний үлгісінің ылғал сіңіруге тәуелділігі де зерттелген.

Түйін сөздер: отын элементі, кеуекті кремний, құрылым, фаза, адсорбция.

Кіріспе

Қазақстан Республикасында инженерлік білім беру отын элементінің мембранасы ретінде кеуекті кремнийді зерттеуді қоса алғанда, перспективалы технологияларды зерттеу мен дамытуда маңызды рөл атқарады. Зерттеудің бұл бағыты инженерлік білімнің энергетика саласына және тұрақты дамуға айтарлықтай әсер ету әлеуеті бар ғылыми және технологиялық инновацияларға қалай ықпал ететінінің мысалы болып табылады.

Кеуекті кремний және басқа кеуекті жартылай өткізгіш материалдар кеуек пен кеуекті қаңқа параметрлерін басқару мүмкіндігінің көрінуіне байланысты үлкен іргелі және қолданбалы қызығушылық тудырады [1]. Бұл кеуекті кремний алу технологияларын дамыту және оның құрылымы мен физикалық қасиеттерін зерттеу бойынша көптеген жарияланымдарға әкелді. Кеуекті кремнийді белсенді зерттеу оны Оптоэлектроника мен фотоникада [2], сенсорлық жүйелерде [3], биотехнологияда және медицинада практикалық қолданудың кең перспективаларын ашады [4]. Кеуекті кремнийді белсенді зерттеуге қарамастан, қазіргі уақытта кеуекті кремнийді алу технологиясымен де, осы жергілікті гетерогенді материалдың физика-химиялық қасиеттерін диагностикалаумен де байланысты көптеген ашық сұрақтар бар. Атап айтқанда, кеуекті кремнийдің құрылымдық параметрлеріне әсер ету [5], сондай-ақ оның бетінің сипаттамалары туралы егжей-тегжейлі ақпарат алу. Әдебиетте электрохимиялық улаудың әртүрлі жағдайларында алынған кеуекті кремнийді зерттеу бойынша жеке деректер бар [6-8]. Әр түрлі сипаттамалары бар үлгілердің әрқайсысына қатысты осы эдістермен алынған мәліметтерге кешенді талдау

жүргізу де өзекті болып көрінеді. Электрохимиялық улау процесінде түзілген қосылыстар және оның бетіндегі оксидтер кеуекті кремнийдің физикалық қасиеттерін айтарлықтай өзгерте алады [9].

Энергияны түрлендірудің жоғары тиімділігі, отынды оңай сақтау, қоршаған орта температурасында жұмыс істеу сияқты артықшылықтардың арқасында мұндай отын элементтері (ОЭ) болашақтың портативті энергия генераторларын құруға негізгі үміткерлер ретінде үлкен назар аударады. Мұндай құрылғыларды әзірлеу мен жетілдірудегі негізгі тенденциялардың бірі, жаңа материалдарды іздеумен қатар, «кремний» деп аталатын микроэлектроника технологиясын қолдануға негізделген оларды миниатюризациялау болып табылады. Отын элементінде кеуекті кремнийді қолданудың басты артықшылығы жергілікті наноөлшемді құрылымдарды қалыптастыру мүмкіндігі. Бұл келесі салдарға әкеп соғады: отын ұяшығының функционалдық элементтерінің өлшемдерінің азаюы және соның салдары ретінде жалпы отын элементінің микроминиатюризациясы; монолитті құрылымдарды құру арқылы электр шығындарын азайту; өндіріс процесін автоматтандыру; - полимерлі протон өткізгіш электролиттерді, оның ішінде бос күйдегі сұйықтарды кеуекті кремний құрылымына инкапсуляциялаудың үлкен мүмкіндіктері; әртүрлі функционалды қабаттары бар градиенттік құрылымдарды құру; наноөлшемді каталитикалық бөлшектерді кеуек құрылымына біртіндеп енгізу. Осының барлығы отын элементінің әртүрлі функционалдық элементтерін жасау үшін кеуекті кремний құрылымдарын қолдануды анықтайды: композициялық протон алмасу мембраналары, көп функциялы анодтар және катодтар [10–13]. Сондай-ақ гельдік электролиттерді қосу арқылы қатты электролит ретінде кеуекті кремнийдің механикалық тұрақты құрылымдарын қалыптастыру мүмкіндігі бар. Кеуекті кремний мен гель электролитіне негізделген композиттер мыналарды қамтиды: кеуекті кремний матрицасының құрылымында гель электролиттерін колдану мүмкіндігі; мембрананы гельдеу кезінде полимер құрылымынан электролиттің шаймалануын азайту және т.б. Сонымен қатар, полимерлі/иондық сұйық типті полимер гель электролиттер зарядты тасымалдау жүйесі ретінде әрекет етеді, олар негізінен сұйық фаза арқылы жүзеге асырылады, ал полимерлі матрицасының рөлі оның кеуектерінде сұйық электролитті ұстау қабілетіне ие болып табылады [14-16]. Сонымен қатар, полимер матрицасына иондық сұйықтықты енгізу жоғары электр өткізгіштігі мен электрохимиялық тұрақтылығы бар полимерлі электролиттерді алуға мүмкіндік береді, ал олардың негізіндегі мембраналар икемділік пен жақсы механикалық қасиеттермен сипатталады. Отын ұяшықтарында негізінен протонды иондық сұйықтықтар қолданылады, электр өткізгіштігін арттыру үшін полимерлі электролиттердің құрамына пластификаторлар енгізілуі мүмкін, пропилен карбонаты (ПК), этилен карбонаты (ЭК), диметилсульфоксид (ДМСО) сияқты органикалық еріткіштер. Электролитті кеуекті кремний матрицасының құрылымына капсулалау мембрананың механикалық беріктігін айтарлықтай арттырады, Протонды иондық сұйықтықтарды протон өткізгіш мембраналарда протон баламасы (доноры) ретінде пайдалану перспективалары бірқатар жұмыстарда талқыланды [17-20].

