

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

ӘОЖ 378.147:53 КБЖ 22.3 3-21

Қолжазба құқығында

Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация атауы

Электрод материалдарында қолдану үшін
никель мен мыс негізіндегі жоғары меншікті
беті бар 3D кеуекті құрылымдарды жасау және
зерттеу

Дайындау бағыты

7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік
физика»

Ғылыми жетекші:

PhD докторы,
«ИФ» кафедрасының
сениор лекторы

 Е.Е.Бейсенова
«__» ____ 2021ж.

Рецензент

PhD докторы

 Б.С.Садықов
«__» ____ 2021ж.

Норма бақылаушы,
тьютор

 А.У.Толенова
«__» ____ 2021ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«ИФ» кафедрасының меңгерушісі
PhD докторы

____ Р.Е. Бейсенов
«__» ____ 2021ж.

Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

7M05301 - Қолданбалы және инженерлік физика

БЕКІТЕМІН

«ИФ» кафедрасының
меңгерушісі,
PhD докторы

_____ Р.Е. Бейсенов
« _____ » _____ 2021ж.

**Магистрлік диссертация орындауға
ТАПСЫРМА**

Магистрант: *Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлы*

Тақырыбы : *Электрод материалдарында қолдану үшін никель мен мыс негізіндегі жазғары меншікті беті бар 3D кеуекті құрылымдарды жасау және зерттеу*

Университет Ректорының *2021жылғы « 03 » желтоқсандағы №435-М*
бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі *2021 жылғы "28" маусым*

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері: *қатты оксидті отын элементтері үшін никельды қолдану арқылы кеуекті анодты алу тәсілдері.*

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі:

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

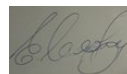
Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Зерттеу тақырыбы бойынша әдебиеттерді талдау	01.09.2020 – 01.02.2021	
Электрохимиялық селективті өңдеу әдісімен танысу	01.02.2021 – 15.04.2021	
Ni/Cu қорытпасынан мысты электрохимиялық селективті өңдеу әдісімен кеуекті никельді алу	20.02.2021 – 20.05.2021	
Эксперименттік нәтижелерді қорытындылау	21.05.2021 – 10.06.2021	

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған **қолтаңбалары**

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Норма бақылаушы	А.У. Толенова тьютор		

Ғылыми жетекші
Е.Е.Бейсенова



Тапсырманы орындауға алған магистрант

Е.Б.Тұрарбеков

Күні

« _____ » _____ 2021 ж.

РЕЦЕНЗИЯ

Тұрарбекова Ералы Бекмұратұлының
магистрлік диссертациясына

Мамандығы 7M05301 – «Электрод материалдарында қолдану үшін никель мен мыс негізіндегі жоғары меншікті беті бар 3D кеуекті құрылымдарды жасау және зерттеу»

Тұрарбеков Ералының магистрлік диссертациясы үш тараудан және қорытындыдан тұрады. Бірінші тарауда магистрант алдағы зерттеудің өзектілігін көрсетеді және жұмыстың мақсатын, кеуекті никель сияқты материалдарды қатты оксидті отын элементтерінде қолдануды нақтылайды. Екінші тарауда нанокеуекті материалдарды алу әдістері, олардың қасиеттері мен сипаттамалары, электрохимиялық өңдеу арқылы нанокеуекті никельді синтездеу әдісі сипатталған. Жұмыстың үшінші бөлімінде жүргізілген эксперименттердің нәтижелері Ni/Cu қорытпасынан мысты селективті өңдеу арқылы кеуекті никель алу әдісін сипаттайды. Жұмыста кеуекті никель екі сатылы процесс арқылы алынады, оның ішінде нығыздалған біртекті аралас никель мен мыс ұнтақтарын синтездеу, содан кейін композиттен мысты электрохимиялық өңдеу. Морфология, химиялық құрамы зерттелді, беттің СЭМ-суреттері алынды және алынған кеуекті материалдың элементтік құрамын көрсететін энергия дисперсиялық талдау (EDX-талдау) жүргізілді. Зерттеу нәтижелері Ni/Cu композитінен мысты селективті өңдеу әдісін қолдану никельдің кеуекті құрылымдарының пайда болуына әкелетінін көрсетті. Никельдің кеуекті құрылымдарының морфологиясын зерттеу кеуектердің мөлшері композиттің никель/мыс бастапқы құрамына және бастапқы ұнтақтардың мөлшеріне байланысты екенін көрсетті. Кеуекті никельдің құрылымын композиттің Ni/Cu құрамын және термиялық күйдіру жағдайларын өзгерту арқылы басқаруға болады.

Тұрарбеков Ералы теориялық, практикалық деңгейде ғылыми материалдардың жеткілікті мөлшерін өңдеді. Жоғары реттелген нанокеуекті материалдарға сұранысты қанағаттандыру үшін нанопорлы никельді синтездеу әдісі жасалды.

Жұмысты бағалау

Жалпы, Тұрарбеков Ералының диссертациясының мазмұны аталған тақырыпқа сәйкес келеді. Қорғауда сәтті болған жағдайда Тұрарбеков Ералының жұмысы 90% (А) "өте жақсы" бағасына лайық деп санаймын, ал магистрант 7M05301 – "қолданбалы және инженерлік физика" мамандығы бойынша "магистр" академиялық дәрежесін беруге лайық.

Рецензент

PhD доктор, **СНҚ** механикалық процестер мен жану проблемаларының зертханалары

Садыков Б.С.

«25» маусым 2021ж.



ПІКІР
ҒЫЛЫМИ ЖЕТЕКШІНІҢ
магистрлік диссертациясына
Тұрарбеков Ералының
Мамандығы 7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика»

Тақырыбы: «Электрод материалдарында қолдану үшін никель мен мыс негізіндегі жоғары меншікті беті бар 3D кеуекті құрылымдарды жасау және зерттеу»

Тұрарбеков Ералы Бекмұратұлының диссертациясы қазіргі уақытта өткізгіш материалдардан және жартылай өткізгіштерден кеуекті наноқұрылымдарын алу нанотехнологиясының маңыздылығына бағытталған. Бүкіл әлемде 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. Кеуекті никельді алу үшін жұмыста Ni/Cu қорытпасынан мысты электрохимиялық селективті өңдеу әдісі қолданылды. Никельдің кеуекті құрылымын алу селективті өңдеу процестің қарапайымдылығымен және өнімділігімен ерекшеленетін тиімді әдіс болып табылады. Морфология, химиялық құрамы зерттелді, беттің СЭМ-суреттері алынды және алынған кеуекті материалдың элементтік құрамын көрсететін энергия дисперсиялық талдау (EDX-талдау) жүргізілді.

Тұрарбеков Ералының жұмысында никельды қолдану арқылы кеуекті анодты алу тәсілдері мен механизмдерін талдау бойынша әдеби шолу жүргізілді. Электрохимиялық әдіс арқылы анод ретінде кеуек құрылымды материал дайындау жүргізілді. Кеуектілік және беріктік қасиеттеріне байланысты никель негізіндегі кеуекті анодқа зерттеу жасалынып, соның нәтижелерінің неізінде тәуелділіктер анықталды. СЭМ және АҚМ арқылы алынған үлгілердің суреттері алынып, бет-бедері сияқты мәліметтер негізінде есептеулер жүргізілді.

Магистрлік диссертация бойынша жұмыс барысында Тұрарбеков Ералы өзін тәртіпті, атқарушы және теориялық тұрғыдан дайындалған маман ретінде көрсетті, ғылыми және техникалық әдебиеттермен жұмыс істей алатын, ғылыми тәжірибелер жүргізетін, нәтижелерін өңдейтіндігін білдірді.

Тұрарбеков Ералының жұмысы магистрлік диссертацияларға арналған талаптарына сәйкес, және менің ойымша, ол 7M05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика» мамандығы бойынша «магистр» академиялық дәрежесін беруге лайық.

PhD докторы,

«ИФ» кафедрасының сениор лекторы
«25» маусым 2021ж.



Бейсенова Е.Е.

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 сделаны удобные формы, затем проведена электрохимическая обработка. Были сделаны снимки СЭМ и АСМ полученных анодов, построен 3D профиль рельефа шаблонов и получены сведения о поверхности.

ANNOTATION

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	8
1 Әдеби шолу	10
1.1 Кеуекті наноқұрылымды материалдар	10
1.2 Нанокеуекті материалды дайындау	12
1.3 Нанокеуекті материалдарды қолдану	15
1.4 Кеуекті Ni алу әдістері	18
1.4.1 Электрлік қондыру	19
1.4.2 Магнетронды тозандату	19
1.4.3 Электрохимиялық өңдеу	19
1.4.4 Электрохимиялық өңдеу әдісі арқылы кеуекті никель алу әдістемесі	20
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	22
2.1 Бастапқы материалдарды алу	22
2.1.1 Жоғары температуралық өңдеу	23
2.1.2 Ыстық қысым	24
2.2 Электрохимиялық еріту процесі	18
3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	26
3.1 XRD-мен алынған нәтижелер	26
3.2 СЭМ-мен алынған нәтижелер	28
ҚОРЫТЫНДЫ	31
ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР	32
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	33

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]

Қазіргі уақытта өткізгіш материалдардан және жартылай өткізгіштерден кеуекті қаңқа нанокұрылымдарын алу нанотехнологияның маңызды саласы болып табылады. Кеуекті металл конструкциялары төмен масса тығыздығы, жоғарғы беті және жоғарғы механикалық беріктігі сияқты пайдалы көптеген физикалық қасиеттердің арқасында технологиялық қызығушылық тудырады. Кеуекті материалдар электр, жылу, оптикалық немесе реактивтік қасиеттерді жақсартуға мүмкіндік береді, бұл көптеген мүмкін қосымшаларға әкеледі. Нанокеуекті материалдардың ион алмасу, бөлу, катализ, датчиктер, биологиялық молекулалық оқшаулау және тазалау сияқты түрлі салаларда қолдануға әкелетін бірегей беті, құрылымдық және көлемдік қасиеттері бар.

