

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.592.2:546.28

РАСЧЕТ ЭНТАЛЬПИИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СООТНОШЕНИЯ КРЕМНИЙ/ОКИСЛИТЕЛЬ В ОБЪЕМЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.В. ДОЛБИК, А.А. КОВАЛЕВСКИЙ, С.К. ЛАЗАРУК

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 22 апреля 2010*

Рассчитаны энтальпии реакций окисления кремния, что позволило сравнить эффективность выбранных окислителей. В ряде случаев выделяемая энергия превосходит аналогичные значения известных взрывчатых веществ. Получено аналитическое выражение соотношения кремний/окислитель в зависимости от пористости и степени заполнения пор окислителем

Ключевые слова: пористый кремний, окислитель, стехиометрическое отношение.

Введение

Разработка и внедрение новых энергетических материалов необходимы для успешного создания источников энергии следующего поколения вооружений и микросистем. Актуальными являются поиски миниатюрных наноструктурированных источников энергии, которые найдут применение в микросистемных устройствах. Область наноструктурированных источников энергии относительно нова, но уже несколько систем и процессов исследовано [1]. Одним из направлений поиска является изучение различных нанопористых структур, которые из-за уникальных физических и химических свойств находят все большее практическое применение в различных областях науки и техники. Обладая чрезвычайно развитой поверхностью, такие материалы являются не только прекрасными адсорбентами, но и радикально меняют свои физические свойства из-за эффектов квантового ограничения. Особенно важно, что наноструктурированные материалы могут хранить большее количество энергии, чем традиционные энергоносители, и быстрее освобождать ее, благодаря их огромной площади поверхности. Одним из таких материалов может выступать нанопористый Si, площадь внутренней поверхности которого может достигать $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [2].

Впервые бурная реакция окисления в пористом кремнии была обнаружена в 1992 г. [3]. При исследовании хемолюминесценции пористого кремния было замечено, что добавление концентрированной азотной кислоты к свежеприготовленному пористому кремнию вызывает вспышку света и громкий слышимый хлопок. Следующее сообщение о взрыве в пористом кремнии было опубликовано в 2001 г. Немецкие исследователи получили сильное взрывное взаимодействие гидрогенизированного пористого кремния с жидким кислородом при низких температурах [4]. Вскоре после этого группой американских ученых было показано, что данную реакцию можно инициировать механическим либо электрическим способом при комнатной температуре, используя в качестве окислителя нитрат гадолиния [5]. Это явление предлагалось использовать в атомно-эмиссионной спектроскопии. В 2004 г. немецкие ученые опубликовали новую статью, где также сообщалось о получении взрывной реакции пористого кремния, пропитанного твердотельным окислителем, при комнатной температуре. В качестве окислителей использовались нитраты, перхлораты и сера. Практическое применение реакции предлагалось для

изготовления устройства запуска автомобильных подушек безопасности за счет электрического инициирования взрыва пористого кремния, пропитанного твердотельным окислителем [6]. Условия для протекания процессов горения либо взрыва были определены в работах [7–8]. В 2006 г. в работе [9] исследован процесс взрыва в пористом кремнии *p*-типа, имеющем разные уровни легирования.

К тому же Si является основным и хорошо изученным материалом микроэлектронной технологии и его применение в качестве наноструктурированного источника энергии сразу приведет к появлению массы новых приложений, так как использование кремния в этой области предоставит возможность быстрого интегрирования энергетического материала с микросистемами. Сам пористый кремний, пропитанный окислителем, уже является полностью готовой системой, не требующей дополнительной сборки.

Целью данной работы явился теоретический расчет энтальпии (теплого эффекта) реакций окисления пористого кремния окислителями и определение оптимального стехиометрического состава пористого кремния и окислителя.

Методика расчета

Конечный итог реакций выражают обычно уравнением, связывающим химическую формулу исходного вещества или его состав (в случае смеси) с составом конечных продуктов реакции. Понятно, что такое уравнение не может дать представления о сложном комплексе элементарных процессов, протекающих параллельно и последовательно, но дает лишь их конечный результат. Тем не менее знание уравнения химического превращения дает возможность рассчитать теплоту и объем газообразных продуктов, а следовательно, и температуру, давление и другие его параметры. Величина теплового эффекта (а также объема образовавшихся газов) позволяет оценить возможную работоспособность взрывчатого вещества. Механическую работу взрыва производят расширяющиеся газообразные продукты взрывного превращения, нагретые до высокой температуры за счет теплоты, выделившейся при этом превращении. Знание теплоты взрыва с учетом плотности взрывчатого вещества и скорости детонации позволяет в конечном итоге судить также о разрушающем действии взрыва на среду в непосредственной близости от заряда (так называемое бризантное действие).