Бұл мақаланың мақсаты – отын элементінің мембранасы ретінде композитті кеуекті кремний құрылымдарын әзірлеу және зерттеу, онда кеуекті кремний матрица болып, ал гельді протон өткізгіш электролит толтырғыш болып табылады.

Зерттеу материалы және әдістері

Кеуекті құрылымды қалыптастыру үшін үлгіні дайындаудың оңтайлы шарттары біздің бұрын жүргізілген тәжірибелік жұмысымызға негізделген. Кремний үлгінің сынамаларын дайындау бірнеше кезеңмен жүргізілді. Бетінің кристаллографиялық бағдары (100) болатын қалыңдығы 0,4–0,6 мм монокристалды кремний төсеніштерінің бетінде кеуекті кремний үлгілерін алу үшін кезеңдік процесс қолданылды: күміс нитраты тұзынан күміс нанобөлшектері түріндегі катализаторды қолдану; сутегі асқын тотығы бар фторсутек қышқылының ерітіндісіндегі кеуектердің өсуі; азот қышқылында улау арқылы күміс нанобөлшектерін жою. Бұрын келесі ерітінділер дайындалған: күміс нитратының 0,05 молярлы сулы ерітіндісі (AgNO₃) және фтор қышқылының (48% концентрлі HF 40-80 секунд ішінде. бөлме температурасында), 37% сутегі асқын тотығуының (H₂O₂) және 45% концентрлі азот қышқылының (HNO₃) сулы ерітіндісі. Әрбір тәжірибе алдында бастапқы кремний төсеніштері табиғи оксидті жоюды қамтитын концентрлі

фтор қышқылында химиялық өңдеуден өтті. Содан кейін пластина ионсыздандырылған суда жуылып, 50–80 °С температурада 10–20 мин. кептіру шкафында кептірілді.

Бірінші кезеңде кремний пластинкасының бетіне күміс бөлшектерінің жұқа қабатын жағу үшін ол (1:1) қатынаста AgNO₃/HF (0,05 моль AgNO₃/5 моль HF) ерітіндісіне батырылды 15–60 секунд. Осыдан кейін пластина екінші H₂O₂/HF ерітіндісіне (37% H₂O₂/5 моль HF 1:10 қатынасында) 60–110 минутқа батырылды. Бұл кезеңде күміс бөлшектері мен Si арасында тотығу-тотықсыздану реакциясы жүреді. Бұл реакция кезінде күміс бөлшектерімен қапталған кремний аймақтарының химиялық улануы орын алды. Соңғы кезеңде күміс бөлшектері HNO₃ (45%) бөлме температурасында 30–50 с көмегімен жойылды, содан кейін ультрадыбыстық ваннада дистирленген суда 4–7 минут жуылды және кептіру шкафында 40–60 °С температурада 10–15 минут кептірілді.

Кеуекті кремнийді ылғалдандыру (капсулалау) үшін гельді полимерлі электролит ретінде дайын коммерциялық протонды иондық сұйықтық - диэтилметиламмоний трифлаты (DEMA/TfO) пайдаланылды. Осы мақсатта тереңдігі бойынша кеуекті құрылымы бар кремний мембраналары жасалады. Кеуекті құрылымды электролитпен сіңдіру кремний үлгісінің кеуектерінің екі жағына DEMA/TfO ерітіндісін жағып, содан кейін кептіру шкафында 20–40 °С температурада 10–15 минут кептірілді. Электролиттің әсерін азайту үшін кеуекті кремний үлгілері таза түрде зерттелген.

Рентгендік флуоресценттік спектрлік талдау СРВ-1М анализаторында жүргізілді. Атмосфералық қысымда талданатын элементтердің диапазоны: Si ден U дейін, энергетикалық спектр 1–36 кВ, рентгендік түтік қуаты 1–50 Вт, үлгіні талдаудың сандық уақыты 600 с (10 мин.).

Рентгендік фазалық талдау (X гау талдау) X PertPRO дифрактометрінде (Malvern Panalytical Етругеап, Нидерланды) жүргізілді. Заттардың кристалдық құрылымдары 0,03° сканерлеу қадамымен монохроматизацияланған мыс (Sica) сәулеленуімен рентгендік дифракцияны қолдану арқылы зерттелді (K-Alpha1 [Å] 0,1542). Өлшеу бұрышы 20–100°, рентгендік түтік кернеуі 40 кВ, ток 30 мА, өлшеу уақыты қадамына 1 с және алюминий тікбұрышты көп мақсатты үлгі ұстағыш пайдаланылды (PW1172/01).

Микроқұрылымдық зерттеулер ALTAMI MET оптикалық микроскобында жүргізілді. Жылтыратылған үлгі арнайы ультрадыбыстық ваннада тазартылған сумен 15 минут ұсталды және беттік тазарту жүргізілді, содан кейін оны азот қышқылында (45%) және фтор қышқылының (48%) ерітінділерінде 30 және 180 минут ұстап, бұл тенденцияны бірнеше рет қайталады, содан кейін оның беткі құрылымы оптикалық микроскоппен бақыланды, жарық өрісі, поляризациясы, дифференциалды-интерференциялық контраст, 5х, 10х, 20х, 40х рет ұлғайтылды. Үлгілердің морфологиясы мен құрылымы Zeiss Auriga Crossbeam 540 (Германия) жоғары вакуумды растрлық электронды микроскопта зерттелген. SEMкескіндерінің кеуекті кремний микроқұрылымын сандық талдау үшін ImageJ (Fiji) кескінді талдау бағдарламасы қолданылды.

