

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Әліпжан Нұрәлі

«Кеуекті никель жұқа қабаттарын алу әдісі»

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

**ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ**

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 ж.

### **ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

Тақырыбы: «Кеуекті никель жұқа қабаттарын алу әдісі»

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Орындаған

Әліпжан Н.Ж.

Пікір беруші:

Кіші ғылыми қызметкер

А.Г.Умирзаков

«18» мамыр 2020 ж.

Ғылыми жетекші,

PhD доктор Бейсенова Е.Е.

«15» мамыр 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

**ҚОРҒАУҒА**

**ЖІБЕРІЛДІ**

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

\_\_\_\_\_ Р.Е. Бейсенов

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға**

**ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Әліпжан Нүрәлі

Тақырыбы «*Кеуекті никель жұқа қабаттарын алу әдісі*»

Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйрығымен бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «27» мамыр 2020 ж.

Дипломдық жобаның бастапқы берістері:

- 1) Кеуекті материалдар жөніндегі мәліметтер;
- 2) Кеуекті никель материалдарды алу әдістері ;
- 3) Кеуек құраушы агентті қосу арқылы жүргізілетін әдіс.

Дипломдық жобада қарастырылатын мәселелер:

- a) Нанокеуекті материалдарды алу әдістерін зерттеу;
- б) Ni/Si қоспасынан мысты электрохимиялық селективті өңдеу әдісімен кеуекті никельді алу;
- в) Кеуекті никельдің алынған үлгілерінің құрылымы мен морфологиясын зерттеу.

Ұсынылған негізгі әдебиет атауы:

Bryce C.T., Stephen A.S. III. Nanoporous metal foams // *Angewandte Chemie. International Edition.* – 2010. – Vol. 49, № 27. – P. 4544-4565;

Дипломдық жұмысты дайындау  
**КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәліметтер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескертулер
Әдеби шолу	01 наурыз 2020 ж.	
Тәжірибелік бөлім	01 мамыр 2020 ж.	
Дипломдық жұмысты қорғау	10 маусым 2020 ж.	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған **қолтаңбалары** (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Е.Е. Бейсенова, PhD доктор	01 наурыз 2020 ж.	
Тәжірибелік жұмыстар	Е.Е. Бейсенова, PhD доктор; Б.А.Рақыметов , Физика-техникалық институтының кіші ғылыми қызметкері	01 мамыр 2020 ж.	
Нормоконтролер	Б.Д.Сарсембаева, Инженерлік физика кафедрасының ассистенті	10 мамыр 2020 ж.	

Ғылыми жетекші \_\_\_\_\_

Бейсенова Е.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы \_\_\_\_\_

Әліпжан Н.Ж.

Күні

«15» мамыр 2020 ж.

## АНДАТПА

Қазіргі уақытта нанотехнологияның маңызды салаларының бірі өткізгіш материалдардан және жартылай өткізгіштерден кеуекті қаңқа наноқұрылымдарын алу болып табылады. Кеуекті материалдар кез келген жүйенің электрлік, жылу, оптикалық немесе реакциялық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Құрамындағы Ni-Cu компоненттерінің әртүрлі үлестегі ұнтақтарын тікелей біріктіру әдістері жүйелі түрде орындау операциялары дайындалды. Ұсақ дисперсті ұнтақтарды жасап, ары қарай оларды пресс-қалыпта біріктіру жұмыстары жүргізілді. Үлгіге ыңғайлы пішіндер беріліп, кейін оларға электрохимиялық өңдеу жұмыстары жүргізілді. Алынған анодтардың СЭМ және АҚМ суреттері жасалынып, үлгілердің бет-бедерінің 3D профилі тұрғызылып, беті туралы есептеулер арқылы мәліметтері алынды.

## АННОТАЦИЯ

В настоящее время одной из важнейших отраслей нанотехнологии является получение наноструктур пористых каркасов из проводящих материалов и полупроводников. Пористые материалы позволяют улучшить электрические, тепловые, оптические или реакционные свойства любой системы. Разработаны последовательные операции по выполнению методов прямого объединения порошков различных порций компонентов Ni-Cu в составе. Проведены работы по изготовлению мелкодисперсных порошков и далее их соединения в пресс-форме. Были получены удобные формы, затем проведена электрохимическая обработка. Сделаны снимки СЭМ и АСМ полученных анодов, построен 3D профиль рельефа шаблонов и получены сведения о поверхности.

## **ABSTRACT**

Currently, one of the most important branches of nanotechnology is the production of nanostructures of porous frameworks made of conducting materials and semiconductors. Porous materials can improve the electrical, thermal, optical, or reaction properties of any system. Sequential operations for performing methods of direct combining powders of different portions of Ni-Cu components in the composition have been developed. Work was carried out on the production of fine powders and then their compounds in a mold. Convenient forms were given, then electrochemical treatment was performed. SAM and AFM images of the obtained anodes were taken, a 3D profile of the terrain of the templates was constructed, and information about the surface was obtained.

## МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 Әдеби шолу	11
1.1 Кеукті наноқұрылымды материалдар	11
1.2 Кеукті Ni алу әдістері	12
1.2.1 Электрлік қондыру	12
1.2.2 Магнетронды тозандату	12
1.2.3 Электрохимиялық өңдеу	13
1.2.4 Электрохимиялық өңдеу әдісі арқылы кеукті никель алу әдістемесі	13
2 Тәжірибелік бөлім	16
2.1 Бастапқы материалдарды алу	16
2.1.1 Күйдіру процесі	17
2.1.2 Ыстық қысым	18
2.2 Электрохимиялық еріту процесі	18
3 Нәтижелер және оларды талқылау	21
3.1 Алынған кеукті никельдің құрылымын анықтау	21
3.2 Алынған кеукті никельдің морфологиясын анықтау	22
ҚОРЫТЫНДЫ	26
ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	27
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	28



## КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта электр энергиясын дәстүрлі жолмен – жылу және атом электрстанцияларында отынның жануы арқылы өндіру тиімсіз болып келеді. Сонымен қатар, отыннан өндірілетін энергия толығымен электр энергиясына айналмайды (~33% ПӘК), экологияға өте зиян, дамыған елдерде бұндай энергия өндіру әдісі ескірген деп есептелінеді. [1]

Елбасымыз халыққа жолдауында, 2050 жылға дейін Қазақстан бойынша энергия көзінің кем дегенде жартысы альтернативті және қалпына келтірілген энергия түрлері болу керектігін айтып өткен болатын. Көлік түрлері, өнеркәсіптер табиғи газды, мұнайды ығыстырып, қоршаған ортаға қауіпсіз және арзан энергия түрлерімен қоректене бастау керектігі де бәрімізге мәлім.

Бүкіл әлемде осы альтернативті энергия көздеріне деген қызығушылық күннен күнге артып келеді. Соның ішінде, қазір әлем ғалымдарын қатты қызықтырып отырған оксидті отын элементтері (SOFC), литий-иондық батареялар (Li-ion battery) және тағы басқа энергия сақтау құралдары болып табылады. Ал мұндай энергия көздерінің дамуы өз кезегінде, оларды құрайтын элементтердің қолайсыздықтары немесе тиімсіздігіне әкеліп соғады. Сондықтан энергия көздерін жан жақты зертеу және оларда қолданылатын материалдардың жаңа түрлерін немесе сыймдылығын арттыру қазіргі кезде басты проблема болып келеді.