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 жүйелерінің негізі анод пен катод және араларында электролиттен тұрады. Анод пен катодқа өте жоғары талаптар қойылады. Мысал үшін, SOFC жүйесінде ток жинайтын материал кеуекті, яғни өтімділігі жоғары болғаны дұрыс, анодтан газ өтіп кетуін болдырмау үшін электролит тығыз болғаны жөн. Ал егер литий ионды батареяларды қарастырсақ, оның электродтары тотығып, өртеніп кетуі мүмкін. Сол себепті энергия сақтау жүйелерінде жаңадан нанокұрылымды материалдар жасау кез келген уақытта маңызды болып табылады. Сонымен қатар, нанокеуекті материалдар басқа да әр түрлі салаларда мысалы, газ сенсорларында [2], қала маңындағы ауыз суын тазалауға арналған фильтрлерде [3] қолданылады.

Таза энергия генераторлары (экологиялық таза) соңғы онжылдықта үлкен қызығушылық тудырады. Олардың ішінде қатты оксидті отын элементтері қолданыстағы жану машиналарын ауыстыруға ең өміршең үміткерлердің бірі болды. Бұл SOFC жоғары энерготиімділігімен және экологиялығымен байланысты. қазіргі SOFC көрсетілген тиімділіктің >60% - ын көрсетеді, бірақ жоғары жұмыс температурасында >800 °C[2,3], бұл төмен беріктік пен жоғары шығындарға әкеледі. Олардың көпшілігі SOFC-ге катодты және анодты қабаттар оған тірегі ретінде қалың электролитті пайдаланады. Қатты оксидті

отын элементінің жұмыс температурасын төмендетудің бір әдісі-жұқа қабатты электролит қабаты бар (10 мкм-ден жұқа) жұқа қабатты қатты оксидті отын элементін жасау. Электролитті калибрлеу SOFC жұмыс температурасын төмендетудің негізгі шешімі болып табылады. Алайда, қалыпты SOFC-электролиттің қалыңдығын азайту өте ауыр, өйткені электролит бүкіл ұяшыққа тірек болып келеді. Бұл мәселені шешу жұқа электролит қабаты бар кеуекті катодты немесе анодты материалдарды ұяшық үшін тірек құрылымы ретінде қолдануды қамтиды.

Диссертациялық жұмыс никельды қолдану арқылы кеуекті анодты алу тәсілдері мен механизмдерін талдау бойынша әдеби шолу жүргізілді. Электрохимиялық әдіс арқылы анод ретінде кеуек құрылымды материал дайындау жүргізілді.

Мыс пен никельдың әр түрлі үлестегі ұнтақтарын жүйелі түрде тікелей араластыру операциялары жасалды. Алынған ұсақ дисперсті ұнтақтарды ары қарай пресс-қалыпта пресстеу процессі өтті. Үлгіге ыңғайлы пішіні беріп, соларға электрохимиялық өңдеу жұмыстары жүргізілді.

Кеуектілік және беріктік қасиеттеріне байланысты никель негізіндегі кеуекті анодқа зерттеу жасалынып, соның нәтижелерінің неізінде тәуелділіктер анықталды. Материалдың кеуектерінің диаметрі және жиілігі құрамындағы компоненттердің үлесіне байланысы талданды.

СЭМ және АКМ арқылы алынған үлгілердің суреттері алынып, бет-бедері сияқты мәліметтер негізінде есептеулер жүргізілді. Алынған электролитті қабатты анодтың өткізгіштігінің нәтижелері көрсетілген.

1. Әдеби шолу

1.1 Кеуекті нанокұрылымды материалдар

Қатты материалдың кеуектілігі деп осы материалдың құрылымы ішінде белгілі бір элементтерімен толтырылмаған көлемнің болуы түсініледі. Бұл көлемді қарапайым кеуектерге бөлуге болады, олар мөлшері, пішіні және байланыс түрлері бойынша өзгеруі мүмкін. Кеуектер ашық немесе оқшауланған болуы мүмкін. Әр түрлі химиялық қосылыстарды, құрылымдық бірліктерді, сондай-ақ әр түрлі бастапқы кеуектілікті қолдану нанокеуекті құрылымдардың алуан түрін алуға мүмкіндік береді. Кеуекті құрылымдар, әдетте, олардың шығу тегіне сәйкес екі үлкен топқа бөлінеді: қатты заттың оның элементтері арасында бос орын қалыптастыру үшін қосылуынан пайда болған жүйелер және кеуекті емес материалды ыдырату, еріту немесе өңдеу арқылы құрылымдық элементтердің кез-келген бөлігін алып тастау нәтижесінде пайда болған жүйелер. Бірінші топқа қағаз, Сорбент түйіршіктері, кеуекті керамика, цеолит және хризотил кристалдары, асбест және т. б. Екінші топқа құрғақ металл гидраттары, карбонизацияланған және активті көмір, кеуекті шыны, кеуекті мембраналар және т.б. кеуекті жүйелердің негізгі сипаттамалары кеуектердің мөлшерімен және олардың геометриясымен анықталады.

Наноматериалдар - бұл негізгі құрылымдық материалдарының мәні 10-нан 100 нм-ге дейін диапозонда болатын элементтер. Мұндай жағдайда мүлдем наноматериалдардың мөлшері қарапайым ірі кристалды материалдардан толық ерекшеленеді. М. В. Дороговтың мақаласында: "Ондаған нанометр өлшемінде наноматериалдар қасиеттерінің ерекшелігі кванттық эффекттерге және шамамен жүздеген нанометр мөлшерінде беттік құбылыстарға байланысты. Есептеулер көрсеткендей, объект мөлшері 100 нм болған кезде, бетіндегі атомдардың үлесі 1% жетеді, бұл әсерлердің беткі жағында көрініс бере бастайтын жоғарғы шегі»[19]. Беткі ауданы жоғары, тығыздығы аз, жаңа химиялық қасиеттері бар нанокеуекті металдарды әр түрлі қолдану салаларында керемет көрсетті, соның ішінде катализаторларда, датчиктерде, сутегі батареялары және литий-ионды батареялар. Дәстүрлі нанокеуекті металдарды дайындау стратегиялары негізінен өздігінен құрастырылатын полимер, сұйық кристалл шаблон және коллоидтық кристалды шаблон сияқты әдістеріне негізделген. Бұл әдістерге әдетте шаблон дайындау жатады, шаблон қалыптастыру металл композициясы және шаблонды алып тастау сияқты көптеген кезеңдерді қамтиды, сондықтан күрделі және көп еңбекті қажет етеді.. Тегістеу - бұл коррозия процесі, мұнда қорытпадан элемент аз болады үш өлшемді (3D) екі үздіксіз нанокеуекті құрылым түзе отырып іріктеп ериді. Наноматериалдарды өндіру үшін көптеген қорытпа жүйелері соңғы онжылдықтағы металдар зерттелген, мысалы Au-Ag, Ni-Cu, Mn-Cu және Ag-Pt. Алайда, зерттеулердің көпшілігі қатты ерітіндінің бір фазасы бар екілік / үштік қорытпалар жүйесінен жиналған біртекті нанокеуекті құрылымдарға

бағытталған. Бірақ қорытпадағы әртүрлі фазалар арасындағы еру бәсекелестігін зерттеу өте аз болды [20,21].

Нанокеуекті материалдар-бұл белгіленген 100 нм шегінен әлдеқайда аз мөлшерде кеуектері бар материалдар. Осы қасиеттің арқасында нанокеуекті материалдар ішкі беттердің айтарлықтай көлеміне ие.

Шартты түрде, мұндай материалдар кеуектерінің мөлшері бойынша үш топқа бөлінеді:

- микрокеуекті материалдар (0.2-2 нм);

- мезокеуекті материалдар (2-50 нм);

- макрокеуекті материалдар (50 - 1000 нм)

Көбінесе нанокеуекті материалдар сұйықтықтар мен газдарды механикалық тазартудың әртүрлі сүзгілері түрінде қолданылады, оларды таңдау (селективті сүзу), газдарды байыту, сұйықтықтарды аэрациялау, сұйықтықты немесе газды мөлшерлеу және біркелкі тарату, қоспалардың регенераторлары, шаң жинағыштар, ылғалдандырғыштар, тұзсыздандырғыштар, ядролық мембраналық сүзгілер, суперкапакаторларға (ионисторларға) төсемдер ретінде қолданылады. және т. б.

Кеуекті металдар-бұл керемет функционалды және құрылымдық қасиеттері бар инженерлік материалдардың жаңа класы. Бұл металл сипаттамалары бар жеңіл материалдар, бірақ сонымен бірге пайдалы сипаттамалары бар, мысалы, төмен тығыздығы, жоғары беткі ауданы, төмен жылу өткізгіштігі, жақсы өткізгіштігі, энергияны басқару, шуды азайту, дірілді басу және т. б.