Модификациядан кейінгі үлгілердің текстуралық сипаттамалары адсорбциялық порометрия (азоттың төмен температуралы адсорбциясы) арқылы анықталады, үлгілерді газсыздандыру үшін 200-220 °С температурада 20 сағат бойы алдын ала вакуумдаудан кейін Autosorb 1 (Quantachrome Instruments, CША) аспабында зерттелді, эксперименттік деректерді ВЕТ және BJH (Barrett-Joyner-Halenda) әдістерімен келесідей өңделді. Тұрақты температурада (адсорбция изотермасы) V-тің P-ға тәуелділігін анықтау үшін адсорбент (үлгі) 200-300 °С температурада вакуумде газсыздандырылады. Беттің меншікті ауданы Брунауэр-Эмметт-Теллер (ВЕТ) әдісімен өлшенді. Жоғарыда аталған құрылғыда стандартты үлгілердің меншікті бетінің ауданын (Δ) өлшеу қателігі ±2,8% салыстырмалы. Жалпы көлем мен кеуек өлшемінің таралуы десорбция изотермасының қисығынан Баррет-Джойнер-Халенда (ВЈН) әдісімен анықталды. ВЈН әдісі адсорбция және десорбция изотермасының қисықтарын және кеуекті материалдардағы кеуек көлемінің өлшемдерін бөлу үшін қолданылады. Үлгінің протон өткізгіштігі импедансометрия әдісімен өлшенді, ал гравиметриялық әдіс құрғақ және дымқыл мембрананы өлшеу арқылы ылғалдың сіңуін анықтады.

Нәтижелерді талқылау

Бастапқы кремний пластиналарындағы кеуектерді химиялық улау бойынша тәжірибелік жұмыстар кезең бойынша жүргізілді: күміс нитраты тұзынан күміс катализаторын қолдану; сутегі асқын тотығы бар фторсутек қышқылының ерітіндісіндегі кеуектердің өсуі; азот қышқылында улау арқылы күміс нанобөлшектерін жою.

Нәтижесінде қалыңдығы 0,2–0,4 мм зерттеу және модификациялау үшін кеуекті кремний үлгілері алынды, құрылымы 1-суретте көрсетілген. Екі кескін де бір үлгінің әртүрлі аймақтарын көрсетеді. Полимер құрылымдарының әсер ету факторын және кеуекті құрылымды егжей-тегжейлі қарастыру мүмкіндігін азайту үшін гель электролиті капсулаланғанға дейін улаудан кейін кеуекті кремний үлгісі қарастырылады.

Кремний бетінің құрылымында әртүрлі конфигурациядағы тармақталған пішіндер бар екенін көруге болады. Кеуекті кремнийдің бейнесі әртүрлі жарықтық дәрежесіне ие, құрылымның оптикалық бейнесі жарықтың кеуекті құрылыммен өзара әрекеттесуіне байланысты қалыптасты. Кеуектілігі жоғары аймақтар жарықтың сіңуінің жоғарылауына байланысты күңгірт болып көрінеді. Бұл қалыптасқан құрылымдар үлкен және кіші қуыстардың қоспасы бар кеуектердің салыстырмалы түрде біркелкі таралуын көрсетеді, бұл орташа және жоғары кеуектілікті көрсетеді. Сканерлеуші электронды микроскопия әдісімен гельді электролитпен капсулаланғанға дейін кеуекті кремний үлгісінің микроқұрылымының ерекшелігі де зерттелді. 2-суретте әртүрлі үлкейту кезінде үлгінің микроқұрылымы көрсетілген.





Сурет 1. Оптикалық микроскоппен алынған кеуекті кремний үлгісінің беткі құрылымы: x500 (a), x1500 (б)

Берілген SEM кескіні кеуекті үлгінің микроқұрылымын толығырақ көрсетеді. Құрылым кремний матрицасының ішіндегі арналар желісімен сипатталады. Материалдың кеуектілігі (шұңқырлар мен аңғарлар) анық көрінеді, сонымен қатар суреттерде кеуек сипаттамаларының өлшемдері де көрсетілген. Бұл суреттер кеуекті кремнийдің морфологиясы мен құрылымын бағалауға мүмкіндік береді.

Кеуектердің жиектері (шеттері) және шығыңқы түзілімдермен айқын көрінеді, беті айтарлықтай біркелкі, ал кеуектер бетіне бірдей таралған. Бұл құрылым кеуектіліктің жеткілікті жоғары деңгейін көрсетеді. ІтадеЈ (Fiji) бағдарламасы арқылы кескінді талдау келесі нәтижелерді көрсетті: орташа кеуек ауданы 58,65 пиксель, кеуек тығыздығы бір пиксельге 0,0077 кеуектен. Осы мәліметтерге сүйене отырып, 3-суретте салынған гистограмма кеуек аудандарының таралуын көрсетеді, бұл олардың өлшемдері мен пайда болу жиілігін нақты бағалауға мүмкіндік береді.







Сурет 2. Электролитсіз кеуекті кремнийдің SEM кескіні: x100 (а), x5000 (б), x10000 (в)

в)



Сурет 3. Кеуек ауданының таралу гистограммасы

4-суретте электрохимиялық улауға дейін және одан кейінгі кремнийдің екі рентгенографиясы көрсетілген (гель электролиті қосылмаған). Фондық факторды азайту және кеуекті материалдың кристалдық құрылымын толығымен талдау үшін гель электролитінің капсуласына дейін улаудан кейінгі кеуекті кремний үлгісі ұсынылған.