Энергия сақтау жүйелері негізінде электролит және оның екі жағынан анод пен катодтан тұрады. Бұл анод пен катодқа өте жоғары талаптар қойылады. Мысалы, SOFC жүйелерінде электр тоғын жинаушы материал кеуекті (пористый) немесе өтімділігі жоғары болуы керек, ал электролит анод қабаты арқылы газ өтіп кетпес үшін тығыз болуы қажет. Ал литий ионды батареяларының электроды тотығып өртеніп кетуі мүмкін. Сондықтан кез келген энергия сақтау жүйелерінде жаңа, нано-микроқұрылымы ерекше материалдарын ойлап табу әр уақытта да маңызды болады. Сонымен қатар, нанокеуекті материалдар басқа да әр түрлі салаларда мысалы, газ сенсорларында [2], қала маңындағы ауыз суын тазалауға арналған фильтрлерде [3] қолданылады.

Дипломдық жұмыста никель негізіндегі кеуекті анодты жасауға байланысты әдістер мен механизмдерге арналған әдебиеттерге шолулар жасалынды. Кеуек құрылымды анод дайындаудың электрохимиялық әдісі жетілдірілді.

Құрамындағы Ni-Cu компоненттерінің әртүрлі үлестегі ұнтақтарын тікелей біріктіру әдістері жүйелі түрде орындау операциялары дайындалды. Ұсақ дисперсті ұнтақтарды жасап, ары қарай оларды пресс-қалыпта біріктіру жұмыстары жүргізілді. Үлгіге ыңғайлы пішіндер беріліп, кейін оларға электрохимиялық өңдеу жұмыстары жүргізілді.

Никель негізіндегі кеуекті анодқа механикалық беріктік пен кеуектілігін анықтауға арналған зерттеулер жасалынып, алынған мәліметтер бойынша

зерттеулер нәтижелерінен тәуелділіктер тұрғызылды. Материалдың құрамына байланысты кеуектердің диаметрі мен жиіліктері талданды.

Алынған анодтардың СЭМ және АҚМ суреттері жасалынып, үлгілердің бет-бедерінің 3D профилі тұрғызылып, беті туралы есептеулер арқылы мәліметтер алынды.

## 1. Әдеби шолу

### 1.1 Кеуекті нанокұрылымды материалдар

Қазіргі уақытта өткізгіш материалдар мен жартылай өткізгіштерден кеуекті қаңқалы нанокұрылымдарды өндіру нанотехнологияның маңызды бағыты болып табылады. Кеуекті металл конструкциялары, олардың массалық тығыздығының төмендігі, беттік ауданының үлкендігі және механикалық беріктігінің жоғары болуы сияқты көптеген пайдалы физикалық қасиеттерге байланысты дамып келе жатқан технологиялық қызығушылық тудырады. Кеуекті материалдар кез келген жүйенің электрлік, жылу, оптикалық немесе реакциялық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді, ал бұл өз кезегінде олардың қолданыс алаңын үлкейтеді [4]. Нанокеуекті материалдарды бірегей беттік, құрылымдық және көлемді қасиеттерінің арқасында, оларды ион алмасу, катализ, сенсорлар, биологиялық молекулалық оқшаулау және тазарту сияқты салаларында қолдануға болады. Нанокеуекті материалдардың қасиеттері кеуектің мөлшері мен формасына байланысты. Кеуек ашықтығына байланысты кеуек екіге бөлінеді. Ашық кеуек адсорбция, катализ, зондтау және сүзу кезінде пайдалы. Жабық кеуектер дыбыстық және жылу оқшаулауында және арнайы құрылымдық мақсаттарда пайдалануға болады. Кеуек формалары цилиндр тәрізді, сфералық, саңылаулы және алтыбұрышты тәрізді әртүрлі болып келеді.

Энергия сақтау жүйелерінде анод электрондарды жоғары дәрежеде өткізу үшін қолайлы микроқұрылымға ие болуы керек, сонымен қатар концентрациялы поляризация төмен болуы қажет. Жоғары электр өткізгіштікке қол жеткізу үшін никель бөлшектері перколяция желісін құруы керек. Никель сонымен қатар жоғары каталитикалық белсенділікті қамтамасыз етеді және электрондарды функционалды қабаттан ток коллекторына өткізеді. Егер анод материалының кеуектілігі жеткілікті болса газ диффузиясы мен реакция өнімдерін алу үшін өте маңызды. Бірақ материалдың кеуектілігі анодтың механикалық беріктігіне теріс әсер етпестен оңтайландырылуы керек. Сонымен қатар энергия сақтау жүйелерінің өнімділігіне никель бөлшектерінің мөлшері мен таралуы әсерін бірнеше зерттеушілер зерттеді, электродтың өткізгіштігі ұнтақты синтездеу әдісіне өте тәуелді екендігі анықталды [5]. Бұл зерттеу жұмысының нысаны қатты оксидті отын элементтерінде пайдаланатындықтан, анод материалы жақсы тотықтырғыш зат болуы керек, ол реакциялар нәтижесінде сутекті сутегі иондарына ыдыратады, сонымен қатар тотығудың жақсы мәндеріне және материалдың тұрақтылығына ие болуы керек. Никельдің нанокеуекті кеуектері - бұл сутегі газының беткі қабатпен жанасқан кезінде оның ұлғаюы отын элементтерінің өнімділігін арттырудың жақсы жолы болып табылады [6].

## 1.2 Кеукті Ni алу әдістері

Қазіргі уақытта нанокеукті материалдарды синтездеудің көп түрі бар, соның ішінде шаблондарды қолдану, кеукті жүйелерді өзара жинау әдісі, электрозимиялық әдістері бар. Соңғы жазылған мақалаларға сәйкес кеукті материалдарды алудың әдістері жайлы әдеби шолу жасалды. Шаблондарды алу әдістері мына кезеңдерден тұрады: керекті кеукке сәйкес шаблонды таңдап алу, шаблондағы бос жерлерін бастапқы материалмен толтыру және шаблонды алып тастау арқылы кеукті материал алынады. Кеукті Ni қаңқалы құрылымдарды полистиролды шаблондарды,  $\text{NiCl}_2$  және  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ерітіндісінде электр тоғы арқылы қондыру әдісі бойынша алынған [6]. Ал, [7] зерттеуде магнетронды тозаңдату әдісі арқылы алынды. Ол кезде, [8] Al-Cu қоспасынан аллюмий атомдарын селективті түрде ерітіп кеукті мыс құрылымы алынған. Мұндай әдіс кезінде, таза мыс пен кішкене мыс оксидінен тұратын құрылым пайда болады. Мыс пен күмісті электроқондыру кезінде аллюминий оксидінің кеуктерінің толуының кинетикасы зерттелген [9]. Импульсті электроқондыру әдісінің мүмкіндіктері [10] зерттеу жұмысында көрсетілген, мысал ретінде Ag пайдаланылды.

### 1.2.1 Электрлік қондыру

Бұл әдісте қондыру, электролиз процесі арқылы жүреді. Электр тоғы арқылы жүргізілетін бұл әдіс, металды электролит ерітіндісіне орналастырады да гальваникалық әдіспен электродтар арасына потенциал беру арқылы төсемге қондырылады. Бұндай орнату әдісі тотығып кетуге төзімді болу үшін керамикалық материалдарды және қоспаларды алу кезінде қолданылады. Бірақ бұл әдіс әлі қымбат, кеукті материалдарды жасау кезінде қиындықтар туғызады, сондықтан көп зерттеуді қажет етеді [11].

### 1.2.2 Магнетронды тозаңдату

Бұл әдісте газ разрядты плазма иондарымен материалдарды тозаңдатуға негізделген және зерттеу нысанын сипаттауға көп жұмыс параметрлері беріледі: разряд күші, жұмыс қысымы, төсемге берілетін ток. Осы параметрлерді дұрыс таңдау арқылы алынатын жұқа қабаттарының функционалды сапасын реттей аламыз. Бірақ, мұндай қасиеттерімен қоса бұл әдістің де кейбір қиыншылықтары бар. Соның ішіндегі мағыздысы ол, жұқа қабыршақтарды орнатудың жылдамдығы төмен болуы және нысан материалының тотығуға жақын болуы. Сондықтан жоғары жылдамдықта магнетронды тозаңдату жұқа қабыршақтарды орнату кезінде булану маханизмі бірге жүру керек. Сонымен қатар металл және керамикалық материалдары

ұнтақ түрінде болғанда плазмалы тозаңдату әдісі жүреді. Бірақ бұл әдістерде кеуектілік тек 5-15% ғана болады.