При расчёте теплового эффекта ΔH использовали правило Гесса, согласно которому суммарный тепловой эффект химической реакции зависит только от начальных реагирующих веществ и конечных продуктов и не зависит от промежуточных стадий процесса [10]. В основу расчёта положено уравнение:

$$\Delta H = \sum \Delta H_2 - \sum \Delta H_1,$$

где ΔH_2 — тепловые эффекты конечных продуктов реакции сгорания; ΔH_1 — тепловые эффекты начальных продуктов реакции сгорания.

Полученная величина представляет собой тепловой эффект реакции при постоянном давлении, т.е. при таком объеме газообразных продуктов взрыва, который они занимают при стандартных условиях.

Результаты и обсуждение

Многие взрывчатые вещества представляют собой однородные химические соединения, хотя гораздо чаще используются различные композиции, состоящие из смеси окислителя и восстановителя. К подобным системам относятся черный порох, аммиачно-селитренные взрывчатые вещества, оксилиты и т.д. Для протекания процессов горения и взрыва в пористом кремнии его поры необходимо заполнить окислителем, т.е. такая система также представляет собой смесь двух веществ — пористого кремния и окислителя.

Расчитанные тепловые эффекты реакций окисления кремния различными окислителями представлены в табл. 1. Для более точных расчетов учитывалось, что некоторые окислители содержат в своем составе кристаллическую воду и, следовательно, соответствующие уравнения реакций были скорректированы. Теоретическое сравнение эффективности окислителей производилось по значению теплоты реакции на единицу массы смеси. Из табл. 1 очевидно, что экзотер-

мические реакции кремния с перхлоратами, превосходят аналогичные реакции с нитратами по тепловыделению на грамм смеси. Теплота, выделяемая в смесях с перхлоратами в среднем на 50% больше, чем для смесей с нитратами. Еще меньшей теплотой сгорания обладают реакции с серой и NaSO_4 . Эффективность окислителя также определяется по количеству кислорода на единицу массы, причем только того кислорода, который окислитель может отдать. По этому критерию также предпочтительны перхлораты, которые отдают весь кислород, а нитраты только часть. Например, в случае KNO_3 кислород в составе K_2O бесполезен.

Таблица 1. Реакции окисления кремния

Уравнения реакций		Тепловой эффект ΔH , кДж	Теплота горения состава, кДж/г смеси
$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow$	SiO_2	-911	-15,2
$6\text{Si} + \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$6\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2$	-4385	-9,2
$5 \text{Si} + 2 \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$5 \text{SiO}_2 + 2 \text{NaCl} + 2\text{H}_2$	-4041	-9,6
$2 \text{Si} + \text{KClO}_4 \rightarrow$	$2\text{SiO}_2 + \text{KCl}$	-1825	-9,4
$5\text{Si} + 4\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow$	$5 \text{SiO}_2 + 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$	-5453	-8,9
$5\text{Si} + 4\text{NaNO}_3 \rightarrow$	$5 \text{SiO}_2 + 2 \text{N}_2 + 2 \text{Na}_2\text{O}$	-3519	-7,3
$5\text{Si} + 4\text{KNO}_3 \rightarrow$	$5 \text{SiO}_2 + 2 \text{N}_2 + 2 \text{K}_2\text{O}$	-3305	-6,1
$15 \text{Si} + 4 \text{Er}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow$	$15 \text{SiO}_2 + 6 \text{N}_2 + 2\text{Er}_2\text{O}_3$	-12153	-6,4
$4\text{Si} + \text{S}_8 \rightarrow$	4SiS_2	-848	-2,3
$27 \text{Si} + 4 \text{NaSO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$	$27 \text{SiO}_2 + 2 \text{SiS}_2 + 2 \text{Na}_2\text{O} + 40 \text{H}_2$	-8545	-4,2
$\text{Si} + (\text{C}_2\text{F}_4)_n \rightarrow$	$2\text{C} + \text{SiF}_4$	-798	-6,2

Немецкие исследователи оценили энергетический выход в 12 кДж/г [4], а при достижении полного окисления Si нанокристаллов общий энергетический выход может быть значительно выше — 28 кДж/г, однако такая энергия взрыва достигается при заполнении пор жидким кислородом при низких температурах, что практически не приемлемо. В работе [6] был экспериментально измерен энергетический выход реакции окисления пористого кремния перхлоратом кальция при соотношении кремния и кислорода близкого к стехиометрическому — 7,3 кДж/г. Скорость распространения ударной волны составила 6667 м/с.