Сурет 4. Кеуекті кремнийдің рентгенографиясы: улауға дейін (а); электрохимиялық улаудан кейін (б) (гель электролиті қосылмаған)

Алынған дифрактограмма сызықтарына қарап, үлгінің улауға дейін Миллер индексі (111), (022) және (131) негізі Si – ден тұратын кубтық торға ие екендігі (4а сурет), және (10-1) болатын гексагоналды торға ие SiO2 екенін көруге болады. Сонымен қатар, Si (111) – шамамен 28° жоғары шыңы кремнийдің (111) жазықтығына сәйкес келетін кристалды кремний фазасының болуын көрсетеді, ал SiO2 (10-1) кремний диоксидіне сәйкес келеді, бұл кремний бетінде табиғи оксид қабатының болуына байланысты болуы мүмкін. Бұл қабат кремний бетінің тотығуына байланысты материалды ауада өңдеу және сақтау процесінде қалыптасады. Si (022) және Si (131) сәйкесінше (022) және (131) кристалды кремний жазықтықтарын білдіреді. Сызықтардың қарқындылығы, бұл кремнийдің жоғары кристалды құрылымына тән. Улаудан кейін (4б сурет) si (111) әлі де бар екенін көруге болады, бірақ қарқындылығы айтарлықтай төмендеді, бұл осы жазықтықтағы кремнийдің кристалдылығы төмендегенін көрсетеді. Улау процесіне байланысты болуы мүмкін. Жаңа Si (041) шыңы жаңа фазаның пайда болуын немесе улаудың нәтижесінде кристалдың бағытының өзгеруін көрсетуі мүмкін.

А1 (060) шыңы қолданылған реактивтерден, ыдыс-аяқтан немесе ваннадан улау процесінде де пайда болуы мүмкін, ал оның қарқындылығы төмен, оны фон деңгейінде анықтауға болады. Si (022) және Si (131) шыңдары әлі де бар, бірақ олардың қарқындылығы да айтарлықтай төмендейді. Улаудан кейін SiO₂ шыңы жоқ, оны оксид қабатын алып тастаумен түсіндіруге болады. Электрохимиялық улау кремний оксидін тиімді түрде бұзады және жояды, негізінен кристалды кремнийден тұратын кеуекті кремнийді оксид фазаларының айтарлықтай емес мөлшерін қалдырады. Осылайша, улаудан кейін SiO2 жолағының жоғалуы оксид пленкасының сәтті жойылуын көрсетеді. Шыңдардың жалпы қарқындылығы өңделмеген үлгіге қарағанда әлдеқайда төмен, бұл кремнийдің кеуекті және кристалды емес болып, айтарлықтай құрылымдық өзгерістерге ұшырағанын көрсетеді. Улаудан кейінгі шыңдар кеңейеді, бұл әдетте кішігірім кристаллиттердің болуын немесе тордың деформациясының жоғарылауын көрсетеді, бұл көп сатылы улау процесінің салдары болуы мүмкін.

Кеуекті Si-ге адсорбциялық порометрия әдісімен зерттеулер жүргізілді. ВЈН әдісі адсорбция және десорбциялық изотерма қисықтарын алу үшін, сондайақ кеуекті материалдардағы кеуектілік көлемін өлшемдері бойынша бөлу үшін қолданылады. Адсорбциялық порометрия әдісімен зерттеулерінің нәтижелері 5-суретте көрсетілген. Үлгілерді газсыздандыру үшін вакуумдаудан кейін алдын ала өлшенді, содан кейін эксперименттік деректер БЭТ



Кеуектер көлемінің таралу картасы

Кеуек аймағының таралу картасы

2~10nm

Диафрагма сегменті		Кеуектің көлемі		Кеуек аймағы	
		см ³ /г	%	см ² /г	%
Микро	0,35-2 нм	0,0000	0,00	0,0000	0,00
Мезо	2-10 нм	0,0000	15,91	0,0412	74,43
	10-50 нм	0,0001	81,38	0,0141	25,39
Үлкен	50-200 нм	0,0000	2,71	0,0001	0,18

Сурет 5. Кеуектердің мөлшері бойынша таралуын талдау

әдістерімен өңделді (Брунауэр-Эммет-Теллер және ВЈН әдісін қолдана отырып, нақты бетті өлшеу жүргізілді). Кеуектердің жалпы көлемі мен мөлшерінің таралуы десорбция изотермасының қисығы бойынша Баррет-Джойнер-Халенда (ВЈН) әдісімен анықталды.

5-суретте кеуекті кремнийдің кеуекті таралуын талдау (гель электролиті қосылмаған үлгі), соның ішінде кеуек көлемі мен ауданының таралу гистрограммалары көрсетілген. Деректер апертура өлшеміне қарай микрокеуектерге (0,35–2 нм), мезокеуектерге (2-10 нм) және үлкен кеуектерге (10-50 нм, 50-200 нм) бөлінеді. Гистограммалар кеуектер көлемінің де, беттік ауданның да пайыздық таралуын көрсетеді. Бұл ретте көлемі 10-50 нм кеуектер кеуек көлемінің ең үлкен үлесін алады (81,38%), ал өлшемі 2-10 нм болатын кеуектер сәйкесінше жалпы кеуек көлемінің 15,91% құрайды; көлемі 50-200 нм болатын аз үлеске ие, жалпы санның 2,71% құрайды. Кеуек бетінің ауданы келесі нәтижелермен көрсетілген: мезокеуектер (2-10 нм) ең үлкен кеуек бетінің ауданын (74,43%) алады, 10-50 нм кеуектер - бетінің 25,39%, ал макрокеуектер (50-200 нм) ауданның 0,18%-ын ғана алады. Беткі аймақты талдауда мезокеуектер мен микрокеуектердің басым болуы кеуекті кремнийдің құрылымы негізінен бетінің жоғары ауданын камтамасыз ететін ұсақ кеуектерді қамтитынын көрсетеді. Макрокеуектердегі кеуектер көлемінің үлкен улесі (10-50 нм) үлкен бос орындардың болуын көрсетеді, материалдың тасымалдау және адсорбциялық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін.