### 1.2.3 Электрохимиялық өңдеу

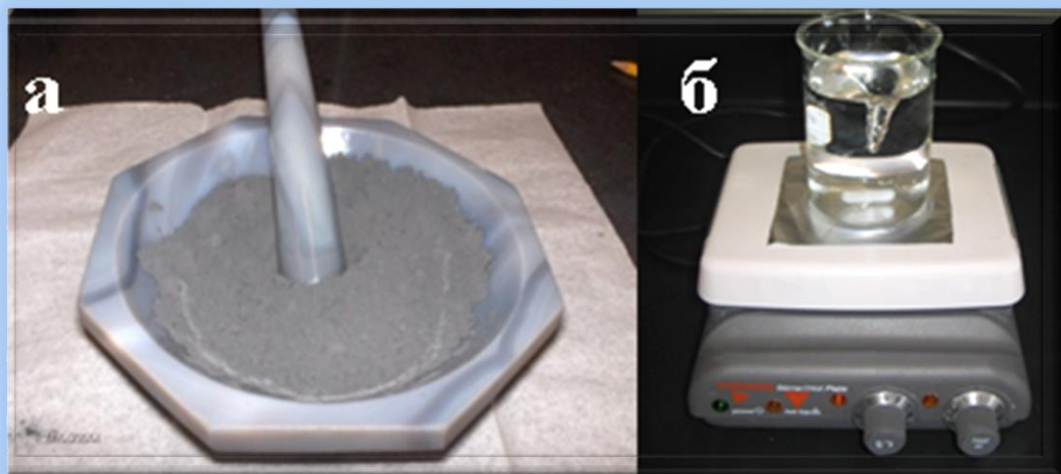
Мыс және күмісті электр тоғы арқылы қондыру кезінде алюминий оксидінің нанокеуектерінің толтырылуы зерттелген болатын [8]. Ал, испульсті электр тоғы арқылы Ag қондыру кезінде [9] әдіс мүмкіншілігі зерттелді. Электрохимиялық әдіс нанокеуекті материалдарды алудағы ең қарапайым түрі болып табылады. Нанокеуекті алтын үлгілері селективті өңдеу әдісі арқылы алынды [10]. Ал нанокеуекті алтын қабыршақ үлгілері Au Al<sub>2</sub> селективті өңдеу әдісі бойынша дайындалған. Нанокеуекті алтын тығыздығы 45% және 65% арасында болып, Zhou, Jin и Xu нанокеуекті жұқа қабыршақтарды алудың басқа жолын ұсынды. Бастапқы материал ретінде вакуумды тозаңдату әдісі арқылы алынған мыс пен алтын жұқа қабыршақтары болды. Тұз ерітіндісінде химиялық өңдеуде арқылы ультражұқа нанокеуекті алтын қабыршақтары алынды. Бәрімізге белгілі, химиялық өңдеу кезінде кеуекті материал алу кезінде кинетикалық реакцияны бақылау өте қиын. Мысалы, ерітіндінің концентрациясы жән температурасының өзгеруі, нанокеуекті металдардың морфологиялық байланысы және тығыздығы мен қаттылығына әсер етеді. Химиялық селективті өңдеу әдісінің қоршаған ортаға азот немесе тұз ерітіндісінің көп қолданылуы кесірінен зиян әсері болады [12]. Жоғары эффективті анод материалын алу үшін, қоспадан селективті түрде электрохимиялық еріту жүргізу арқылы металл элементтерін жойып кеуектер алынады. Жоғарыда айтылған, әдеби шолуға сүйенсек, жоғары электрлі активті нанокеуекті құрылым бетін, сұйылтылған ерітіндіде электрохимиялық өңдеуді дұрыс басқару арқылы алуға болады [13]. Электрохимиялық өңдеу металлургияда беткі жазықтықты жылтырату кезінде кеңінен қолданылады. Бұл әдістің ерекшелігі ол, қосымша элементті қоспадан селективті түрде алып тастап оның орны яғни кеуектер қалтырады.

### 1.2.4 Электрохимиялық өңдеу әдісі арқылы кеуекті никель алу әдістемесі

Мыс-никель қоспасынан FeCl ерітіндісінде электрохимиялық еріту арқылы мысты алып тастап кеуекті никель алу әдісі зерттелді. Ni-Cu ұнтақтарының қоспасын электрохимиялық өңдеу кезінде кернеу мен процесс уақыты, осы алынатын материал сапасына әсер етеді. Потенциалдың өсуіне қарай, өңделген мыстың да саны артады. Никельдің пассивті болуы уақыт өскен сайын артады, ол өз кезегінде NiO қалыптасуына әкеледі. Нанокеуекті никель төсеніштерін алу үшін, бірінші, Ni-Cu қоспасын жоғары температурада қысып, одан кейін қоспадан селективті түрде мысты алып тастап, ары қарай FeCl ерітіндісінде бөлме температурасында зерттеледі. Ni-Cu қоспасына немесе кристалл құрылымына электр тоғы арқылы қондырғанда айнымалы потенциал

берілген кезде, потенциал өскен сайын никель құрамы өседі. Cu-Ni қоспасын электрохимиялық өңдеу үшін, жұмыс электроды Ag/AgCl эталон және платина электродына жөнделеді. Бақылауға бағынатын потенциал кезінде вольт амперлі сканерлеу кезінде (CV) металл элементтерінің толық селективті түрде еріп кеткені байқалады. Соңында кеуекті Ni алынды. Вольт амперлі сканерлеу кезінде жұмыс электродтарында анодтағы тоқтың өзгеруін көрдік. Ag / AgCl потенциалы сутегі электродымен салыстырғанда 0,199 В тең. Электрохимиялық анализатор CV сканерлеу функциясына қолданылды. Сканерлеу 0 В ~ 1,50 В потенциал диапазонында бақыланды [14].

Электрохимиялық өңдеуге үш электродты қондырғы қолданылды. Үш электрод ретінде Ag / AgCl эталон электрод, жұмыс электроды және есептегіш платинадан жасалған электрод алынды. Дұрыс нәтиже алу үшін алынған материалдарды ұсақ ұнтаққа айналдыру керек. Ұнтақтау эксперимент уақытында үш рет жасалынады, ол үшін кварцтан жасалынған арнайы шар сияқты диірмен пайдаланылады (1 Сурет ).



1 Сурет – (а) ұнтақтау және (б) магнит араластырғышында ұнтақты шайқау

Жұмыстың ары қарай жүруіне ерітіндіде ұнтақ бөлшектерінің бір біріне жабысуы қиындықтар туғызады. Мұндай жағдайда яғни бөлшектердің өзара әсерлесуіне кері әсерін тигізетін, ұнтақтар жабыспас үшін, реакцияға оларды ажырататын (диспергирующий) қосымшалар қосылады.

Ал, ол ұнтақтарды тазалауда соңғы кезеңінде оларды кептіріп және кальцинация жасағанда, ұнтақтардың қысылып және жинақталып қалмауы үшін, органикалық еріткіш этанол қосылады.