Бұл материалдар қолданудың кең спектріне ие және материалтану және материалтану саласында ерекше назарда болды. Материалдағы тесіктердің болуы материалға бос материалда жоқ жаңа қасиеттерге ие болуға мүмкіндік береді. Кеуекті материалдар кеуектілігі 0,2-ден 0,95-ке дейін (кеуек кеңістігінің материалдың жалпы көлеміне көлемдік қатынасы). Адсорбция, катализ және зондтау сияқты қосымшаларда ашық кеуек қолданылады. Бөлу кезінде ашық кеуекке енетін катализ, сүзу немесе мембраналар қажет. Жабық кеуегі бар материалдар жылу оқшаулағыш немесе жеңіл құрылымдарда қолданылады. Кеуектер цилиндрлік, сфералық және саңылау түрлері сияқты әртүрлі пішіндер мен морфологияға ие болуы мүмкін.

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 әдісі [6].

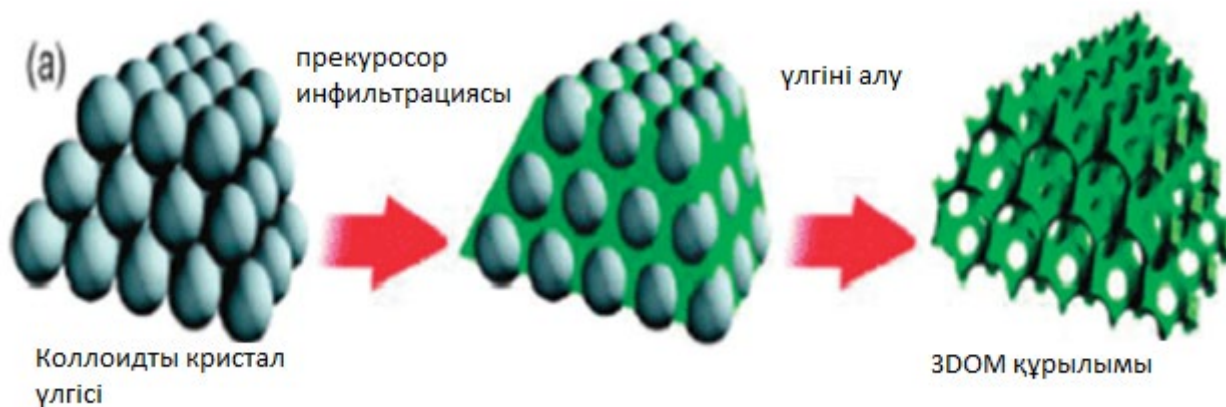
1.2 Нанокеуекті материалды дайындау

Кеуекті материалдар бірнеше түрлі жолмен жасалады. Кеуекті материалдарды жасаудың ең көп таралған екі әдісі - қатты шаблон әдісі және жұмсақ шаблон әдісі.

Қатты үлгі әдісі

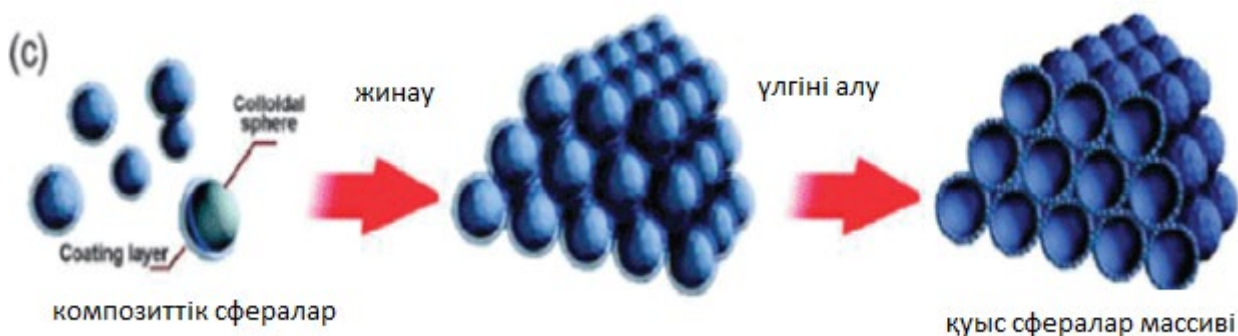
Жабық оралған коллоидты кристалдар кеуекті металдарды алу үшін тиімді үлгілер болып табылады. Бұл үлгілерде қолданылатын ең көп таралған сфералар-бұл нанометрден микрометрге дейінгі мөлшердегі кремний, полимер сфералары.

Бұл сфералар қатты субстраттарда өздігінен жиналуы мүмкін, үш өлшемде біркелкі орналасқан коллоидты кристалдар түзеді. Электрлік тұндыру кезінде электролит ерітіндісінен алынған металл иондары коллоидтық кристалл матрицаларының бос жерлерін кернеу немесе ток тығыздығы, рН мәні және ерітінді концентрациясы сияқты өзгермелі тұндыру шамаларымен толтырады. Электрлік тұндыру тек оқшаулағыш беттерге емес, өткізгіш беттерге арналған. Металл иондарының тотықсыздандырғышпен химиялық азаюы өткізгіш субстратты пайдаланбай кеуекті металдарды алуға мүмкіндік береді. Коллоидты кристалдардың шаблондарын жою үшін бірнеше әдістер қолданылады. Кремний сфералары сұйылтылған гидроторлы қышқылға батыру арқылы жойылады, ал полистирол сфералары басқа еріткіштермен, мысалы, трихлорметанмен ериді, бұл суретте көрінеді(1-сурет)[17]. Ұсақ тесіктердің мөлшері мен кеуекті металдардың беткі ауданын коллоидтық сфералардың өлшемдерін реттеу арқылы реттеуге болады.



1 сурет. Қатты шаблон әдісімен нанокеуекті материалдарды жасау

Суретте көрсетілген қуыс металл қабықтардың мерзімді массивтерін жасауға болады (2-сурет) [17]. Мұны еріткішті сүзу, тұндыру немесе буландыру арқылы субстратқа орналастыруға болатын жұқа металл қабаты бар синтезделгеннен кейінгі қабық сфералары арқылы жасауға болады. Кеуектілік термиялық өңдеу және еріту арқылы коллоидтық сфераның ядроларын алып тастау арқылы жасалады.



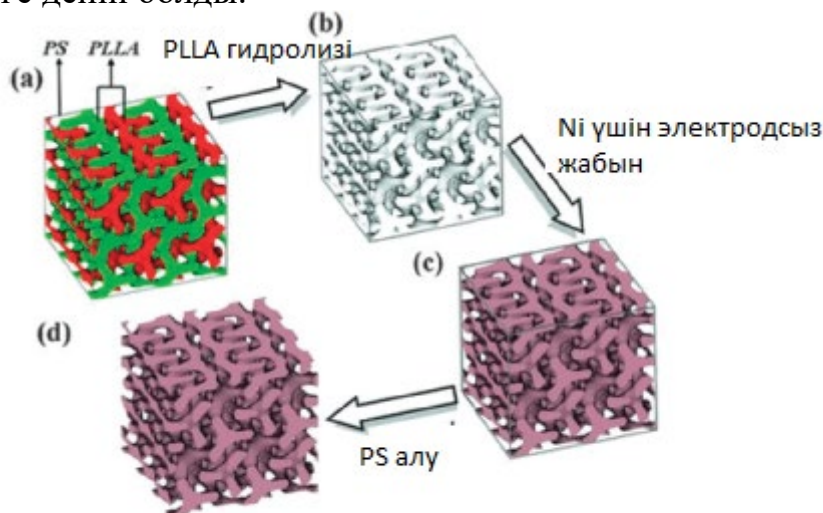
2 сурет. Қатты шаблон әдісімен нанокеуекті материалдарды жасау: Компози́ттік сфералар

Жұмсақ үлгі әдісі

Блок-сополимерлер сияқты амфифилді молекулалардың литропты сұйық кристалды фазаларында тор параметрлері ондаған нанометрден тұратын үлкен диапазондағы периодтық наноқұрылымдар бар. Беттік-белсенді заттың концентрациясына байланысты LLC құрылымы мицеллярлық ерітіндіден (L_1) мицеллярлық куб (I_1), алтыбұрышты (H_1), Қос үзіліссіз куб (V_1), ламельді (La) және кері мицеллярлық (L_2) фазалар арқылы өзгереді.

Осылайша, LLC шаблон әдісі мезокеуекті металдарды жасаудың әмбебап әдісі болып табылады, өйткені реакция ванналарының құрамын өзгерту арқылы әртүрлі тері тесігін құруға болады. LLC фазасындағы металдардың

прекурсорларын қалпына келтіру мезокеуекті металдардың пайда болуына әкеледі, олар жақсы анықталған және ұзаққа созылатын кеуекті наноқұрылымға ие. Содан кейін LLC үлгісі жойылады. Бұл мезокеуекті пленкалардың кеуектерінің мөлшері қолданылатын беттік-белсенді алкил тізбегінің ұзындығымен анықталады, ал металл иондарының қатысуымен тұрақты мезофазалардың пайда болуы үздіксіз металл пленкаларды жасау үшін қажет, бұл суретте көрінеді(3-сурет). Анықталған кеуектердің мөлшері 1,7-ден 10 нм-ге дейін болды.



3 сурет. Жұмсақ шаблондар әдісімен нанокеуекті материалдар жасау

Нанокеуекті материалдардың қасиеттері мен сипаттамасы

Наноматериалдар-бұл үлкен кеуектілігі 0,4 нм-ден асатын және кеуек диаметрі 1-ден 100 нм-ге дейінгі кеуекті материалдардың жиынтығы. Химиялық функционалды кеуекті материалдар саласында нанокеуек термині диаметрі 1-ден 100 нм-ге дейінгі кеуекті материалдарды білдіреді. Нанокеуекті материалдар бетінің көлеміне жоғары қатынасы, бетінің жоғары ауданы, үлкен кеуектілігі және кеуектердің біркелкі құрылымы бар. Оларды катализ, бөлу және зондтау сияқты көптеген қосымшалар үшін қолдануға болады. Оксидтен жасалған бейорганикалық нанокеуекті материалдар улы емес, инертті, химиялық және термиялық тұрақты.