Зерттелетін үлгінің азотты адсорбция-десорбциялау изотермалары, бетінің ауданы және кеуек өлшемдері 6, 7-суреттерде көрсетілген. Азоттың адсорбция қисығы IV типке жатады және оны мезокеуекті материал ретінде растайды. Кеуекті кремний H1 типті гистерезисті көрсететіні және цилиндрлік арналардың (канал) бар екені анықталды [2].

> 10~50nm 25.39 %

> > 0~200nm

Нәтижелер азотты сорбциялау процесінде материалдың блоктаушы әсерін көрсетеді және сәйкесінше бұл әсер легирленген металдардың орташа кеуекті құрылымдарына қатысты [3]. Азот адсорбция изотермасына сәйкес кеуекті кремний 0-ден 0,2-ге дейінгі салыстырмалы қысымда (Р/Р₀) мезопор кабырғаларында моноқабатты адсорбцияны көрсетті, кеуекті кремнийдің есептелген бетінің ауданы 0,0508 м²/г, ал орташа кеуек диаметрі ≈2–10 нм болды (7-сурет).



Сурет 6. Азоттың адсорбция-десорбция изотермасы



Сурет 7. Кеуектер көлемінің таралуы



Сурет 8. Кеуекті кремний үлгісінің протон өткізгіштігінің (гель электролиті қосылған) ылғалды сіңіруге тәуелділігі

8-суретте кеуекті кремний үлгісінің протон өткізгіштігінің (гельдік электролит қосылған) ылғал сіңіруіне тәуелділігі көрсетілген. Ұсынылған графикте өткізгіштік логарифмінің гель электролиті қосылған кеуекті кремнийдің ылғал сіңіру дәрежесіне тәуелділігі көрсетілген. Ү осі ылғал құрамына байланысты vлгінін өткізгіштігін сипаттайлы. X осі салыстырмалы ылғалды сіңіруді пайызбен көрсетеді. График кеуекті кремнийдің ылғалды сіңіру мен өткізгіштігі арасындағы оң корреляцияны көрсетеді. Бұл сипаттама кеуекті кремнийде болатын және гель электролитімен әрекеттесетін судың протондардың қозғалықпал ғыштығын арттыруға ететіндігімен байланысты болуы мүмкін, бұл өткізгіштіктің жоғарылауына экеледі. Ылғалды сіңірудің төмен мәндерінде өткізгіштік дерлік тұрақты және төмен болып қалады. Ылғалды сіңіру жоғарылаған сайын (20-30% кейін) өткізгіштіктің айтарлықтай өсуі байқалады. Ылғалды сіңірудің белгілі бір шегіне жеткенде (шамамен 80%) өткізгіштік тұрақтанады, бұл кеуекті материалдың сумен қаныққандығын көрсетеді, ал гельэлектролит материалдың ылғалды ұстау қабілетін жақсартады, бұл белгілі бір ылғалдылық деңгейінде өткізгіштікті арттыруға көмектеседі.

Сондай-ақ, кеуек өлшемдерінің протон өткізгіштігіне әсерін талдау жүргізілді. Кеуек өлшемдерін бөлу бойынша жүргізілген зерттеулер (5-Сурет) кеуекті кремний үлгілері және гельді электролит (8-Сурет) қосылған кеуекті кремний үлгісінің протон өткізгіштігінің тәуелділігін анықтау бойынша зерттеулер кеуек мөлшерінің протон өткізгіштігіне әсерін анықтауға мүмкіндік берді (9-Сурет).

Графикте үлгінің протон өткізгіштігінің логарифмдік масштабта (Log10) көрсетілген кеуек өлшеміне тәуелділігі көрсетілген. Қисық эксперименттік нуктелерге негізделген тегістелген тәуелділікті білдіреді, бұл кеуек өлшемдерінің өткізгіштікке әсерінің жалпыланған көрінісін алуға мүмкіндік береді. Көлденең осьте кеуекті кремнийдің кеуектерінің мөлшері 0,35 нм микропоралардан үлкен кеуектер 200 нм дейінгі аралығында көрінеді., тік осьте протон өткізгіштігі көрсетілген. Графиктен 0,35-10 нм диапазонындағы кеуек өлшемдерінде өткізгіштік логарифмінің айтарлықтай өсуі байқалады, бұл ылғалды ұстап тұру және протондарды тасымалдау ушін қол жетімді бетінің ұлғаюымен байланысты. Өткізгіштік шыңы 10 нм аймақта жетеді, онда кеуек кұрылымы ылғалды тиімді сақтайды және гель электролитімен әрекеттеседі. 50-200 нм кеуек мөлшері ұлғайған кезде өткізгіштік біртіндеп төмендейді, өйткені үлкен кеуектер көлем бірлігіне аз беткей береді, бұл ылғалды ұстап тұру мүмкіндігін шектейді және протонды тасымалдау тығыздығын төмендетеді.



Сурет 9. Кеуекті электролит қосылған кеуекті кремний үлгілерінің протон өткізгіштігінің кеуек өлшеміне тәуелділігі

Корытынды

Отын элементтерінде кеуекті кремнийді қолданудың басты артықшылығы – ол жергілікті өлшемді құрылымдарды қалыптастыру мүмкіндігін тудырады, монолитті құрылымдарды құру есебінен электрлік шығындарды азайтады, полимерлі протон өткізгіш электролиттерді кеуекті кремний құрылымына капсуляциялауға кең мүмкіндіктер тудырады, жергілікті кеуек құрылымына нано өлшемді каталитикалық бөлшектерді енгізу және т.б. Мұның бәрі отын ұяшығының әртүрлі функционалды элементтерін жасау үшін кеуекті кремний құрылымдарын пайдалануды анықтайды: композициялық протон алмасу мембраналары, көп функциялы анодтар мен катодтар және т.б.