Эксперименттің келесі кезеңі ол, ұнтақтарда болатын суды немесе атмосферадан алатын ылғалды алып тастау үшін, ұнтақтар 100 °С температурада үш сағатқа пеш қойылады. Одан кейін ұнтақтр қағазға оралып құрғатқышқа (эксикатор) салынады. Бұл кезеңдер маңызды болып келеді,

себебі, қоспадағы кез келген ылғал, су немесе басқа заттар, алынатын кеуектерді жауып дұрыс нәтиже алуға кері әсерін тигізеді. Әрбір үлгі, 900°C температурада 3 сағатқа үш рет кальцинация процесінен өтеді. Үлгі, үш рет ұнтақталып және кальцинация процесінен өткен соң оның кристаллдық құрылымы рентген дифракциялық максимум бойынша дәлелденген соң, ұнтақ қысылып арнайы формаға құйылады да 1000 °C температурада қыздырылады [16].

## 2 Тәжірибелік бөлім

### 2.1 Бастапқы материалдарды алу

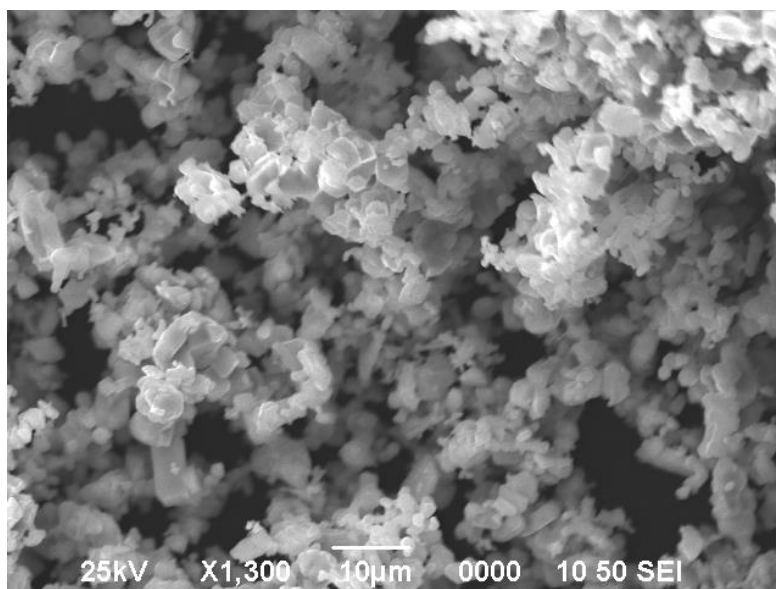
Бұл дипломдық жұмыста Aldrich Chemistry компаниясының тазалығы 99.99% болатын Ni және Cu ұнтақтары қолданылды. Анод материалының бір пластинасын жасауға кететін пресс форма параметрлерін біле отырып, компоненттердің Ni және Cu 60:40% алдық. Жоғары анықтықпен корсететін аналитикалық таразыда ұнтақтар өлшенді. Ағаттан жасалған тас келсапта араластырылды.

Ұнтақтар біркелкі дисперсті болуы үшін ұсақтау процесінен өтеді. Ұнтақтау эксперимент уақытында үш рет жасалынады, ол үшін кварцтан жасалынған арнайы шар сияқты диірмен пайдаланылады. Қазіргі уақытта ұсақ ұнтақ алынуы үшін Физика Техникалық институтындағы жоғары энергетикалық карбид вольфрамнан жасалынған диаметрі 5мм цилиндрі бар илейтін шар қолданылды (2 Сурет). Үлгілер цилиндрге салынады да ұнтақталады. Осы ұнтақтау процесінен кейін түйірлер өлшемін СЭМ суреттері арқылы көре аламыз (3 Сурет).



2 Сурет – Жоғары энергетикалық ұнтақтау диірмені SPEX SamplePre 8000M

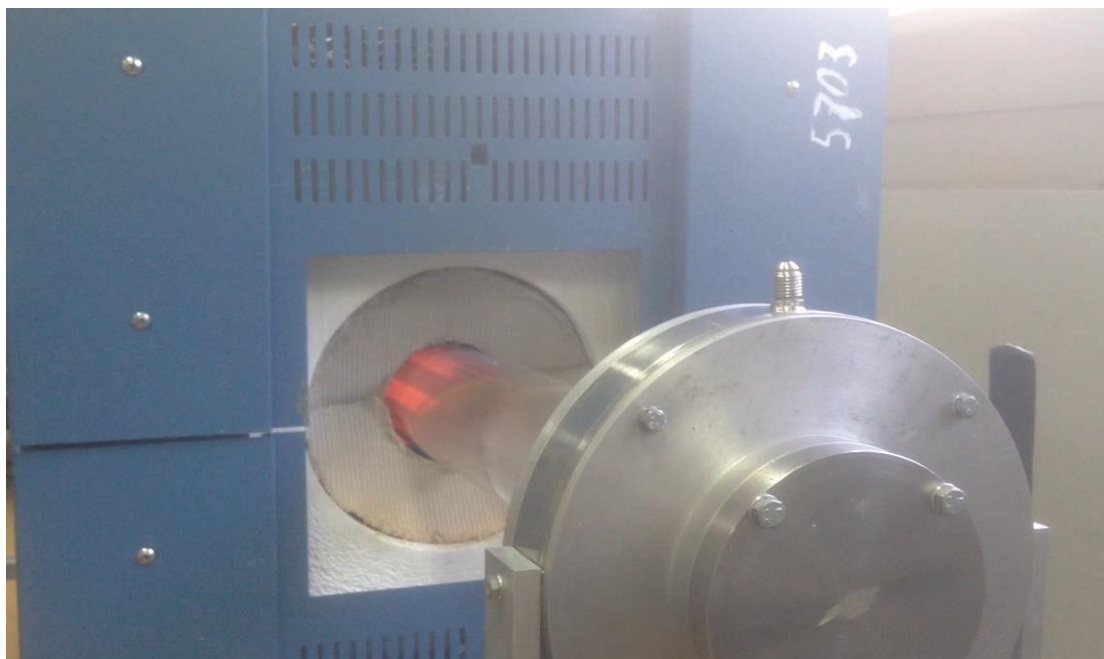




3 Сурет – Ni/Cu ұнтақтары, СЭМ арқылы алынған үлгілер

### 2.1.1 Күйдіру процесі

Бұл екі заттың еру температурасына дейін қолданылатын температурасында, физикалық және химиялық қасиеттері өзгеріске ұшырауы үшін үлгі күйдіру процесінен өтеді. Сонымен қатар, бұл процесс кезінде заттағы артық су, ылғал және көмірқышқыл газдары шығып кетеді. Әр үлгі 1100 °С температурада трубалы пеште оттегі атмосферасында, 17-20 сағатқа үш рет кальцинация процесінен өтеді. (4 Сурет).

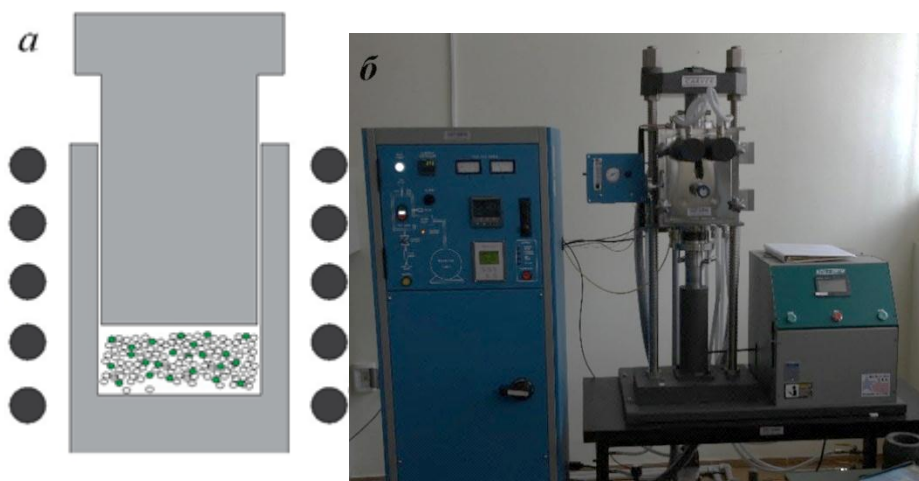


4 Сурет – Ұнтақты күйдіруге қолданылатын пеш

## 2.1.2 Ыстық қысым

Ыстық қысым – ол ұсақ түйірлерді толығымен немесе жартылай бір құрылымға біріктіру үшін бірден жоғары температура мен қысым қолданылады [12]. Мына суретте көрсетілген технология (5 Сурет), керамика шығаруда металлургияда кеңінен қолданылады.