Кеуекті металдардың ерекше түрі-бұл бетінің көлемге қатынасы жоғары, бетінің ауданы жоғары, кеуектердің үлкен кеуектілігі және біркелкі құрылымы бар нанокеуекті металдар. Олар катализ, зондтау және бөлу сияқты функционалды қосымшаларға ие.

Нанокеуекті материалдар сусымалы материалдарға ие емес қасиеттердің ерекше жиынтығына ие, мысалы, жоғары нақты аймақ, форманың селективті әсері, сұйықтықтың өткізгіштігі. Әр түрлі нанокеуекті материалдар 1-кестеде

көріп отырғаныңыздай, кеуектердің мөлшері, кеуектілігі, кеуектердің мөлшері, құрамы және бетінің қасиеттері бойынша әр түрлі болады. [4]

	Полимерлі	Көміртекті	Әйнек	Алюмино силикатты	Оксидті	Металл
Кеуек мөлшері	Мезо- макро	Микро- мезо	Мезо- макро	Микро- мезо	Микро- мезо	Мезо- макро
Бетінің ауданы/ кеуектілігі	Төмен >0.6	Жоғары 0.3-0.6	Төмен 0.3-0.6	Жоғары 0.3-0.7	Орташа 0.3-0.6	Төмен 0.1-0.7
Өткізгіштігі	Төмен- орташа	Төмен- орташа	жоғары	төмен	Төмен- орташа	жоғары
Беріктігі	орташа	төмен	қатты	әлсіз	Әлсіз- орташа	қатты
Термиялық тұрақтылығы	Төмен	жоғары	Өте жоғары	Орташа- жоғары	Орташа- жоғары	Жоғары
Химиялық тұрақтылығы	Төмен- орташа	жоғары	жоғары	жоғары	Өте жоғары	жоғары
Шығындар	төмен	жоғары	жоғары	Төмен- орташа	Орташа	Орташа
Өмір сүруі	қысқа	ұзақ	ұзақ	ұзақ	Орташа- ұзақ	ұзақ

1-кесте: нанокеуекті материалдардың жіктелуі

1.3 Нанокеуекті материалдарды қолдану

Қоршаған орта

Қоршаған ортаға шығарындылардың нормативтік шектеулері барған сайын күшейе түскен сайын, өндірістік салалар ластаушы заттарды газдар мен су ағындарынан шығаратын бөлу технологияларын жасады.

Адсорбциялық процестер мен мембраналық тазалау екі басым технология болып табылады. Сонымен қатар натрий оксиді, азот оксиді және VOC шығарындыларын кетіретін экологиялық қосымшалар үшін жаңа адсорбциялық мембраналар ойлап табылды. Көміртек, цеолит, силикагель және активтендірілген глинозем сияқты дәстүрлі типтегі адсорбенттер нарықта жылына миллиардтаған АҚШ долларын құрайды.

Таза энергияны өндіру және сақтау

Болашақта энергия жеткізу таза энергия тасымалдаушысы ретінде сутекке байланысты болады. Сутекті қазбалы отыннан, судың электролизінен және биомассада алуға болады. Алайда сутегі таза болуы керек. Көмірді сутекке үнемді түрлендіру және көміртекті алу процесінің кілті нанокеуекті материалдардың катализаторлары болып табылады. Сондай-ақ, сутегі басым отын болатын және электр энергиясына айналатын, суды жанама өнім ретінде қалдыратын отын элементтерінің дамуы маңызды болады. Нанокеуекті материал бұл процесте маңызды болады, көміртекті нанотүтікшелер сияқты наноматериалдар осы отын элементтеріндегі болашақ катализаторлар ретінде үлкен перспективаларды көрсетеді.

Катализ

Гетерогенді катализ химиялық заттар мен отын өндірісіне айтарлықтай әсер етті. Каталитикалық белсенділік пен селективтілікті арттыру үшін тиімді каталитикалық процестер қажет. Сондықтан қажетті микроқұрылымы бар каталитикалық материалдардың жеке дизайны қажет. Нанокеуекті материалдар катализатордың үлкен және қол жетімді беткі аймағына байланысты қолданылады. Нанокеуекті металдардың беткі қабаты жоғары, тығыздығы төмен және беткі химияға бай және метанол, этанол және формаль қышқылы сияқты ұсақ органикалық молекулаларды тотықтыруға арналған жоғары тиімді электрокатализаторлар болып табылады. Платина осы реакциялар үшін таза металдар арасында ең жақсы катализатор болып саналады. Массалық меншікті белсенділікті платина катализаторларымен салыстыруға болады, дегенмен кеуектердің беткі аймағының төрттен бір бөлігі электрохимиялық тұрғыдан қол жетімді. Кедір-бұдыр факторы каталитикалық сипаттамаларды анықтауда маңызды фактор болып табылады, бұл электрохимиялық белсенді беттің ауданы мен геометриялық аймақтың қатынасы. Нанокеуекті ортада реактивтердің ұзақ өмір сүруі бар, бұл реагент молекулаларының кеуектердің ішінде ұзақ тұруына және кеуекті емес электродтарға қарағанда электродтың бетімен соқтығысуға көбірек мүмкіндік береді.

Датчиктер мен атқарушы механизмдер

Нанобөлшектер мен нанокеуекті материалдар үлкен беткейге ие және қоршаған ортаның шамалы өзгеруіне жоғары сезімталдыққа ие. Бұл материалдар сенсорлық материалдар мен детектор ретінде кеңінен қолданылады. Газ сенсорларының сезімталдығы жер бетіне байланысты, ал титан оксиді немесе мырыш оксиді сияқты нанокеуекті металдарға негізделген газ сенсорлары жанғыш газ детекторлары үшін жасалып, қолданылады. Газ датчиктері газ концентрациясы өзгерген кезде электр кедергісінің өзгеруін

анықтауға сүйенеді және олардың сезімталдығы жер бетіне байланысты болады.

Биологиялық қолдану

Наноматериалдар нанометрлік масштабта жиналады және құрылымдалған және биотехнологияда қолдануға ыңғайлы, өйткені оларды акуыздардың, жасушалар мен тіндердің өзара әрекеттесуін бақылау үшін материалды топографиялау және функционалды топтардың кеңістіктік таралуы үшін, сонымен қатар биосепарация үшін пайдалануға болады. Нанопорлы материалдар көбінесе био үйлесімді және биологиялық реакцияларға еліктейтін ферментативті наноматериалдарды жасай алады. Нанокеуекті материалдардағы иммобилизациялайтын ферменттер дәрі-дәрмек өндіру, қалдықтарды залалсыздандыру және т. б. үшін биологиялық реакторларда пайдаланылуы мүмкін.

Нанокеуекті материал биосенсорлар үшін пайдаланылуы мүмкін. Бетінің ауданы жоғары нанопорлы жабындарды пайдаланатын пьезоэлектрлік биосенсорлар анықталған кезде жоғары сезімталдыққа ие. Нанокеуекті кремнийдің бетіндегі иммобилизацияланған биологиялық молекулаларды биологиялық анықтау жүйесі ретінде қолдануға болады, ал пьезоэлектрлік кантилеверлер молекулалар бетіне сіңіп кеткен кезде кантилевердің резонанстық жиілігі өзгерген кезде түрлендіргіш ретінде қызмет ете алады. Сенсор мен биологиялық анықтау жүйесі арасында нанокеуекті кремний енгізу беттің кантилевер көлеміне қатынасын арттырады, генератордың резонанстық жиілігінің массаның өзгеруіне сезімталдығын арттырады.

Жасуша өсіру

Кеуекті кремний сүтқоректілердің жасушалары, нейрондық жасушалар, линза жасушалары және т. б. сияқты жасушалардың өсуіне ыңғайлы жасуша өсіру алаңы болды.

Субстрат топографиясы адгезия, көбею, көші-қон және дифференциация сияқты жасуша функцияларына әсер етеді. Бақыланатын және реттелетін тері тесігі мөлшері мен кремний құрылымы жасушалардың көбеюі мен адгезиясы үшін субстрат жасауға мүмкіндік береді.

Функционалды топтарды енгізу сияқты беттік модификация арқылы адгезия мен жасуша өсуінің жоғарылауы жақсарады. Аминдермен аяқталатын модификациялар кеуекті кремнийдің функционализациясы үшін кеңінен қолданылады, өйткені олар кремнийдің тұрақтылығын жақсартады және жасуша адгезиясын арттырады.

Дәрі-дәрмектерді жеткізу

Кеуекті кремний-бұл жоғары кеуектілігі мен үлкен беткейіне байланысты дәрі-дәрмектерді жеткізу үшін қолайлы материал.

Терапиялық агенттер доксорубицин сияқты кішкентай молекулалар сияқты кремнийдің кеуекті тесіктеріне салынды. Дәрі-дәрмектерді жеткізу үшін кеуектердің мөлшері сияқты бірнеше аспектілерді ескеру қажет, өйткені кеуектерге ену үшін молекула кеуектердің диаметрінен аз болуы керек. Кеуектілік маңызды, өйткені кеуекке салынған препараттың мөлшері олардың сыйымдылығымен байланысты.

Нанобөлшектер

Биологиялық қолдану үшін ең көп қолданылатын кеуекті кремний - нанобөлшектер. Кеуекті кремнийдің нанобөлшектері биологиялық қосымшалар үшін олар жасалған материал сияқты қызықты қасиеттерге ие, мысалы, биожетімділік, реттелетін кеуекті құрылым және т. б.