Приведенные расчеты и экспериментальные данные показывают, что энтальпия реакции может быть не только больше, чем аналогичное значение для дымного пороха (смесь нитрата калия, серы и древесного угля в пропорциях 74, 10,4, 15,6) — до 2,9 кДж/г, но и превосходить значения известных взрывчатых бризантных веществ (табл. 2). Следовательно, пористый кремний, пропитанный окислителем, действительно, может являться миниатюрным источником энергии и применяться в изготовлении различных МЭМС.

Таблица 2. Характеристики взрывчатых веществ

Вещество	Плотность, г/см ³	Скорость, м/с	Теплота, кДж/г
Гексоген	1,7	8350	5,4
Тротил(ТНТ)	1,6	7000	4,2
Тэн	1,6	8300	5,8
Октоген	1,84	9100	5,7
Тэтрил	1,63	7100	4,6
Пористый кремний +Ca(ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O	1,0	6667	7,3

При взрыве, как правило, работа производится в нескольких формах. Среди них есть полезные формы — те, из-за которых собственно и производят взрыв, и формы бесполезные, представляющие собой по существу потери; при изменении условий взрыва доля определенной формы работы может существенно меняться. Однако полная работа обычно или не изменяется, или изменяется незначительно; частные же формы работы могут изменяться весьма существенно.

Работа взрыва совершается за счет тепловой энергии, выделяющейся при взрыве; именно поэтому общая энергия взрыва

$$Q=qC,$$

где q — удельная теплота взрыва; C — вес заряда, является важнейшим параметром взрывчатой системы. Если объем заряда v ограничен (например, оболочкой), то вес заряда $C = \rho v$, откуда $Q = q \rho v$. При фиксированном объеме заряда теплота взрыва пропорциональна удельной теплоте и плотности взрывчатого вещества.

В случае же двухкомпонентной смеси для оценки эффективности реакции следует исходить из стехиометрического соотношения горючего и окислителя. Для полного завершения химической реакции реагирующие вещества следует смешивать в соответствии со стехиометрическими коэффициентами реакции. В этом случае ни одно из веществ не находится в избытке или недостатке, и вещества полностью прореагируют с образованием продуктов реакции, достигая максимального энергетического выхода на единицу массы смеси. Иначе часть вещества, находящегося в избытке, останется непрореагировавшей, а его прореагировавшая часть и количество образовавшихся продуктов реакции будут определяться количеством вещества, находящегося в недостатке.

Рассмотрим несколько уравнений реакций из табл. 1. Из реакции с участием перхлората натрия следует, что для достижения стехиометрического соотношения веществ R_{st} на 2 моль $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ требуется 5 моль кремния:

$$R_{st} = v(\text{Si}) / v(\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2,5.$$

Аналогично, для реакции с серой: на 1 моль серы требуется 4 моль кремния:

$$R_{st} = v(\text{Si}) / v(\text{S}) = 4.$$

А на 4 моль KNO_3 необходимо 5 моль кремния:

$$R_{st} = v(\text{Si}) / v(\text{KNO}_3) = 1,25.$$

Учитывая, что пористость образца легко варьируется изменением условий анодирования, а степень заполнения пор может быть подстроена посредством количества процедур пропитки и концентрации самого раствора окислителя, практический интерес представляет выяснение соотношения кремний/окислитель в зависимости от этих параметров и его сравнение с R_{st} .