Бұл жерде, қысым біртекті ететін күшті көбейтіп, құюға арналған температураны азайтады. Сонымен қатар, ыстық пресс процессі түйірлердің бір өлшемді болуына септігін тигізеді.



5 Сурет – Ыстық қысым системасының сызбасы (а)  
ыстық қысым қондырғысы (б)

Ұнтақталған Ni және Cu қоспасы арнайы пресс формасына салынып, жоғары температура беру арқылы қысым алады, ол жерде  $10^{-6}$  Торр вакуумға дейін камера сорылады. Қыздырылу үш этаптан тұрады:

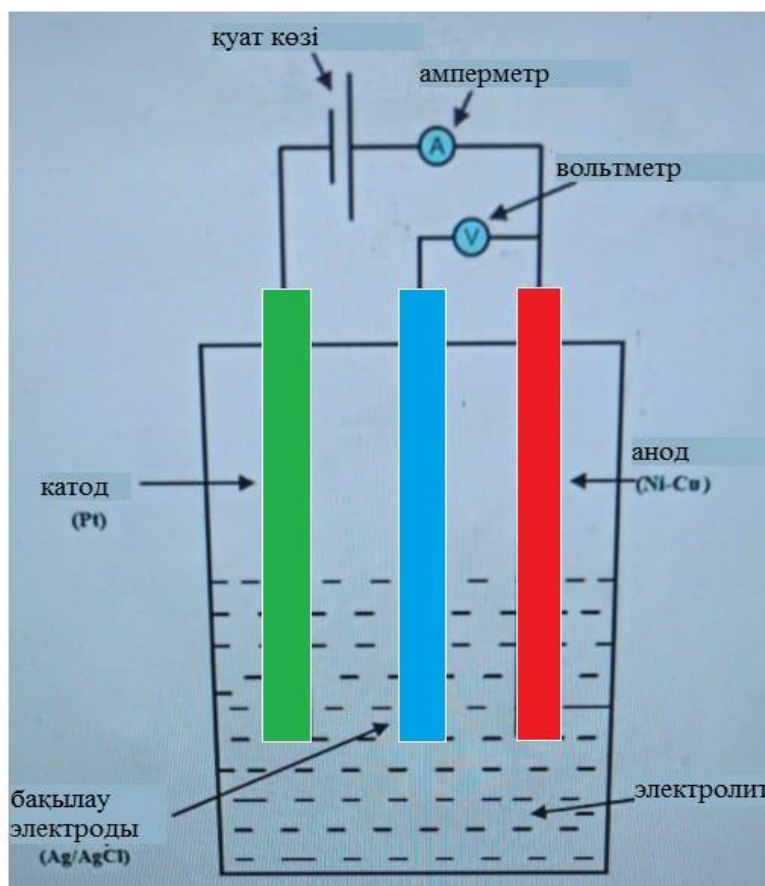
- 1) минутына 25 градус жылдамдықпен  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  дейін қыздырылады (барлығы 40 минут);
- 2) температураны  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  устайды (60 минутқа дейін);
- 3) секундына  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  салқындатылады (бөлме температурасына дейін).

Үлгі кальцинация процессі мен үш рет ұнтақталған соң, үлгіге бір форма беріліп, қысылып ары қарай  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  дейін қыздырылады. Соңында электрохимиялық өңдеуге жіберілетін престелген анод алынады.

## 2.2 Электрохимиялық еріту процесі

Процесс үш электродты ұяшықта Ag / AgCl ультрадыбыс әсерімен жүрді. Ni-Cu қоспасы жұмыс электрод ретінде қолданылды, платиналық электрод карама қарсы электрод ретінде қолданылды (6 Сурет). Никель FeCl ерітіндісіне пассивті болып келеді яғни ерімейді. Еру жылдамдығы мен кеуектердің қалыптасуын зерттеу үшін әр түрлі параметрлер қолданылды. Ni-Cu үлгісі оң

полюске қосылды, ал кері полюске тоқ көзі қосылды. Мыстың селективті түрде еріп кетуі циклдік вольтамперметрі арқылы өндірілетін потенциалдар айырымын берумен жүзеге асады. Эксперимент екі деңгейде, бірінші, кернеуді тұрақты қылу арқылы, екінші, кернеу тұрақты бірақ уақытты өзгерту арқылы жүрді. Кернеу 0,2 В тен 0,5 В ке дейін өзгерді, 200 секундтан бастап 500 секундқа.



6 Сурет – Мысты электрохимиялық түрде еріту сызбасы

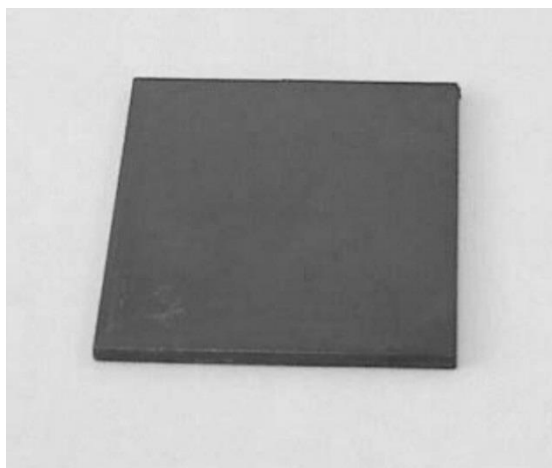
1 кесте – Мысты электрохимиялық өңдеу деректері

Өлшеу	Кернеуі, В	Ұзындығы, мм	Уақыт, с
1	0,2	22,45	200
2	0,2	21,25	300
3	0,2	21,25	500
1	0,25	30,10	200
2	0,25	30,10	300
3	0,25	31,10	500
1	0,275	30,25	200
2	0,275	29,5	300
3	0,275	25,40	500

*1-кестенің жалғасы*

Өлшеу	Кернеуі, В	Ұзындығы, мм	Уақыт, с
1	0,3	28,40	200
2	0,3	33,50	300
3	0,3	32,12	500

Ni-Cu қоспасы ыстық қысым арқылы алынды, үлгі қалыңдығы 0,5 мм болды. Жоғары температурада қысым түсірген соң, үлгінің бір шеті сынып қалды, бұл пресстегі температураның өзгеруі немесе пресс камерасының бірден суығанынан болуы мүмкін деген тұжырымға келдік. Бұл қолайсыздық жағдай қатты қиын болған жоқ, себебі, үлгіге алдағы зерттеулер үшін арнайы пішін беріледі 1x1 см (7 Сурет). Үлгіге пішін берілген соң, ол оны электрохимиялық өңдеу, бұл әдіс туралы жоғарыда айтып өттік.