Нанометрдің артықшылығы оны локализацияланған процедуралар үшін қолдануға мүмкіндік береді, олар қан ағымында еркін айналып, жасушалар фагоцитоз жасай алады. Қатерлі ісік терапиясында кеуекті кремний бөлшектері ағзаға минималды инвазивті әсер етуге жарамды.

Үлгілер

Кеуекті кремнийді шаблон ретінде пайдалану күрделі құрылымдарды құруға мүмкіндік береді. Кеуекті кремний-бұл қолайлы шаблон, өйткені оны жоғары дәлдікпен және біркелкілікпен жасауға болады, ал кеуектілік, тері тесігі мөлшері мен тері тесігінің тереңдігін электрохимиялық дайындық әдістерін баптау арқылы реттеуге болады. Бірнеше материалдардан жасалған талшықтар, түтіктер немесе кеуекті қабаттар кеуекті кремний құрылымын көбейту арқылы жасалады. Шаблон көмегімен бұл әдіс құрылымдық параметрлерді басқара отырып, үлкен аумақтарды және микро және нанокұрылымдардың реттелген массивтерін оңай құрудың артықшылығы бар

1.4 Кеуекті Ni алу әдістері

Қазіргі уақытта нанокеуекті материалдардың көп түрі бар, соның ішінде шаблондарды қолдану, кеуекті жүйелерді өзара жинау әдісі, электрохимиялық әдістері бар. Соңғы жазылған мақалаларға сәйкес кеуекті материалдарды алудың әдістері жайлы әдеби шолу жасалды. Шаблондарды алу әдістері мына кезеңдерден тұрады: керекті кеуекке сәйкес шаблонды таңдап алу, шаблондағы бос жерлерін бастапқы материалмен толтыру және шаблонды алып тастау арқылы кеуекті материал алынады. Кеуекті Ni қаңқалы құрылымдарды полистиролды шаблондарды, NiCl_2 және $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ерітіндісінде электр тоғы

арқылы қондыру әдісі бойынша алынған. Ал, [7] зерттеуде магнетронды тозаңдату әдісі арқылы алынды. Ол кезде, [8] Al-Cu қоспасынан алюминий атомдарын селективті түрде ерітіп кеуекті мыс құрылымы алынған. Мұндай әдіс кезінде, таза мыстан пен кішкене мыс оксидінен тұратын құрылым пайда болады. Мыс пен күмісті электроқондыру кезінде алюминий оксидінің кеуектерінің толуының кинетикасы зерттелген [9]. Импульсті электроқондыру әдісінің мүмкіндіктері [10] зерттеу жұмысында көрсетілген, мысал ретінде Ag пайдаланылды.

1.4.1 Электрлік қондыру

Бұл әдісте қондыру, электролиз процесі арқылы жүреді. Электр тоғы арқылы жүргізілетін бұл әдіс, металлды 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, кеуекті материалдарды жасау кезінде қиындықтар туғызады, сондықтан көп зерттеуді қажет етеді [11].

1.4.2 Магнетронды тозаңдату

Магнетронды тозаңдату материалды газ разрядты плазма иондарымен тозаңдатуға негізделген және зерттеу нысанын сипаттау үшін көптеген параметрлер береді: жұмыстың қысымы, разрядтың күші, төсенішке берілетін ток. Берілген параметрлерді дұрыс қолдансақ алынатын жұқа қабаттардың сапасын реттей аламыз. Алайда, бұл қасиеттерден бөлек біраз қиыншылықтары да бар. Олардың ішінде маңыздылары жұқа қабыршақтарды орнату жылдамдығының төмендігі және нысан материалының тотығып кету мүмкіндігі. Сол үшін, 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.

1.4.3 Электрохимиялық өңдеу

Мыс және күмісті электр тоғы арқылы қондыру кезінде алюминий оксидінің нанокеуектерінің толтырылуы зерттелген болатын [8]. Ал, импульсті электр тоғы арқылы Ag қондыру кезінде [9] әдіс мүмкіншілігі зерттелді. Электрохимиялық әдіс нанокеуекті материалдарды алудың қарапайымдылығымен ерекшеленеді. Алтынның нанокеуекті үлгілері селективті өңдеу әдісі арқылы алынды [10]. Нанокеуекті қабыршақ үлгілері Au Al₂ селективті өңдеу әдісі бойынша дайындалды. Нанокеуекті алтын тығыздығы 45-65% аралығында болып, Zhou, Jin и Xu нанокеуекті жұқа қабыршақтарды

алу үшін басқа тәсілді көрсетті. Вакуумды тозаңдату арқылы алынған мыс пен алтынның жұқа қабыршақтары бастапқы материал ретінде алынды. Химиялық өндеуді тқз ерітіндісінде жүргізу арқылы ультражұқа нанокеуекті алтын қабыршақтары алынды. Бәрімізге белгілі, химиялық өндеу 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 өндеу әдісінің кемшілігі қоршаған ортаға азот немесе түз ерітінділерін көп қолданғаннан зиян әсерін тигізеді[12].

Ni-Cu ұнтақтарының қоспасын электрохимиялық өндеу кезінде алынған материал сапасына кернеу мен процесс уақыты әсер етеді. Потенциалдың өсуіне қарай, өңделген мыстың да саны артады. Никельдің пассивті болуы уақыт өскен сайын артады, ол өз кезегінде никель оксидінің пайда болуына әкеледі. Нанокеуекті никель төсеніштерін алу үшін, бірінші, Ni-Cu қоспасын жоғары температурада қысып өндеп, селективті түрде мысты қоспадан алып, 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. Мыс-никель қоспасын электрохимиялық өндеуге Ag/AgCl эталон электроды, жұмыс электроды және платинадан жасалған электрод қолданылды. Вольт-амперлік сканерлеу кезінде бақылануға келетін потенциал кезінде металл элементтерінің селективті түрде толық еріп кеткендігін байқаймыз. Соңында кеуекті Ni алынды. Вольт-амперлік сканерлеу кезінде жұмыс электродатрында анодтағы токтың 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 [13].

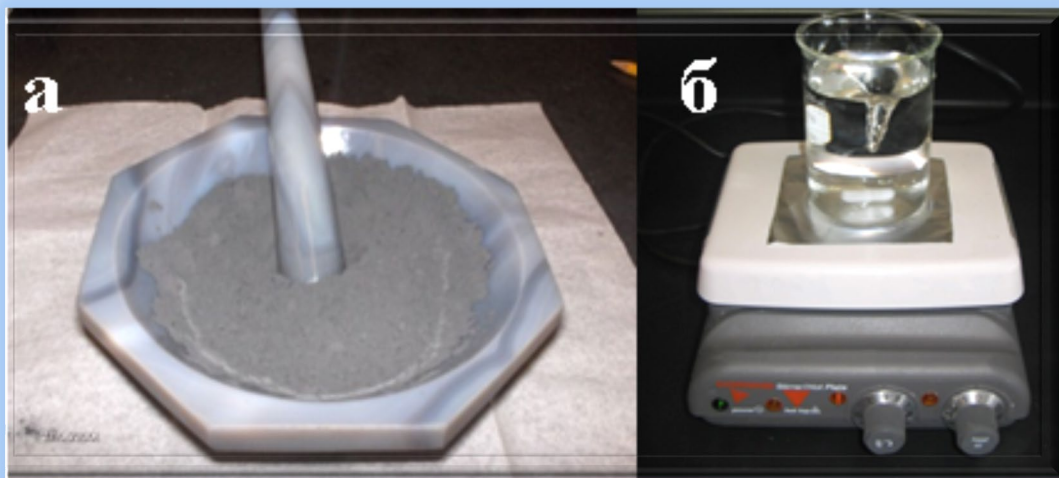
1.4.4 Электрохимиялық өндеу әдісі арқылы кеуекті никель алу әдістемесі

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 өндеуді дұрыс басқару арқылы алуға болады [14].

Электрохимиялық өндеу металлургияда беткі жазықтықты жылтырату кезінде кеңінен қолданылады. Бұл әдістің ерекшелігі ол, қосымша элементті қоспадан селективті түрде алып тастап оның орны яғни кеуектер қалтырады..

Мыс-никель қоспасынан FeCl ерітіндісінде электрохимиялық еріту арқылы мысты алып тастап кеуекті никель алу әдісі зерттелді. Үш электроды бар қондырғы электрохимиялық өндеу жасауға қолданылды. Электродтар ретінде Ag/AgCl эталон электроды, жұмыс электроды және есептегіш

платинадан жасалған электрод алынды. Дұрыс нәтиже алу үшін алынған материалдарды өте ұсақ ұнтақтау керек. Эксперимент кезінде ұнтақтау 3 рет шарлы диірменде жасалады (4 Сурет).



4 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°С 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 °С температурада қыздырылады [16].

2. ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

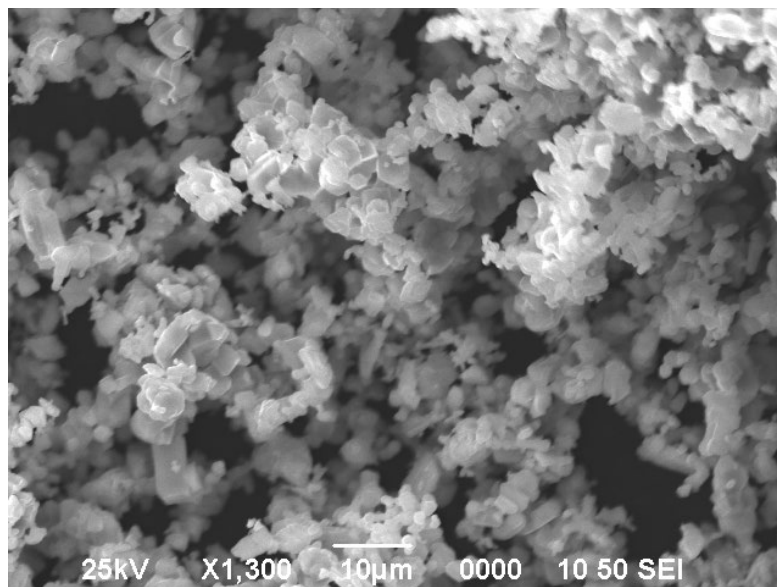
2.1 Бастапқы материалдарды алу

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 қодданылды (5 Сурет). Үлгілер цилиндрге салынады да ұнтақталады. Осы ұнтақтау процесінен кейін түйірлер өлшемін СЭМ суреттері арқылы көре аламыз (6 Сурет).



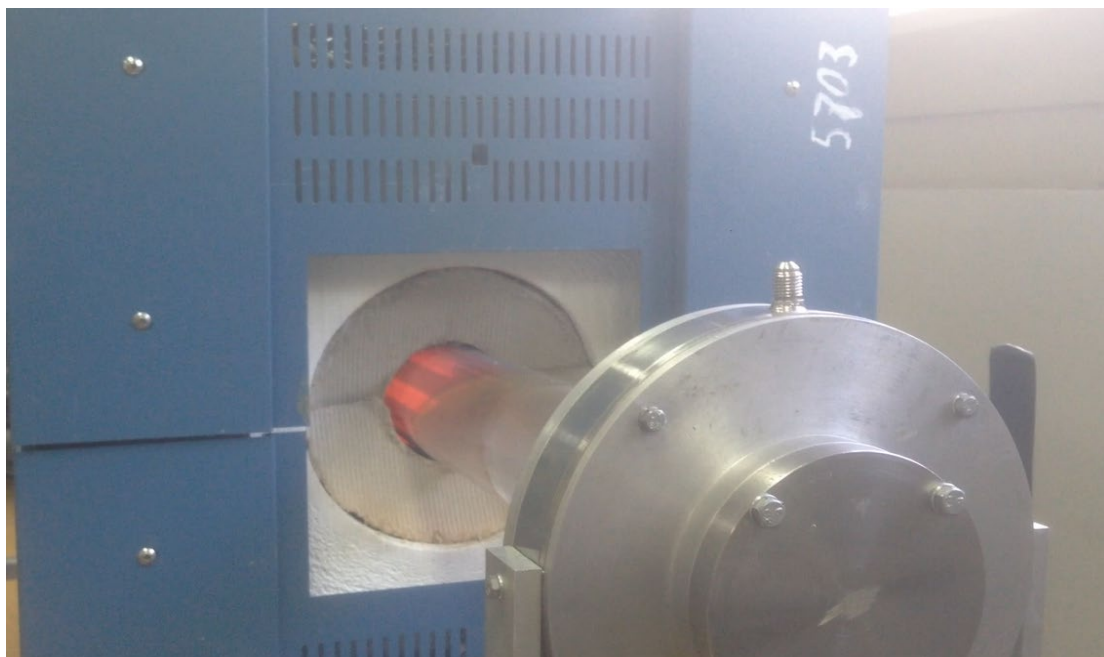
5 Сурет – Жоғары энергетикалық ұнтақтау диірмені SPEX SamplePre 8000M



6 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 °C температурада трубалы пеште оттегі атмосферасында, 17-20 сағатқа үш рет кальцинация процесінен өтеді. (7 Сурет).

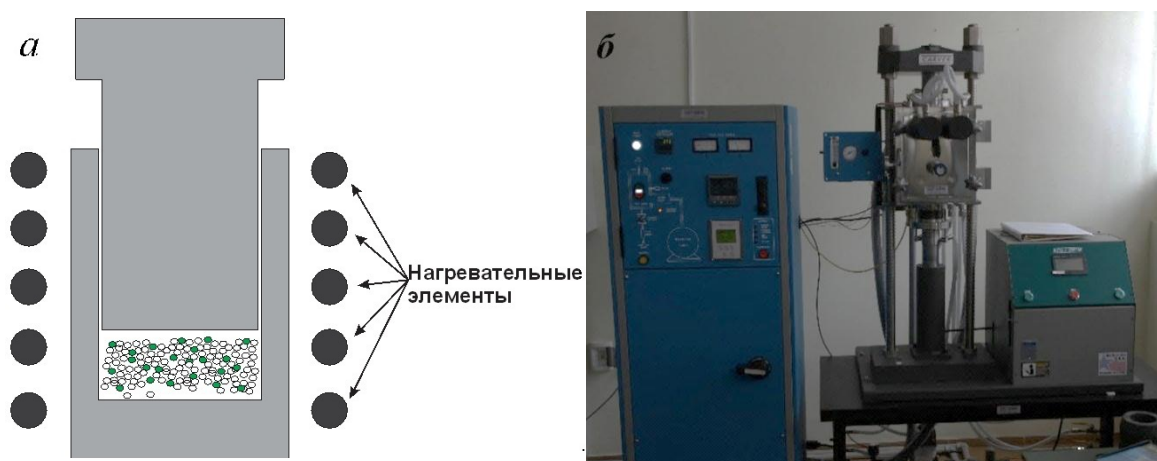


7 Сурет – Ұнтақты күйдіруге қолданылатын пеш

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 корсетілген технология (8 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.



8 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:

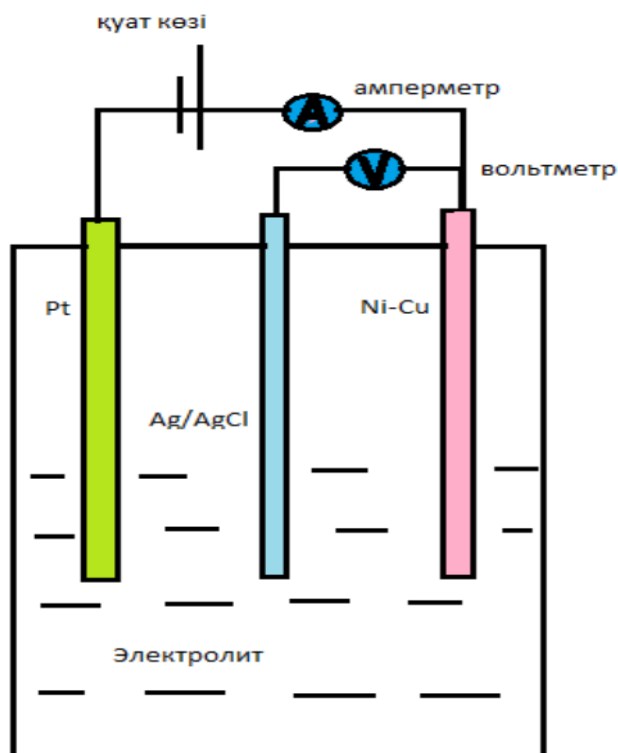
- 1) минутына 25 градус жылдамдықпен 1000 °C дейін қыздырылады (барлығы 40 минут);
- 2) температураны 1000 °C устайды (60 минутқа дейін);
- 3) секундына 5 °C салқындатылады (бөлме температурасына дейін).

Үлгі кальцинация процессі мен үш рет ұнтақталған соң, үлгіге бір форма беріліп, қысылып ары қарай 1000 °C дейін қыздырылады. Соңында электрохимиялық өңдеуге жіберілетін престелген анод алынады.

2.2 Электрохимиялық еріту процесі

Үш электродты ұяшықта Ag-AgCl ультрадыбыс әсерімен еріту процесі өтті. Ni-Cu қоспасы жұмыс электроды, қарама-қарсы электрод ретінде платиналық электрод қолданылды (9 сурет). Никель FeCl ерітіндісінде ерімейді. Кеуектердің пайда болуы, еру жылдамдығын сипаттау үшін әр түрлі

параметрлер қолданылды. Ni-Cu үлгісі оң полюс, ал ток көзі теріс полюске қосылды. Циклдық вольтамперметр өндіретін потенциалдар айырымын беру арқылы мыстың селективті еруі жүзеге асырылады. Тәжірибе кернеу тұрақты кезінде және кернеу тұрақты кезінде уақыт өзгертін жағдайда жүрді. 200 секундтан бастап 500 секундқа дейін кернеу 0,2-ден 0,5 В-ке дейін өзгерді.

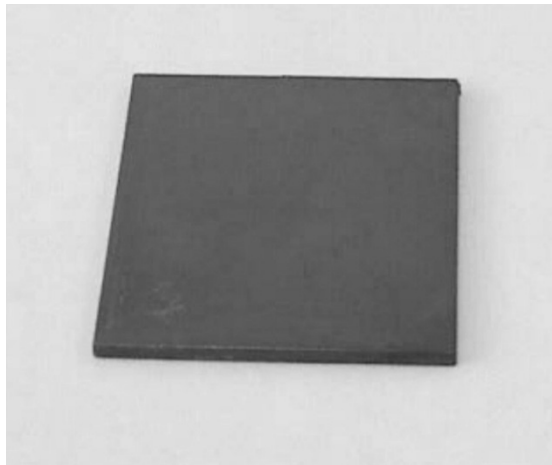


9 Сурет – Мысты электрохимиялық түрде еріту сызбасы

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	0,3	28,40	200
2	0,3	33,50	300
3	0,3	32,12	500

Ыстық қысым арқылы қалыңдығы 0,5 мм болатын Ni-Cu қоспасының үлгілері алынды. Зерттеулер үшін үлгіге арнайы 1x1 пішін береміз(10 Сурет). Үлгіге пішін берілген соң, ол оны электрохимиялық өңдеу, бұл әдіс туралы жоғарыда айтып өттік.