Введем следующие обозначения: V — объем пористого кремния; m — масса вещества; P — пористость; k — коэффициент заполнения пор окислителем; M — молярная масса вещества; ρ — его плотность. Тогда соотношение кремния и окислителя (R) в пористом кремнии преобразуется в следующую формулу:

$$R = V_{\text{Si}} / V_{\text{OK}} = (m_{\text{Si}} / m_{\text{OK}}) (M_{\text{OK}} / M_{\text{Si}}) = (\rho_{\text{Si}} / \rho_{\text{OK}}) (M_{\text{OK}} / M_{\text{Si}}) (1/P - 1) / k. \quad (1)$$

Соотношение реагентов $R > R_{st}$ соответствует ситуации с нехваткой окислителя и избытком кремния. В этом случае эффективность (энтальпия) реакции окисления при одинаковой пористости и объеме образцов, но разной степени заполнения пор будет увеличиваться при увеличении коэффициента заполнения пор, так как в этом случае количество окислителя, который в недостатке, увеличивается. Энергетический выход реакции окисления при одинаковом коэффициенте заполнения пор также будет увеличиваться с возрастанием пористости: объем пор увеличивается, и, следовательно, пористый кремний будет содержать больший объем окислителя.

Соотношение реагентов $R < R_{st}$ соответствует ситуации с избытком окислителя и нехваткой кремния. В этом случае эффективность (энтальпия) реакции окисления при одинаковом коэффициенте заполнения пор можно увеличить за счет уменьшения пористости, так как количество кремния, который теперь в недостатке, увеличивается.

Если же $R = R_{st}$, то достигается максимальный энергетический выход реакции окисления для заданного объема, и вещества полностью расходуются в ходе реакции.

На рис. 1–3 представлено рассчитанное по формуле (1) соотношение количества кремния к трем выбранным окислителям — $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , S — в зависимости от пористости и степени заполнения пор. Горизонтальная линия на всех графиках представляет стехиометрическое соотношение кремний/окислитель R_{st} выбранной реакции. Очевидно, что при заданной пористости и степени заполнения пор соотношение реагентов выше этой линии показывает ситу-

ацию с нехваткой окислителя и избытком кремния, ниже этой линии—наоборот, окислитель находится в избытке, а кремний в недостатке.

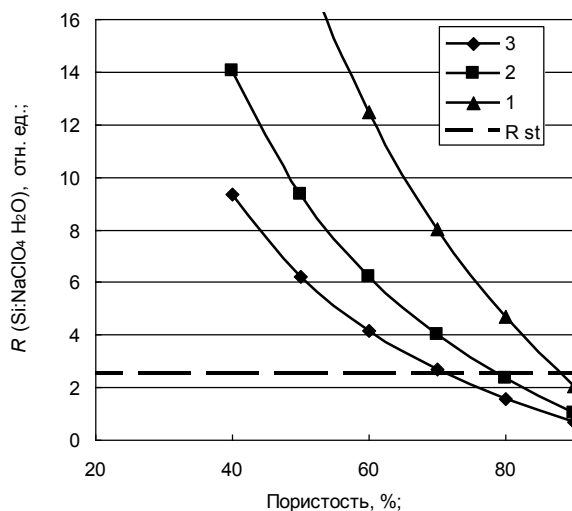


Рис. 1. Зависимость соотношения $\text{Si}/\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от степени заполнения пор и пористости образца: 1 — степень заполнения пор 0,25; 2 — степень заполнения пор 0,5; 3 — степень заполнения пор 0,75

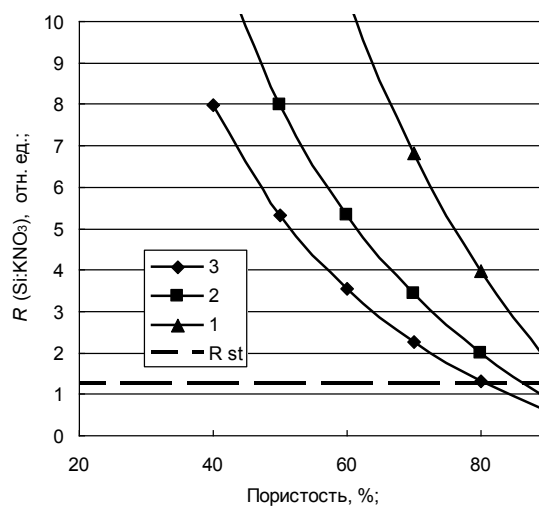


Рис. 2. Зависимость соотношения Si/KNO_3 от степени заполнения пор и пористости образца: 1 — степень заполнения пор 0,25; 2 — степень заполнения пор 0,5; 3 — степень заполнения пор 0,75