7 Сурет – Пресстеліп және өңделген Ni-Cu қоспа үлгісі

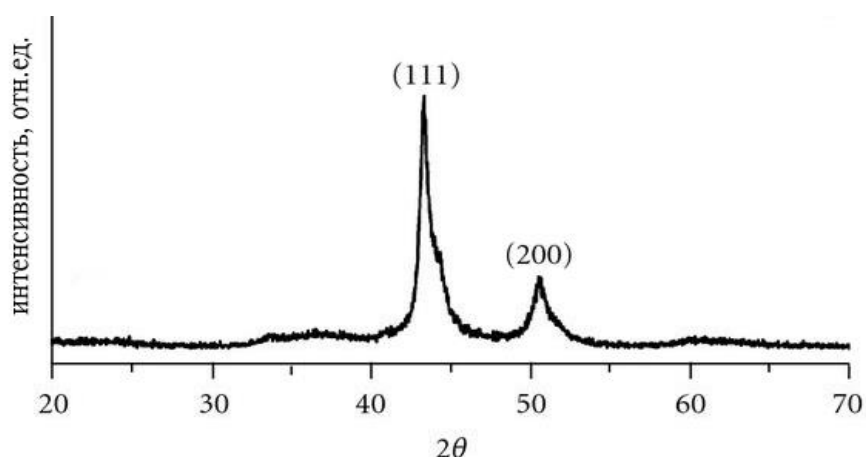
### 3. НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

#### 3.1 Алынған кеукті никельдің құрылымын анықтау

Никель және мыс әр түрлі шамада жоғары температурада қысымға ұшырап, мыс еріп соңында нанокеукті никель алынды. Бұл үлгілердің морфологиясы мен химиялық құрамын анықтау үшін СЭМ және XRD әдістері қолданылды.

Қоспаны Ni-Cu ерітіп болған соң, оның негізгі құрамы никельден тұрды, оны (8 Сурет) көрсетілген рентгенограммадан ( $\theta=44$  жоғары шың) кеукті никельдің қалыптасқанын көре аламыз. Сонымен қатар, XRD спектріндегі әлсіз шыңдар ( $\theta=51$ ) қалған мысты көрсетеді.

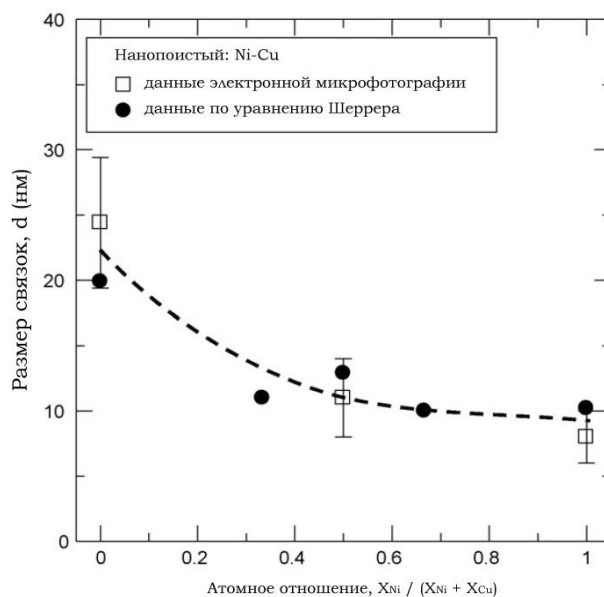
Сандық анализ бойынша (атом қатынасын салмақ пайызына түрлендіру), салмақ пайызы бойынша құрамы Ni: Cu: O = 92,4%: 7,2%: 0,4%. Бұл еріту процесі болған соң, мыс шамалы қалғанын көрсетеді. Толық мыстан құтылу үшін көп циклді электрохимиялық өңдеу жүргізу керек болады. Үдемелі СЭМ кернеуі EDX анализі үшін қолданылып, үлгінің беті өңделгенмен спектрде әлі мыс сигналдары қалып қоятыны көрінді, оттегінің кішкене бар екенін электрод бетінде оксидті қабыршақтың пайда болуымен түсіндіріледі.



8 Сурет – Ni-Cu қоспасының рентгенограммасы

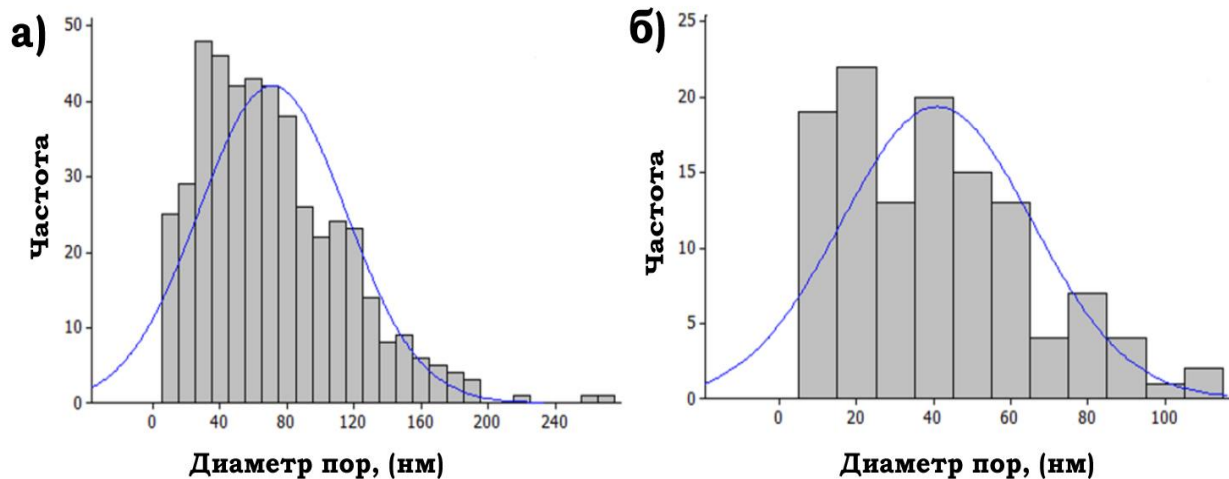
Рентгенограмма спектрлеріндегі дифракциялық шыңдар неғұрлым кең болса соғұрлым материал құрамы көп деген сөз. (8 Сурет). 9-суретте электр тоғы арқылы жүретін өңдеуден кейінгі кеуктердің ( $D_i$ ) ішкі диаметрі берілген таралу жиілігі көрсетілген. Қоспадағы элементтердің құрамына байланысты  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  и  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  өңделген үлгілердің SEM суреттері арқылы кеук саны мен өлшем қатынасының таралу графигі жасалынды.

Қоспалардың орташа ішкі диаметрі  $71,10 \pm 43,69$  нм және  $40,84 \pm 24,70$  нм  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  и  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  сәйкесінше. Кеукті құрылым біртекті болмауы, интерметаллды фазалар әсерінен болуы деген болжам жасалды.  $D_i$  төмендеуі Ni-Cu қоспадағы Ni ұлғайғаюымен түсіндірілді.