10 Сурет – Пресстеліп және өңделген Ni-Cu қоспа үлгісі

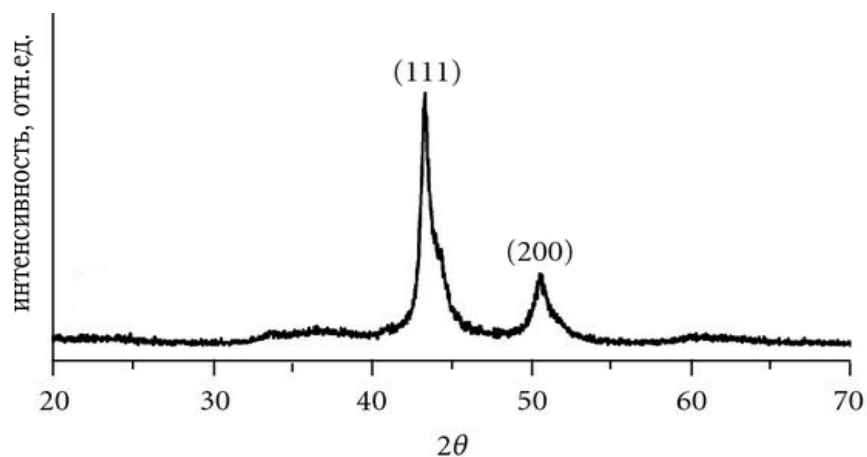
3. НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 XRD-мен алынған нәтижелер

Никель және мыс әр түрлі шамада жоғары температурада қысымға ұшырап, мыс еріп соңында нанокеуекті 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 (11 Сурет) көрсетілген рентгенограммадан ($\theta=44$ жоғары шың) кеуекті никельдің қалыптасқанын көре аламыз. Сонымен қатар, XRD спектріндегі әлсіз шыңдар ($\theta=51$) қалған мысты көрсетеді.

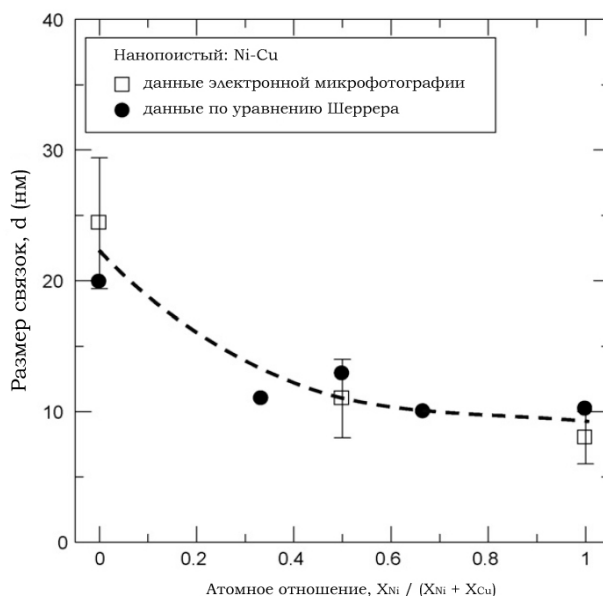
Сандық анализ бойынша (атом қатынасын салмақ пайызына түрлендіру), салмақ пайызы бойынша құрамы Ni: Cu: O = 92,4%: 7,2%: 0,4%. Бұл еріту процессі болған соң, мыс шамалы қалғанын көрсетеді. Толық мыстан құтылу үшін көп циклдi электрохимиялық өңдеу жүргізу керек болады. Үдемелі СЭМ кернеуі EDX анализі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



11 Сурет – Ni-Cu қоспасының рентгенограммасы

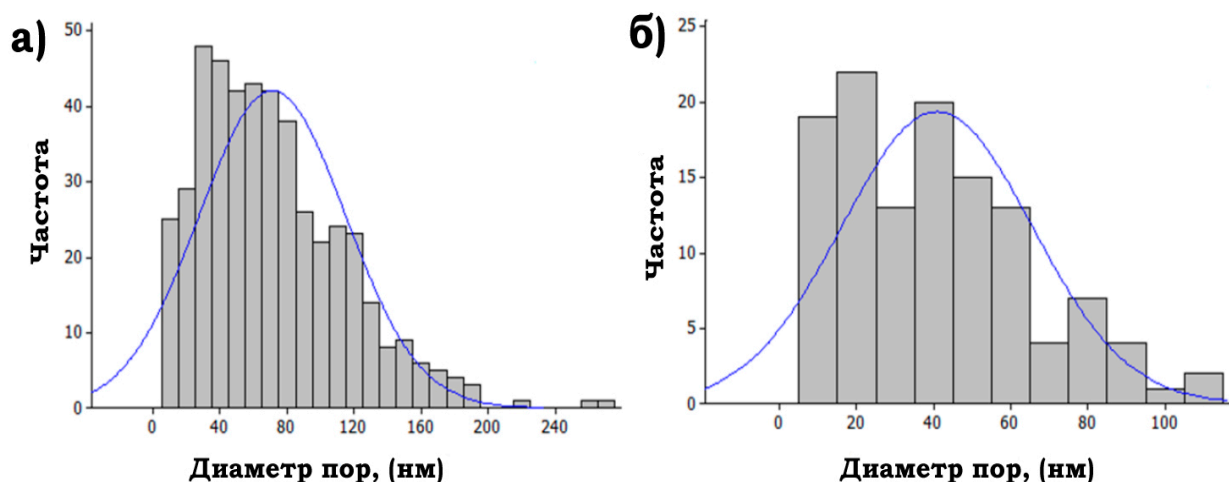
Рентгенограмма спектрлеріндегі дифракциялық шыңдар неғұрлым кең болса соғұрлым материал құрамы көп деген сөз. (11 Сурет). 12-суретте электр тоғы арқылы жүретін өңдеуден кейінгі кеуектердің (D_i) ішкі диаметрі берілген таралу жиілігі көрсетілген. Қоспадағы элементтердің құрамына байланысты $Ni_{0,60}Cu_{0,40}$ и $Ni_{0,50}Cu_{0,50}$ өңделген үлгілердің SEM суреттері арқылы кеуек 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 ұлғайғауымен түсіндірілді.



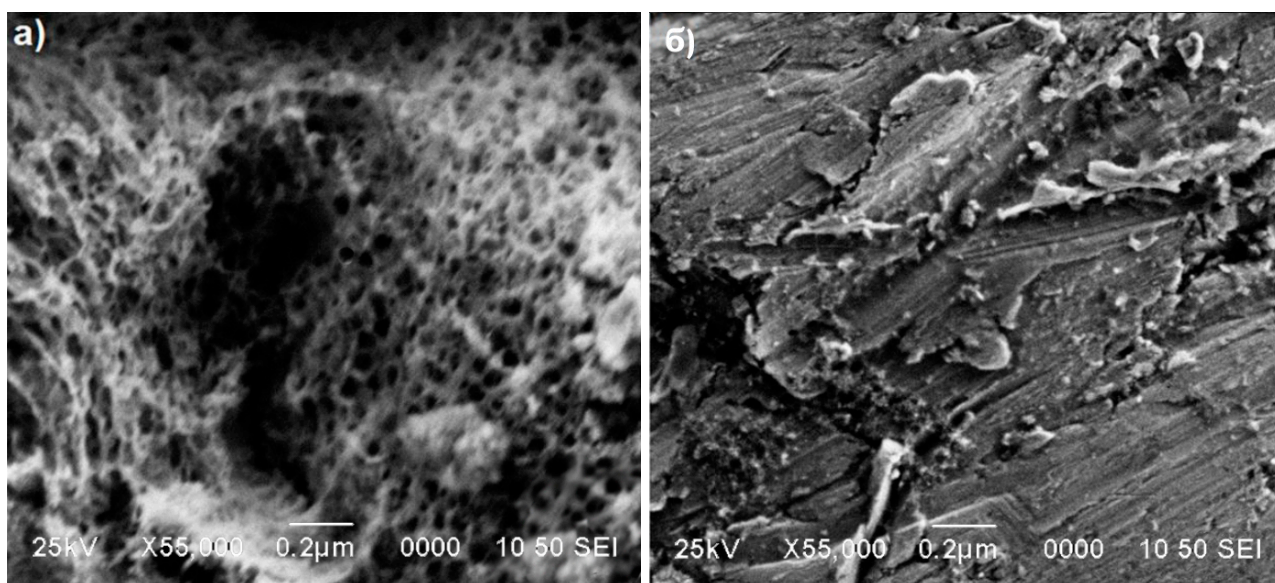
12 Сурет – Нанокеукті Ni-Cu байланыстарының өлшемі

3.2 СЭМ-мен алынған нәтижелер



13 Сурет – Нанокеуекті Ni кеуектерінің өлшемінің жиілікке байланысты таралуы: а) $\text{Ni}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$; б) $\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$

