

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

УДК 621.384.637

Кондратёнок
Павел Алексеевич

Технология формирования кремнийсодержащих микро-и наночастиц для
получения водорода

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра технических наук
по специальности 1-41 80 03 нанотехнологии и наноматериалы
(в электронике)

Научный руководитель
Котов Дмитрий Анатольевич
кандидат технических наук
доцент кафедры микро- и
наноэлектроники

Минск 2015

ВВЕДЕНИЕ

Постоянные поиски новых путей синтеза водорода и его использования в качестве альтернативного топлива в различных сферах производства является определяющей тенденцией в развитии новых подходов при разработке технологии синтеза материалов способных разлагать воду на водород и кислород. Использование энергии света для проведения полезных химических процессов приобретает все большую актуальность в связи с уменьшением запасов, не возобновляемых источников энергии и природного химического сырья. Фотокаталитические процессы выступают как наиболее перспективный путь такого использования света.

Наиболее распространенным фоточувствительным материалом является полупроводниковый диоксид титана (TiO_2). Однако его работоспособность как фотокатализатора ограничивается ультрафиолетовой областью солнечного спектра. Так как ультрафиолетовая область (300 – 400 нм) составляет лишь 4 %, а видимая область спектра (400 – 700 нм) ~ 43 % и инфракрасная (760 – 2500 нм) ~ 53 % его использование не целесообразно.

К настоящему времени продемонстрирована возможность проведения процессов разложения воды под действием солнечного излучения при комнатной температуре с использованием дититанида титана. Область гетерогенного катализа разложения воды на водород и кислород на дититаниде титана начинает только развиваться. Растущие требования к зеленым технологиям синтеза водорода, а вместе с ним высокоэнергетического топлива для двигателей внутреннего сгорания вызвали большой интерес к разработке данного процесса разложения воды. Однако на пути к практическому применению фотокаталитического разложения воды необходимо решить ряд проблем связанных с созданием фотокатализатора. Экспериментально не удается достичь предсказуемых теорией скоростей разложения воды. Это связано в первую очередь с несовершенством структуры полупроводникового дититанида титана.

Для этих целей, требуется поиск новых методов создания микро- и наноразмерных частиц дититанида титана. В буквальном смысле слова, требуется исследование процесса механического или другого способа получения порошков TiSi_2 и установление фундаментальных закономерностей процессов разложения воды на твердом растворе дититанида титана, что ставит целью настоящая работа.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы магистерской диссертации. Актуальность работы определяется необходимостью разработки новых фотокатализаторов и физико-химического анализа эффективности фотокаталитических реакций, сопровождающихся выделением водорода как альтернативного вида топлива. Наиболее распространенным фоточувствительным материалом является полупроводниковый диоксид титана (TiO_2). Однако его работоспособность как фотокатализатора ограничивается ультрафиолетовой областью солнечного спектра. Так как ультрафиолетовая область (300 – 400 нм) составляет лишь 4 %, а видимая область спектра (400 – 700 нм) ~ 43 % и инфракрасная (760 – 2500 нм) ~ 53 % его использование не целесообразно.

Цель и задачи исследования

Цель работы - изучение процессов получения кремнийсодержащих наночастиц методами механического дробления, ионно-плазменного и импульсно-плазменного осаждения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ современного состояния исследований получения субмикронных и наночастиц.
2. Постановка и изучение методики получения нанопорошков методом механического дробления.
3. Постановка и изучение методик получения наночастиц из ионно-плазменного и импульсно-плазменного разрядов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является процесс получения наноразмерных кремнийсодержащих порошков. Предметом исследования являются параметры технологических процессов для формирования наноразмерных кремнийсодержащих порошков.

Связь работы с приоритетными направлениями научных исследований и запросами реального сектора экономики

Работа выполнялась в рамках ГБЦ №14-3002 «Создание технологических основ самоорганизации структуры катализаторов на поверхности дисилицида титана в процессе разложения воды» задание 2.1.5 ГПНИ «Энергобезопасность, энергоэффективность и энергосбережение, атомная энергетика», 2013 – 2015 годы, подпрограммы 2 «Энергоэффективность», утвержденной Постановлением Президиума НАН Беларуси 15.01.2014, протокол №4, на кафедре микро- и нанoeлектроники и соответствует п.1.4. – теплофизика, физика и техника горения, гидро- и газодинамика, тепло- и массоперенос в сложных системах, средах и веществах- перечня приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2011-2015 гг., утвержденного постановлением Совета Министров Республики Беларусь 19 апреля 2010 г. №585.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту. На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Отработка режимов для формирования наночастиц в шаровой мельнице.
2. Методика получения наночастиц в плазме атмосферного диэлектрического барьерного разряда.
3. Методика формирования наночастиц из кластерного источника при пониженном давлении.

Личный вклад соискателя

Все основные результаты и выводы получены соискателем самостоятельно. Аналитическое исследование современных методов получения микро- и наночастиц проводилось соискателем лично. Во время работы над диссертацией соискателем были исследованы зависимости скорости осаждения и размера частиц фотокатализатора от параметров технологического процесса. Разработка технологии получения субмикронных и наночастиц методами ионно-лучевого и ионно-плазменного осаждения проводилась совместно с научным руководителем кандидатом технических наук Котовым Д.А.

Апробация результатов диссертации. Основные теоретические результаты и законченные этапы диссертационной работы, а также результаты прикладных исследований и разработок были доложены на 51-й научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов БГУИР, 2015.