9 Сурет – Нанокеукті Ni-Cu байланыстарының өлшемі

### 3.2 Алынған кеукті никельдің морфологиясын анықтау

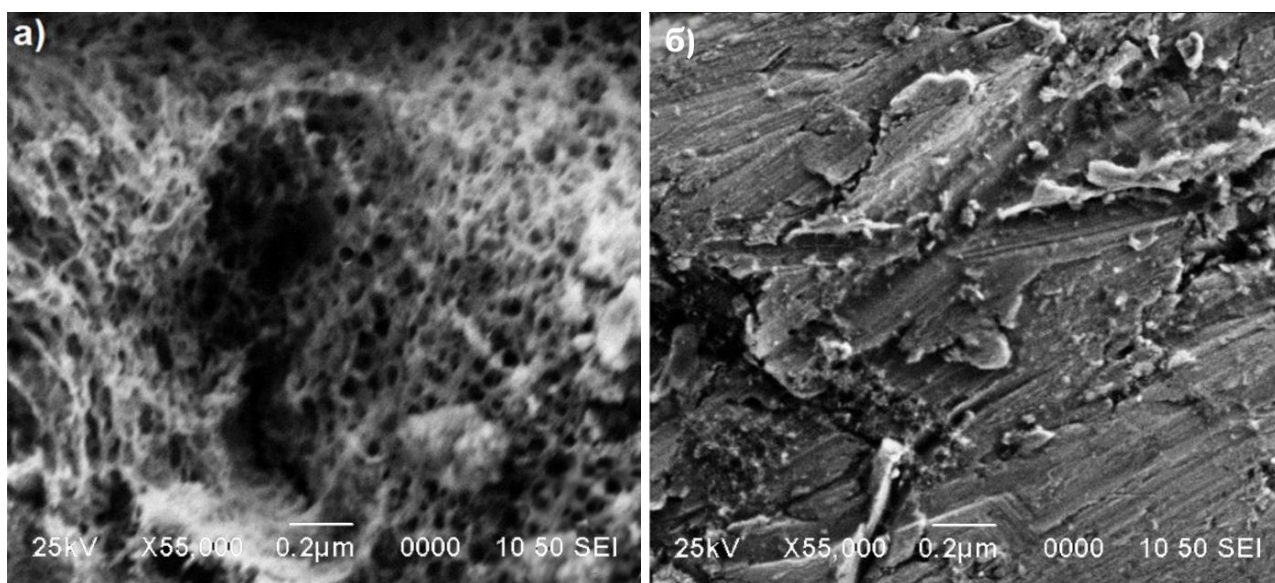


10 Сурет – Нанокеукті Ni кеуктерінің өлшемінің жиілікке байланысты таралуы: а)  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$ ; б)  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$

Бұл (10 Сурет) көріп отырғанымыздай  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  с  $D_i < 50$  нм қоспасында өңдеуден кейін кеук проценті, өңделген  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  қоспасындағы кеуктен көп.  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспадағы кеук санының аз болуы,  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  қоспасында Ni проценті жоғары болуымен түсіндіріледі. Никель, өткізгіш екені белгілі, сонымен қатар электро катализатор ретінде жұмыс атқарады. Электрхимиялық



өңдеуден өткен  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  және  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспаларын FeCl ерітіндісінде Cu ерітіп алынған нанокеукті Ni микроқұрылымдары (11 Сурет) көрсетілген.

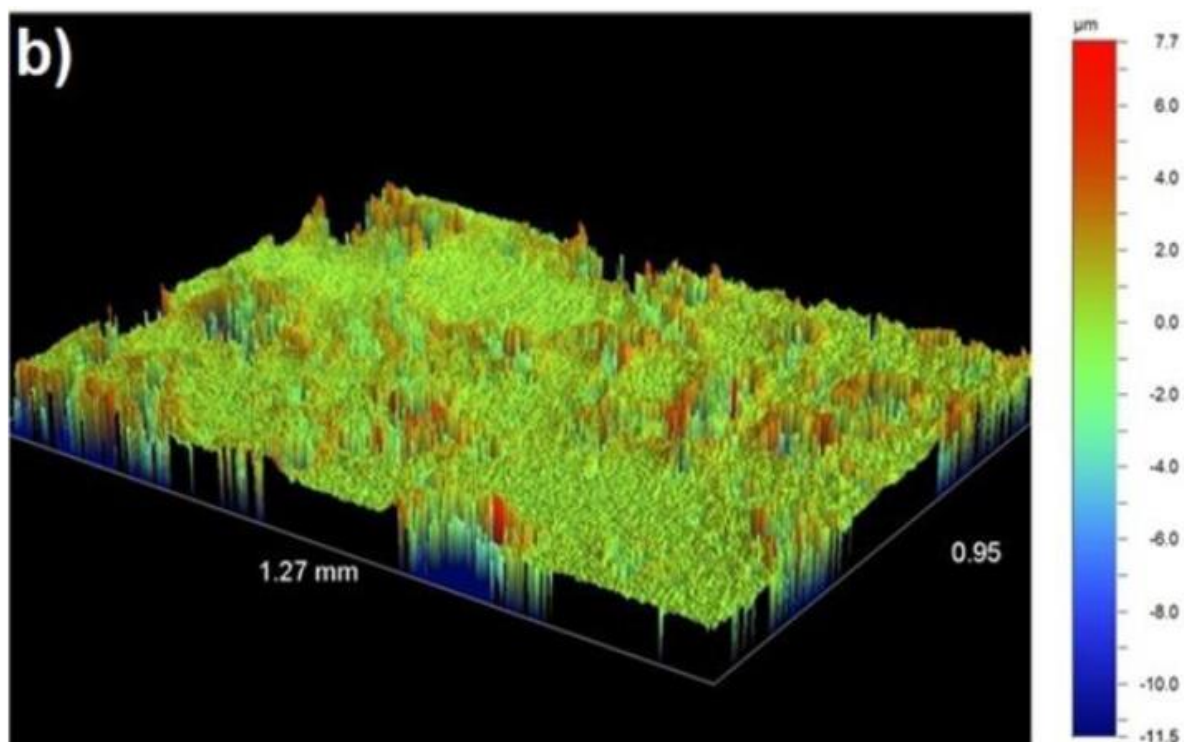
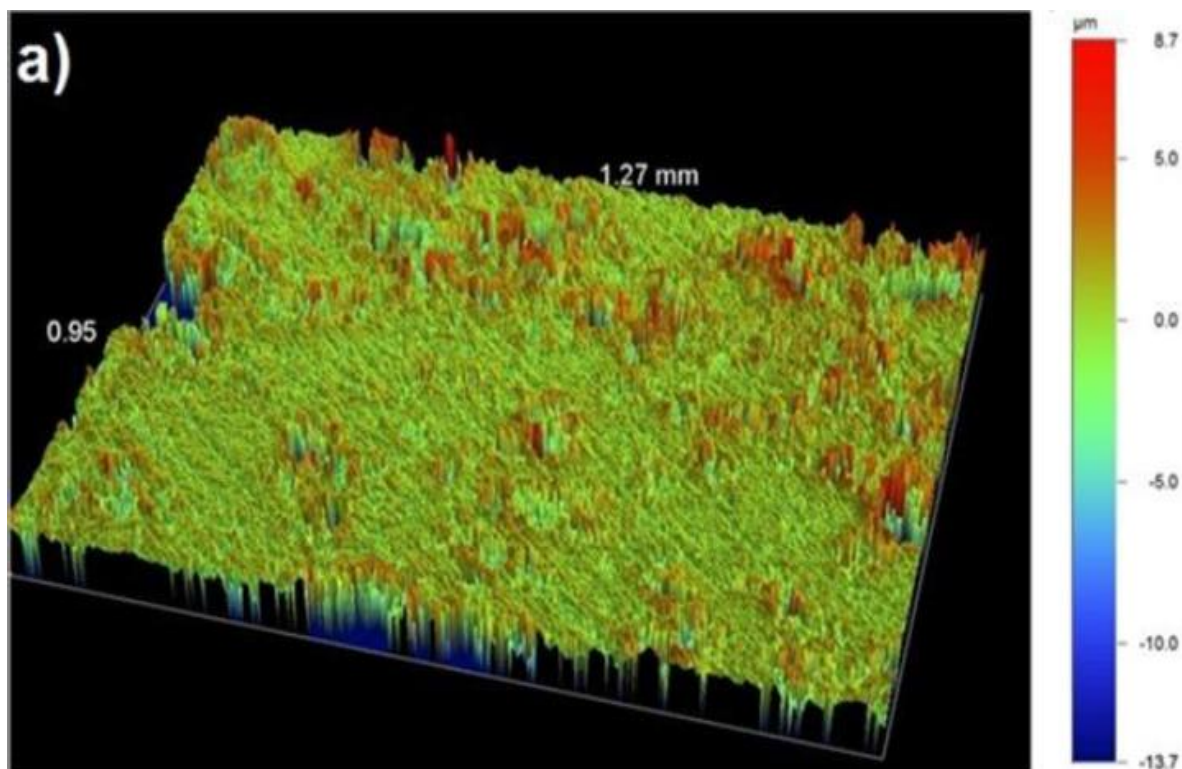