Жүргізілген жұмыстар нәтижесінде қалыңдығы 0,2–0,4 мм кеуекті кремнийдің үлгілері алынды. Бұл қалыптасқан құрылымдар үлкен және кіші қуыстардың қоспасы бар кеуектердің салыстырмалы түрде біркелкі таралуын көрсетті, бұл орташа және жоғары кеуектілікті көрсетеді. Құрылымдар материалдың айқын көрінетін кеуектілігімен (шұңқырлар мен ойыстар) сипатталады, бұл ретте кеуектер бетінде біркелкі таралады. Бұл құрылым кеуектіліктің жеткілікті жоғары деңгейін көрсетеді.

Кеуек көлемінің таралуын талдау деректердің апертура өлшеміне байланысты микрокеуектерге (0,35–2 нм), мезокеуектерге (2–10 нм) және үлкен кеуектерге (10–50 нм, 50–200 нм) бөлінетінін көрсетеді. Кеуек көлемінің ең үлкен үлесін 10–50 нм өлшемді кеуектер алады (81,38%), ал өлшемі 2–10 нм болатын кеуектер жалпы кеуек көлемінің сәйкесінше 15,91%, өлшемі 50–200 нм кеуектер шағын үлеске ие, ол жалпы көлемнің 2,71% құрайды.

Рентгендік фазалық талдау дифрактограмма сызықтарының жазықтық аралық арақашықтығында айтарлықтай айырмашылық бар екенін көрсетті. Улауға дейін кремний жоғары кристалдылыққа ие болып табылады, оны жоғары және қарқынды дифракциялық шыңдар көрсетеді. Улаудан кейін кристалдылық төмендейді, бұл төмен қарқындылықпен және кең шыңдармен дәлелденеді. Улаудан кейін шыңның қарқындылығының төмендеуі кеуекті кремний құрылымының кристалды аймақтарының кішірейгенін көрсетеді. Шыңдардың кеңеюі мұны одан әрі растайды, бұл өңдеу процесі кремний кристаллиттерінің өлшемін азайтты немесе торға айтарлықтай деформация енгізді деп болжанды. Электрохимиялық улау кезінде кеуектердің пайда болуы кристалдық құрылымды бұзады, рентгендік дифракция шыңдарының қарқындылығын төмендетеді және дифракциялық көріністі өзгертеді. Бұл кремнийдің кеуекті материалға айналуымен сәйкес келеді. Рентген сәулелерінің дифракциялық үлгілері кремнийдің жоғары кристалдық күйден электрохимиялық улау нәтижесінде біршама ретсіз кеуекті құрылымға айналуын анық көрсетеді. Жаңа фазалардың пайда болуы немесе кристаллографиялық бағдардың өзгеруі де айқын көрінеді, бұл кремний микроқұрылымына улау процесінің маңызды әсерін көрсетеді.

Кеуекті кремний матрицасы мен толтырғышқа негізделген композициялық құрамның алынған үлгісі гельді протон өткізгіш электролитті механикалық тұрақты құрылымдарды қалыптастыруға мүмкіндік береді. Электролитті кеуекті кремний матрицасының құрылымына капсулалау мембрананың механикалық беріктігін айтарлықтай арттырады, протон өткізгіш мембраналардағы протон баламасы (доноры) ретінде, сондай-ақ протикалық иондық сұйықтықтарды қолдану перспективаларын көрсетеді. Ылғал сіңірудің төмен мәндерінде өткізгіштік іс жүзінде тұрақты және төмен болып қалады. Ылғалдың сіңуі жоғарылаған сайын (20-30% - дан кейін) өткізгіштіктің айтарлықтай өсуі байқалады. Ылғал сіңірудің белгілі бір шегіне жеткенде (шамамен 80%) өткізгіштік тұрақтандырылады, бұл кеуекті материалдың сумен қанықтылығын көрсетеді, ал гель электролиті материалдың ылғалды ұстау қабілетін жақсартады, бұл белгілі бір ылғалдылық деңгейінде өткізгіштіктің жоғарылауына ықпал етеді.

Кеуек өлшемдерінің протон өткізгіштігіне әсерін талдау жүргізілді. 0,35–10 нм диапазонындағы кеуек өлшемдері кезінде өткізгіштік логарифмінің айтарлықтай өсуі байқалады, өткізгіштік шыңы 10 нм аймағында жетеді, кеуек мөлшері 50–200 нм ұлғайған кезде өткізгіштік біртіндеп төмендейді. Бұл тәуелділік протонның максималды өткізгіштігіне қол жеткізу үшін кеуек құрылымының және олардың оңтайлы мөлшерінің маңыздылығын көрсетеді.

Зерттелетін үлгінің барлық қасиеттерінің жиынтығы оның отын ұяшығының мембранасы ретінде пайдалануға мүмкіндігін анықтайды. Кремнийдегі саңылаулар өндіріс жағдайына байланысты өлшемдері әртүрлі болғандықтан, химиялық өңдеу түрі және қолданылатын кремний төсеніш түрінеде байланысты, келешекте кеуектілігі жоғары және бетінің ауданы үлкен материалды жасау жоспарлануда, сондықтан осы мақсаттарға жету үшін материалды өңдеудің басқа әдістері қарастырылатын болады.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің бағдарламалық-нысаналы қаржыландыруымен жүргізілді — BR21882200 «Сутегін алу, сақтау және электр энергиясын өндіру үшін инновациялық технология-ларды, материалдар мен құрылғыларды әзірлеу және зерттеу».