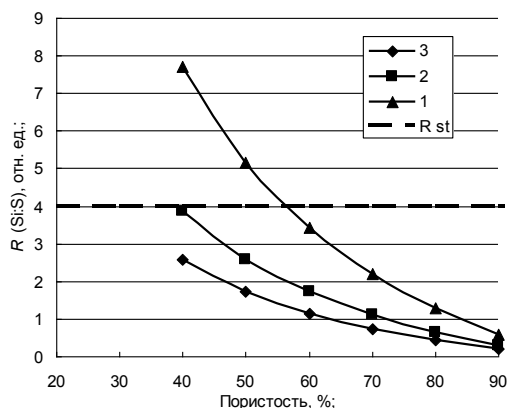


Рис. 3. Зависимость соотношения Si/S от степени заполнения пор и пористости образца: 1 — степень заполнения пор 0,25; 2 — степень заполнения пор 0,5; 3 — степень заполнения пор 0,75

Как видно из рисунков, для $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и KNO_3 наблюдается нехватка окислителя вплоть до высоких значений пористости — 70 и 85% соответственно. Более высокие значения пористости приводят к утере механической прочности кремниевого скелета и невозможности формирования больших толщин и поэтому не рассматриваются. Следовательно, для увеличения теплового эффекта реакции при пористости менее 70% в случае $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и менее 85% в случае KNO_3 необходимо либо увеличивать количество окислителя в порах, либо формировать более пористый материал при одинаковой степени заполнения пор. Для уменьшения теплового эффекта реакции надо произвести обратные действия — уменьшать пористость и степень заполнения пор. В случае серы ситуация противоположная — менее пористый объем теоретически будет иметь больший энергетический выход при одинаковом коэффициенте заполнения пор.

Таким образом, знание уравнения реакции и использование формулы (1) позволяет рассчитать соотношение кремний/окислитель и варьировать тепловой эффект реакции окисления, изменяя пористость и степень заполнения пор.

Следует иметь в виду, что приведенные оценочные расчеты позволяют судить о результатах процесса независимо от его механизма. Однако в данном случае при проведении экспериментальных исследований следует учесть такие параметры пористого кремния, как структура пор, их размеры, удельная площадь внутренней поверхности, смачиваемость, гидрофильность, а также свойства самого окислителя — его гигроскопичность и реальную степень заполнения внутрипорового пространства. Все эти параметры непосредственно влияют на возникновение и протекание экзотермической реакции окисления в пористом кремнии.

Заключение

Рассчитаны энтальпии реакций окисления кремния, что позволило сравнить теоретическую эффективность различных окислителей по выделению энергии на единицу массы. В ряде случаев выделяемая энергия превосходит аналогичные значения известных взрывчатых веществ, что подтверждает необходимость дальнейших экспериментальных исследований процессов взрыва и горения в слоях пористого кремния. Получено аналитическое выражение соотношения кремний/окислитель в зависимости от пористости и степени заполнения пор. Показано, как, изменяя приведенные выше параметры, варьировать тепловой эффект реакции окисления пористого кремния.

CALCULATION OF ENTHALPY OF OXIDATION REACTIONS AND STOECHIOMETRIC RATIO SILICON/OXIDIZER IN POROUS SILICON

A.V. DOLBIK, A.A. KOVALEVSKII, S.K. LAZAROUK

Abstract

Enthalpy of oxidation reactions of silicon are calculated that has allowed to compare efficiency of the chosen oxidizers. In some cases allocated energy surpasses similar values of known explosives. Analytical expression of a ratio silicon/oxidizer depending on porosity and degree of pore filling by an oxidizer is received.

Литература

1. Rossi C., Zhang K., Esteve D. et al. // J. of Microelectromechanical Systems. 2007. Vol. 16. P. 919.
2. Canham L.T. Properties of Porous Silicon. London, INSPEC, 1997.
3. McCord P., Yau S-L., Bard A.J. // Science. 1992. Vol. 257. P. 68.
4. Kovalev D., Timoshenko V.Y., Künzner N. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. P. 68301/1.
5. Mikulec F.V., Kirtland J.D., Sailor M.J. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. P. 38.
6. Clement D., Diener J., Gross E. et al. // Phys. Status Solidi A. 2005. Vol. 202. P. 1357.
7. Лазарук С.К., Долбик А.В., Жагиро П.В. и др. // ФТП, 2005. Т. 39. С. 917–919.
8. Лазарук С.К., Долбик А.В., Жагиро П.В. и др. // ФТП, 2007. Т. 41. С. 1130–919.
9. M. du Plessis. // Sens. Actuators A: Phys. 2007. Vol. 135/2. P. 666.
10. Куреев В.А. Методы термодинамических расчетов, М., 1976.