11 Сурет – А)  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  Б)  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспаларын бөлме температурасында электрохимиялық өңдегеннен кейінгі нанокеукті никельдің СЭМ кескіндері

$Ni_{0,60}Cu_{0,4}$  қоспасынан алынған кеукті никельде нанокеукті құрылым көрінеді (А.11 Сурет).  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспасының морфологиясы  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  қоспасына қарағанда біртекті, ал мысты еріткен соң  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспасында кеуктің сирек кездескенін байқалады (Б.11 Сурет). Әдеби шолу кезінде, осы әдіс арқылы кеукті никельді алу кезінде ұқсас нәтижелер алынған [13]. Электрохимиялық өңдеуден кейін нанокеукті никель үлгілерінде Cu болуы XRD нәтижелерімен сәйкес келеді (8 Сурет).

Үлгінің кеук жазықтығының 3D бетінің кескіні (12 Сурет) көрсетілген. Мұндай беттің жазық еместігі кеукті материалдың топографиясын көрсетеді, ал бұл топография кеукті құрылымның моделін жасау кезінде негізгі мәнге ие.

Бұл үш параметрді атомдық күштік микроскоп арқылы (АКМ) арнайы программа жүйесімен анықтай аламыз. Бұл зерттеуде,  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  өңделген қоспаның кедір бұдыр жерлерінің амплитудаларының параметрлері  $S_a = 1,147$  мкм және  $S_q = 1,611$  мкм болды. Ал,  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспасында бұл көрсеткіштер әлдеқайда аз болды, сәйкесінше 0,787 мкм және 1,103 мкм. Мұндай жағдай,  $S_a$  и  $S_q$  жоғары мәндегі құрылымның кеукті жерлері деген сөз, ол өз кезегінде СЭМ суретімен дәлелденеді (11 Сурет).



12 Сурет – (а)  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  қоспасын ерітіп алынған кеуекті Ni жазық бетінің 3D кескіні (b)  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспасын ерітіп алынған кеуекті Ni жазық бетінің 3D кескіні. Үлгі жазық бетінің рельефі үш түрлі параметрмен сипатталады: (I) амплитуда параметрі, (II) бір жаққа ауытқу параметрі, (III) гибрид параметрі



## ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмыста, бастапқы материал ретінде алынған Ni-Cu қоспа ішіндегі компоненттердің мөлшерін өзгерте отырып, оларды ары қарай жоғары температурада қосымша қысым беру арқылы күйдіру процесстері дамытылды. Ұнтақталған ұсақ дисперсті үлгілерді пресс-формаға салып қысым берілді. Үлгіге ыңғайлы форма беріліп, одан әрі электрохимиялық өңдеу әр түрлі параметрлермен жүргізілді: кернеу (0,2 – 0,3 В) және өңдеу уақыты (200-300 с), өңдеу нәтижесінде кернеу өсуімен кеуек өлшемінің артуы анықталды. Құрамында  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  және  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  бар анодтың кеуекті құрылымын электрохимиялық өңдеу әдісімен алынды.  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  үлгісінде кеуектердің көп қалыптасуын растаған СЭМ бейнелері алынды. Бір қызығы,  $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$  қоспасының морфологиясы  $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$  қоспасынан айырмашылығы бірдей емес және наноөлшемді кеуектердің сирек таралуы байқалды. АҚМ анодтарының алынған үлгілерінің кедір-бұдырлығының 3D профилі жасалып, беттің әрі қарай есептеулері жүргізілді. Ары қарай, бұл дипломдық жұмыс нәтижелері, магистерлік және докторлық диссертацияларға дайын зерттелген анод материалы ретінде қолданылады.

## ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

ПӘК – пайдалы әсер коэффициенті

SOFC – қатты оксидті отын элементтері

СЭМ – сканерлік электрондық микроскоп

АКМ – атомдық – күштік микроскоп

CV – циклдік вольтамперометрия

XRD – рентген құрылымдық талдау

EDX – энергодисперсиялық рентген спектроскопиясы

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 М.Т. Артыкбаева, М.А. Елеуов, Г.Т. Смагулова, Р.Е. Бейсенов. Получение пористого никеля из сплава Ni/Cu методом селективного электрохимического травления, Горение и плазмохимия, - 2018. -16.С. 226-234;
- 2 Fergus, Jeffrey W, "Oxide anode materials for solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, 2006, 177(17-18), 1529-1541;
- 3 Bryce C.T., Stephen A.S. III. Nanoporous metal foams // Angewandte Chemie. International Edition. – 2010. – Vol. 49, № 27. – P. 4544-4565;
- 4 LU G Q, ZHAO X S. Nanoporous materials-an overview. – 2003;
- 5 M. Agarwal, V. Kumar, S. Malladi, R. Balasubramaniam and K. Balani. Effect of current density on the pulsed co-electrodeposition of nanocrystalline nickel-copper alloys, JOM. vol. 62, no. 6, pp. 88-92, 2010;
- 6 Perekrestov V.I. Self-organization of copper nanosystems under Volmer–Weber conditions during quasi-equilibrium condensation // Physica B. – 2013. – Vol. 411. – P. 140-148;
- 7 Li M. Fabrication of nanoporous copper ribbons by dealloying of Al-Cu alloys // J. Porous Mater. – 2012. – V. 19, № 5. – P. 791-796;
- 8 Chazalviel J.-N. Electrochemical preparation of porous semiconductors: from phenomenology to understanding // Materials Science and Engineering. – 2000. – Vol. 69. – P.1-10;
- 9 Canham L.T. Silicon quantum wire array fabricaiton by electrochemical dissolution of wafers // Applied Physicals Letters – 1990. – Vol. 57, № 10. – P.1046-1048;
- 10 Способ изготовления газодиффузионного электрода (газо-токовая обработка): Авторское свидетельство СССР 160525 / Б.Л. Кузин, А.С. Липилин, А.К. Демин // заявл. 01.09.80.; зарег. 05.06.81;
- 11 А.С. Липилин, А.Д. Неуймин, С.Ф. Пальгуйев. Исследование водородных электродов, изготовленных методом горячего прессования, в цепях с оксидным твердым электролитом // ИБ "ППТЭЭ и ТЭ". – 1975. – Вып. 2(64). – С. 69-81;
- 12 Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки. М.: издательство МЭИ, 2005. \_ 280 с;
- 13 Lynd LR, Cushman JH, Nichols RJ, Wyman CE: Fuel ethanol from cellulosic biomass // Science - 1991, 25:1318–1323;
- 14 Wang MQ, Huang HS: A full fuel-cycle analysis of energy and emissions impacts of transportation fuels produced from natural gas. 1999. [www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/13.pdf](http://www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/13.pdf);
- 15 Kordesch KV, Simader GR: Environmental impact of fuel cell technology. Chem Rev 1995, 95(1):191–207;
- 16 Rabi Ebrahim, Mukhtar Yeleuov, Ainur Issova, Serekbol Tokmoldin and Alex Ignatiev. Triple-phase boundary and power density enhancement in thin

solid oxide fuel cells by controlled etching of the nickel anode // *Nanoscale Research Letters*. - 2014, 9:286. doi:10.1186/1556-276X-9-286;