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- Sivkov V.N., Lomov A.A., Vasil'ev A.L., Nekipelov S.V., Petrova O.V. X-ray and synchrotron studies of porous silicon // Published in Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. - 2013. – Vol. 47. – No. 8. – P. 1048–1054.
- Волошина Т.В., Заварицкая Т.Н., Кавецкая И.В., Каравански В.А., Ромашов Д. А. Формирование и фотолюминесцентные свойства пористого кремния, полученного в йодсодержащих электролитах // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69. – С. 238–241.
- Korotcenkov G., Cho B. K. Porous Semiconductors: Advanced Material for Gas Sensor Applications // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2010. – Vol. 35. – P. 1–37.
 - https://doi.org/10.1080/10408430903245369
- Foll H., Leisner M., Cojocaru A., Carstensen J. Macroporous Semiconductors // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 3006–3076. https://doi.org/10.3390/ma3053006
- Воронцов А.С., Осминкина Л.А., Ткаченко А. Е., Константинова Е.А., Еленский В.Г., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Модификация свойств пористого кремния при адсорбции молекул йода // Физика и техника полупроводников. 2007. – Т. 41 (8). – С. 972–976.
- Chao Y. Optical Properties of Nanostructured Silicon // Comprehensive Nanoscience and Technology. – 2011. Vol. 1. – P. 543–570.
- Boscherini F. X-ray absorption fine structure in the study of semiconductor heterostructures and nanostructures // Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures. – 2008. – P. 289–330. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53099-8.00009

- Ломов А.А., Бушуев В.А., Карцев А.А., Караванский В.А., Васильев А.Л. Применение рентгеновских дифракционных методов для исследования микронных пористых слоев кремния // Кристаллография. – 2009. – Т. 54(3). – С. 410–417.
- Barillaro G., Bruschi P., Diligenti A., Nannini A. Fabrication of regular silicon microstructures by photoelectrochemical etching of silicon // Physica Status Solidi (c). – 2005. – Vol. 2. – P. 3198–3202.
- Старков В.В., Лысков Н.В., Добровольский Ю.А. Пористый кремний в портативных топливных элементах // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2009. – № 8 (76). – С. 78–84.
- Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Забродский А.Г. Кремниевые технологии для микротопливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 2. – С. 60–65.
- 12. Shao-zhong Zeng, Xierong Zeng, Lin Huang, Hongliang Wu, Yuechao Yao, Xian feng Zheng and Ji zhao Zou. The formation mechanisms of porous silicon prepared from dense silicon monoxide // RSC Advances. – 2017. – No. 13. – P. 7990–7995. https://doi.org/10.1039/c6ra27929e
- Radin S., Chen T. and Ducheyne P. The Controlled Release of Drugs from Emulsified, Sol Gel Processed Silica Microspheres // Biomaterials. – 2008. – Vol. 30. – P. 850–858.
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.09.066 14. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic Liquids: Physicochemical Properties // Elsevier, 2009.
- Bocharova V., Sokolov, A.P. Perspectives for polymer electrolytes: a view from fundamentals of ionic conductivity // Macromolecules. –2020. – Vol. 53(11). – P. 4141– 4157.
- Yue K., Zhai C., Gu S., Yeo J., Zhou G. The effect of ionic liquid-based electrolytes for dendrite-inhibited and performance-boosted lithium metal batteries // Electrochimica Acta. – 2022. – Vol. 401. – P. 139527.
- Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. – 2004. – № 12. – С. 36–41.
- Wong C.Y., Wong W.Y., Loh K.S., Lim K.L. Protic ionic liquids as next-generation proton exchange membrane materials: Current status & future perspectives // Reactive and Functional Polymers. – 2022. – Vol. 171. – P. 105160.
- Seng L.K., Masdar M.S., Shyuan L.K. Ionic Liquid in Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PA-PBI) as Electrolyte Membranes for PEM Fuel Cells: A Review // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – P. 728. https://doi.org/10.3390/membranes11100728
- 20. Elwan H.A., Mamlouk M., Scott K. A review of Proton Exchange Membranes Based on Protic Ionic Liquid/polymer blends forpolymer electrolyte membrane fuel cells // Journal Power Sources. – 2021. – Vol. 484. – P. 229197.

REFERENCES

- Sivkov V.N., Lomov A.A., Vasil'ev A.L., Nekipelov S.V., Petrova O.V. X-ray and synchrotron studies of porous silicon // Published in Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. - 2013. – Vol. 47. – No. 8. – P. 1048–1054.
- Voloshina T.B., Zavaritskaya T.N., Kavetskaya I.V., Karavanski V.A., Romashov D. A. Formirovanie i foto-

lyuminestsentnye svoystva poristogo kremniya, poluchennogo v yodsoderzhashchikh elektrolitakh // Zhurnal prikladnoy spektroskopii. – 2002. – Vol. 69. – P. 238–241.

- Korotcenkov G., Cho B. K. Porous Semiconductors: Advanced Material for Gas Sensor Applications // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2010. – Vol. 35. – P. 1–37. https://doi.org/10.1080/10408430903245369
- Foll H., Leisner M., Cojocaru A., Carstensen J. Macroporous Semiconductors // Materials. – 2010. – Vol. 3. – P. 3006–3076. https://doi.org/10.3390/ma3053006
- Vorontsov A.S., Osminkina L.A., Tkachenko A. E., Konstantinova E.A., Elenskiy V.G., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Modifikatsiya svoystv poristogo kremniya pri adsorbtsii molekul yoda // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2007. – Vol. 41 (8). – P. 972–976.
- Chao Y. Optical Properties of Nanostructured Silicon // Comprehensive Nanoscience and Technology. – 2011. Vol. 1. – P. 543–570.
- Boscherini F. X-ray absorption fine structure in the study of semiconductor heterostructures and nanostructures // Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures. – 2008. – P. 289–330. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53099-8.00009
- Lomov A.A., Bushuev V.A., Kartsev A.A., Karavanskiy V.A., Vasil'ev A.L. Primenenie rentgenovskikh difraktsionnykh metodov dlya issledovaniya mikronnykh poristykh sloev kremniya // Kristallografiya. 2009. Vol. 54(3). P. 410–417.
- Barillaro G., Bruschi P., Diligenti A., Nannini A. Fabrication of regular silicon microstructures by photoelectrochemical etching of silicon // Physica Status Solidi (c). – 2005. – Vol. 2. – P. 3198–3202.
- Starkov V.V., Lyskov N.V., Dobrovol'skiy Yu.A. Poristyy kremniy v portativnykh toplivnykh elementakh // Mezhdunarodnyy nauchnyy zhurnal "Al'ternativnaya energetika i ekologiya". – 2009. – No. 8 (76). – P.78–84.
- 11. Astrova E.V., Nechitaylov A.A., Zabrodskiy A.G. Kremnievye tekhnologii dlya mikrotoplivnykh elementov

// Al'ternativnaya energetika i ekologiya. – 2007. – No. 2. – P. 60–65.