Публикации. Основные положения работы и результаты диссертации изложены в 3 опубликованных работах, представленных в материалах международных научно-практических и научно-технических конференций (см. список опубликованных работ).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения и списка использованных источников, включающего 50 наименований. Общий объем диссертации составляет 51 страниц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы поиска фотокатализаторов для разложения воды под действием света, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **первой главе** приводится аналитическое исследование современных методов получения микро- и наночастиц. В ходе дальнейших исследований установлено, что наиболее перспективными методами получения наночастиц дигидрида титана являются методы механического дробления, ионно-плазменного и импульсно-плазменного осаждения, также разработана технология получения наночастиц этими методами.

Во **второй главе** рассмотрены основы физических процессов функционирования и конструктивные особенности различных устройств для получения кремнийсодержащих наночастиц.

Формирование дисилицида титана осуществлялось в результате механического смешивания наноразмерных порошков кремния и титана в соотношении 100:(1–10) по массе в шаровой мельнице РМ-100 при ускорении 400 м/с^2 при использовании стальных барабанов и алундовых шаров диаметром 5 мм.

Экспериментальная разрядная система импульсно-плазменным метода в плазме атмосферного диэлектрического барьерного разряда имела коаксиальную конфигурацию. Электрод под высоким потенциалом, выполненный в виде трубки, располагался в кварцевом изоляторе, снаружи которого закреплен второй электрод. Питание осуществлялось переменным током с частотой 32 кГц с напряжением порядка 10 кВ. В зону разряда подавалась рабочая смесь из тетрахлорида титана и моносилана, в качестве газа носителя выступал аргон.

Для получения наночастиц ионно-плазменным методом использовалась магнетронная распылительная система с диаметром мишени 50 мм из кремния и титана. Экспериментальный комплекс был разработан на основе установки ВУ-16. Камеры конденсации оснащена дополнительным контуром охлаждения. Предварительное давление в камере осаждения составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Распыление проводилось в камере конденсации в среде аргона при давлениях в диапазоне 50 - 200 Па.

В **третьей главе** приведены результаты экспериментов по формированию нанопорошков дисилицида титана.

Установлено, что оптимальным соотношением массы титана к массе кремния, при методе получения механическим дроблением, является 0,86:1. Перемешивание осуществлялось до 12-16 часов. Данный метод предполагает измельчение исходных порошков до размера ≤ 70 нм, т.е. до потери кристалличности.

При импульсно-плазменном методе в общем случае размер частиц и производительность метода определяются мощностью разряда, соотношением подаваемых реагентов и геометрическими параметрами разрядной системы. Диапазон варьирования средними размерами наночастиц ограничен значениями от 40 до 76 нм.

Установлено, что, при ионно-плазменном методе получения наночастиц, увеличение размера частиц происходит с возрастанием длины агрегации A . Также на размер частиц оказывает влияние поток подаваемого аргона, и соответственно, рабочее давление в камере конденсации. Исходя из результатов можно говорить о формировании наночастиц дисилицида титана в диапазоне от 10 нм до 40 нм.

В четвёртой главе приводятся рекомендации по применению наноразмерного порошка дисилицида титана. Изложены свойства этого порошка и механизмы разложения воды на водород и кислород под действием солнечного света.

В выводах кратко изложены основные результаты магистерской диссертации, приведены результаты экспериментов по получению наноразмерного порошка дисилицида титана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения аналитических исследований были определены основные методы получения кремнийсодержащих микро- и наночастиц.

Разработана методика получения субмикронных и наночастиц методами механического дробления, ионно-плазменного и импульсно-плазменного осаждения.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что формирование наноструктурированного дисилицида титана может осуществляться в результате механического смешивания («холодного» сплавления) наноразмерных порошков кремния и титана в соотношении 100:(1–10) по массе в планетарной шаровой мельнице РМ-100 в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с^2 при использовании стальных барабанов и алундовых шаров диаметром 5 мм.

Установлено, что оптимальным соотношением массы титана к массе кремния является 0,86:1. Перемешивание осуществлялось до 12–16 часов.

Частицы, полученные импульсно-плазменным и ионно-плазменными методами пригодны к использованию в качестве катализатора для получения водорода, потому что основная их часть имеет размер 70 нм и менее.

В общем случае размер частиц и производительность импульсно-плазменного метода определяются мощностью разряда, соотношением подаваемых реагентов и геометрическими параметрами разрядной системы. Диапазон варьирования средними размерами наночастиц ограничен значениями от 40 до 76 нм. Импульсно-плазменный метод представляется перспективным для формирования наночастиц дисилицида титана, однако требуются дополнительные исследования стехиометрии получаемых частиц и эффективности катализа на них.

Исходя из результатов представленных исследований можно говорить о применимости ионно-плазменного метода с применением магнетронной распылительной системы для формирования наночастиц дисилицида титана в диапазоне от 10 нм до 40 нм. Тем не менее, также будет полезна отработка режимов с целью повышения однородности частиц по размеру и эффективности катализа на них.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. П. А. Кондратёнок, А. А. Ясюнас, Д. А. Котов, О. М. Комар Осаждение диэлектрических пленок на поверхность с развитым рельефом / IX Международная научно-техническая конференция «Вакуумная техника, материалы и технология». Москва: КВЦ «Сокольники», 2014.

2. П. А. Кондратёнок, А. А. Ясюнас Осаждение диэлектрических пленок на поверхность с развитым рельефом / XXII Республиканская научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов “Физика конденсированного состояния”. Гродно: 2014.

3. П. А. Кондратёнок, О. М. Комар Технология формирования кремнийсодержащих микро-и наночастиц для получения водорода / 51-я научная конференция студентов, аспирантов, магистрантов, Минск: БГУИР, 2015.

Библиотека БГУИР