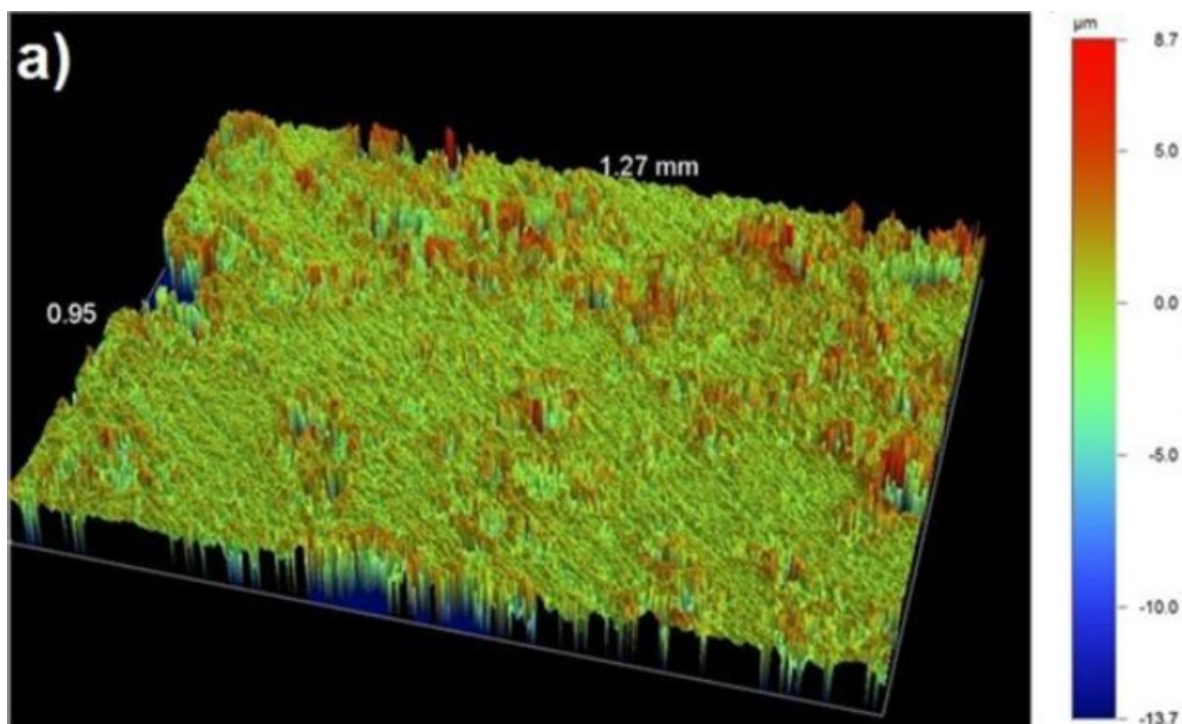
Бұл (13 Сурет) көріп отырғанымыздай $\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ с $D_i < 50$ нм қоспасында өңдеуден кейін кеуек проценті, өңделген $\text{Ni}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$ қоспасындағы кеуектен көп. $\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ қоспадағы кеуек санының аз болуы, $\text{Ni}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$ қоспасында Ni проценті жоғары болуымен түсіндіріледі. Никель, өткізгіш екені белгілі, сонымен қатар электро катализатор ретінде жұмыс атқарады. Электрохимиялық өңдеуден өткен $\text{Ni}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$ және $\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ қоспаларын FeCl ерітіндісінде Cu ерітіп алынған нанокеуекті Ni микроқұрылымдары (14 Сурет) көрсетілген.

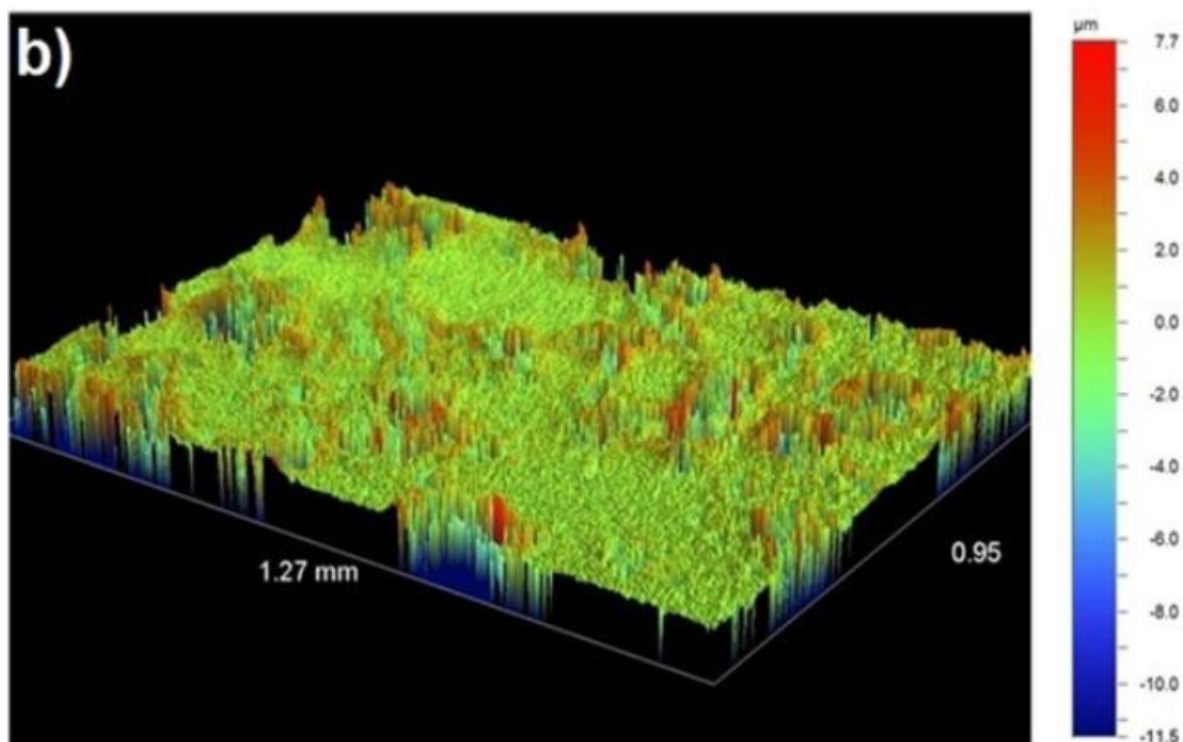


14 Сурет – А) $\text{Ni}_{0.60}\text{Cu}_{0.40}$ Б) $\text{Ni}_{0.50}\text{Cu}_{0.50}$ қоспаларын бөлме температурасында электрохимиялық өңдегеннен кейінгі нанокеуекті никельдің СЭМ кескіндері

$\text{Ni}_{0,60}\text{Cu}_{0,4}$ қоспасынан алынған кеуекті никельде нанокеуекті құрылым көрінеді (А.14 Сурет). $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ қоспасының морфологиясы $\text{Ni}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$ қоспасына қарағанда біртекті, ал мысты еріткен соң $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ қоспасында кеуектің сирек кездескенін байқалады (Б.14 Сурет). Әдеби шолу кезінде, осы әдіс арқылы кеуекті никельді алу кезінде ұқсас нәтижелер алынған [13]. Электрохимилық өндеуден кейін нанокеуекті никель үлгілерінде Cu болуы XRD нәтижелерімен сәйкес келеді (11 Сурет).

Үлгінің кеуек жазықтығының 3D бетінің кескіні (15 Сурет) көрсетілген. Мұндай беттің жазық еместігі кеуекті материалдың топографиясын көрсетеді, ал бұл топография кеуекті құрылымның моделін жасау кезінде негізгі мәнге ие.





15 Сурет – (а) $\text{Ni}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$ қоспасын ерітіп алынған кеуекті Ni жазық бетінің 3D кескіні (b) $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ 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

Бұл үш параметрді атомдық күштік микроскоп арқылы (АКМ) арнайы программа жүйесімен анықтай аламыз. Бұл зерттеуде, $\text{Ni}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$ өңделген қоспаның кедір бұдыр жерлерінің амплитудаларының параметрлері $S_a = 1,147$ мкм және $S_q = 1,611$ мкм болды. Ал, $\text{Ni}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ қоспасында бұл көрсеткіштер әлдеқайда аз болды, сәйкесінше $0,787$ мкм және $1,103$ мкм. Мұндай жағдай, S_a и S_q жоғары мәндегі құрылымның кеуекті жерлері деген сөз, ол өз кезегінде СЭМ суретімен дәлелденеді (14 Сурет).

ҚОРЫТЫНДЫ

Жүргізілген зерттеулердің нәтижелері Ni/Cu қорытпасынан мысты электрохимиялық селективті өңдеу әдісі никельдің кеуекті қаңқалы құрылымдарының пайда болуына әкеп соқтыратынын көрсетті. Ni/Cu қорытпасынан селективті электрохимиялық өңдеу әдістерімен алынған никельдің кеуекті қаңқалы құрылымының морфологиясы мен құрылымы зерттелді. Қорытпаның құрамындағы мыс құрамының ұлғаюы неғұрлым дамыған морфологиясы бар құрылымдардың пайда болуына және соның салдарынан жоғары меншікті беті бар құрылымдардың пайда болуына әкеп соқтыратыны анықталды. Диссертациялық 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 жұмыс нәтижелері, 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

ПАЙДАЛАНЫЛГАН 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 fabrication by electrochemical dissolution of wafers // Applied Physics 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. Пальгусев. 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;
- 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;

17 Zhang, Jintao, Ming Li, Chang (2012) Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems. *Chem Soc Rev* 41: 7016-7031.

18 Losic, Dusan, Santos, Abel (2010) *Electrochemically Engineering Nanoporous Materials*, Springer Series in Material Science 220: 1-337.

19 H. Jones, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 1043-1076.

20 C. Cao, H. G. Steinruck, B. Shyam, K. H. Stone, M. F. Toney, *Nano Lett.* 2016, 16, 7394.

21 G. Ferraresi, L. Czornomaz, C. Villevieille, P. Novak, M. El Kazzi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 29791.