- 12. Shao-zhong Zeng, Xierong Zeng, Lin Huang, Hongliang Wu, Yuechao Yao, Xian feng Zheng and Ji zhao Zou. The formation mechanisms of porous silicon prepared from dense silicon monoxide // RSC Advances. – 2017. – No. 13. – P. 7990–7995. https://doi.org/10.1039/c6ra27929e
- Radin S., Chen T. and Ducheyne P. The Controlled Release of Drugs from Emulsified, Sol Gel Processed Silica Microspheres // Biomaterials. – 2008. – Vol. 30. – P. 850–858.
- https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.09.066 14. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X., Zhang X., Li S. Ionic
- Liquids: Physicochemical Properties // Elsevier, 2009.
 15. Bocharova V., Sokolov, A.P. Perspectives for polymer electrolytes: a view from fundamentals of ionic conductivity // Macromolecules. -2020. - Vol. 53(11). -P. 4141-4157.
- Yue K., Zhai C., Gu S., Yeo J., Zhou G. The effect of ionic liquid-based electrolytes for dendrite-inhibited and performance-boosted lithium metal batteries // Electrochimica Acta. – 2022. – Vol. 401. – P. 139527.
- Dobrovol'skiy Yu.A., Pisareva A.V., Leonova L.S., Karelin A.I. Novye protonprovodyashchie membrany dlya toplivnykh elementov i gazovykh sensorov // Al'ternativnaya energetika i ekologiya – ISJAEE. – 2004. – No. 12. – P. 36–41.
- Wong C.Y., Wong W.Y., Loh K.S., Lim K.L. Protic ionic liquids as next-generation proton exchange membrane materials: Current status & future perspectives // Reactive and Functional Polymers. – 2022. – Vol. 171. – P. 105160.
- Seng L.K., Masdar M.S., Shyuan L.K. Ionic Liquid in Phosphoric Acid-Doped Polybenzimidazole (PA-PBI) as Electrolyte Membranes for PEM Fuel Cells: A Review // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – P. 728. https://doi.org/10.3390/membranes11100728
- Elwan H.A., Mamlouk M., Scott K. A review of Proton Exchange Membranes Based on Protic Ionic Liquid/polymer blends forpolymer electrolyte membrane fuel cells // Journal Power Sources. – 2021. – Vol. 484. – P. 229197.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАНЫ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

<u>Скаков М. К.</u>¹, Жилкашинова А. М.², Миниязов А. Ж.², Кантай Н.², Кыдырмолла А.², Кабдрахманова С.^{2*}, Мухамедова Н. М.¹, Жанболатова Г. К.¹

РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Казахстан
 Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан
 Центр технологических компетенций в сфере водородной энергетики РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

* E-mail для контактов: nurgan85@mail.ru

В статье отражены результаты исследования пористого кремния, в качестве мембраны для топливных элементов, где сам пористый кремний является матрицей, а гелевый протонпроводящий электролит является наполнителем. Проведены работы по химическому вытравливанию пор на исходных пластинах кремния. Сформированные структуры демонстрируют относительно равномерное распределение пор со смесью больших и малых пустот. Проведены исследования пористого Si методом адсорбционной порометрией. Общий объем пор и распределение по размерам определяли методом Барретта-Джойнера-Халенды (ВЈН) по кривые изотермы десорбции. Анализ распределения пор по объему показал, что данные сегментируются на микропоры (0,35–2 нм), мезопоры (2–10 нм) и большие поры (10–50 нм, 50–200 нм). Рентгенофазовый анализ показал, что существует значительная разница в межплоскостных расстояниях линий дифрактограммы. Также приведена зависимость протонной проводимости от образца пористого кремния от влагопоглощения.

Ключевые слова: топливный элемент, пористый кремний, структура, фаза, адсорбция.

STUDY OF POROUS SILICON AS A FUEL CELL MEMBRANE

<u>Skakov M. K.</u>¹, Zhilkashinova A. M.², Miniyazov A. Zh., Kantay N.², Kydyrmolla A.², Kabdrakhmanova S.^{2*}, Mukhamedova N. M.¹, Zhanbolatova G. K.³

RSE "National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan", Kurchatov, Kazakhstan
 ²⁾ East Kazakhstan University named after S. Amanzholov, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
 ³⁾ Center for Technological Competence in the Field of Hydrogen Energy RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

* E-mail for contacts: nurgan85@mail.ru

The article presents the results of a study of porous silicon as a membrane for fuel cells, where the porous silicon itself is the matrix and the gel proton-conducting electrolyte is the filler. Work was carried out on chemical etching of pores on the original silicon wafers. The formed structures demonstrate a relatively uniform distribution of pores with a mixture of large and small voids. Studies of porous Si were conducted using the adsorption porosimetry method. The total pore volume and size distribution were determined by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method using the desorption isotherm curve. Analysis of the pore volume distribution showed that the data are segmented into micropores (0.35–2 nm), mesopores (2–10 nm) and large pores (10–50 nm, 50–200 nm). X-ray phase analysis has shown that there is a significant difference in the interplane distances of the diffractogram lines. The dependence of the proton conductivity of a porous silicon sample on moisture absorption is also shown.

Keywords: fuel cell, porous silicon, structure, phase, adsorption.