

УДК 536.4 : 539.3

Объемная плотность энергии деформации в системе мезопористый кремний – сорбированная вода в интервале температур 233–273 К*

В.В. Бардушкин, А.А. Кочетыгов, Ю.И. Шиляева,
О.В. Воловликова, А.А. Дронов

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва, 124498, Россия
e-mail: bardushkin@mail.ru, aakcht@gmail.com, shyلياeva@gmail.com,
5ilova87@gmail.com, mfh.miet@gmail.com

DOI: 10.34759/tpt-2020-12-5-225-232

Поступила в редакцию 14.05.2020

После доработки 23.05.2020

Принята к публикации 23.05.2020

Рассматриваются мезопористые структуры на основе кремния с адсорбированной водой. Построена математическая модель прогнозирования значений объемной плотности энергии деформации в интервале температур 233–273 К, возникающей при плавлении замерзшей в мезопорах воды и обусловленной отличиями термических коэффициентов линейного расширения элементов неоднородности исследуемых материалов. Модель опирается на обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей и понятие оператора концентрации напряжений (тензора четвертого ранга), связывающего средние по материалу напряжения с их локальными значениями в пределах отдельного элемента неоднородности. Проведены численные модельные расчеты и исследованы зависимости значений указанной энергетической характеристики от объемного содержания воды в матрице пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, вода, лед, матричный композит, термоупругие характеристики, тензор концентрации напряжений, объемная плотность энергии деформации, моделирование.

Введение

Изучение жидкостей в условиях пространственного ограничения (конфайнмента) активно ведется с середины прошлого века. Прежде всего, это экспериментальные исследования содержания переохлажденной воды в различных системах: горных породах [1], конструкционных материалах [2] и биологических объектах [3]. В последние годы изучение жидкостей в условиях конфайнмента приобрело новую значимость ввиду стремительного развития нанотехнологий. Обширный класс систем, в которых обнаруживаются эффекты пространственного

ограничения – это мезопористые материалы. Среди них особый интерес представляют такие структуры как мезопористый кремний, анодные оксиды титана, алюминия, ванадия и др., основным преимуществом которых является прецизионный контроль геометрических параметров и, как следствие, зависимых от них свойств. Поэтому они могут служить подходящими модельными системами для изучения свойств веществ в условиях пространственного ограничения. Кроме того, данные материалы также представляют и практический интерес в связи с разработкой электрохимических систем для металл-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов нового поколения [4–7]. В частности, возможные эффекты конфайнмента в таких системах способны влиять на работоспособ-

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70180 «Стабильность».

ность устройств при пониженных температурах [8]. В большей степени это связано с низкотемпературным фазовым поведением жидких электролитов, контактирующих с мезопористым материалом электрода, в том числе с понижением температуры плавления/замерзания жидкостей в порах (по сравнению с жидкостями в объемном состоянии) [9].

Известно, что эффекты пространственного ограничения обусловлены развитой межфазной поверхностью, при этом определенный вклад в изменение температуры плавления частиц вещества, локализованного в мезопорах другого материала, вносит такая физико-механическая характеристика как объемная плотность энергии деформации [10–13]. Эта характеристика, в свою очередь, является следствием возникающих при изменении температуры механических напряжений. Численное моделирование объемной плотности энергии деформации позволяет прогнозировать поведение композитных материалов в различных условиях (особенно экстремальных) с учетом их структуры, состава и концентрации элементов неоднородности, что также важно при моделировании процессов плавления и замерзания жидкостей в мезопористых матрицах. Для определения вклада объемной плотности энергии деформации в изменение температуры фазового перехода твердое тело–жидкость в мезопористой матрице в работе предложена теоретическая модель расчета ее значений в структурах на основе пористого кремния с адсорбированной водой в интервале температур 233–273 К.

Построение модели и проведение численных расчетов

Рассматриваемый в работе материал – мезопористый кремний – представляет собой мембрану толщиной ~80 мкм со сквозными порами, форма которых близка к цилиндрической, однако при этом они могут изгибаться и ветвиться (рис. 1). Пористость мембран (объем пор, отнесенный к объему образца) составляет ~45 %, диаметр пор – 18 ± 5 нм, расстояние между порами – 46 ± 5 нм (по данным сорбционного анализа и растровой электронной микроскопии). Образцы характеризуются губчатой структурой, сквозные поры которой содержат сорбированную воду.

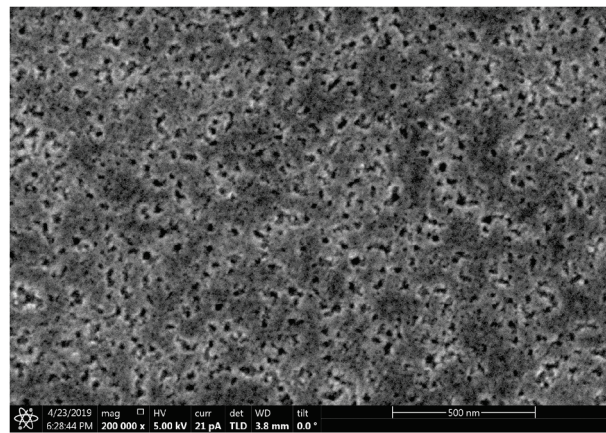


Рис. 1. Микрофотография поверхности мезопористого кремния

В условиях пространственного ограничения температура плавления T_m включений льда (образующихся при замерзании сорбированной в порах кремниевой мембраны деионизированной воды) может быть описана уравнением, аналогичным соотношению, предложенному в работе [14]:

$$\frac{T_m - T_{m,\infty}}{T_{m,\infty}} = \frac{1}{\Delta H_{m,\infty}} \left(\Delta E + \frac{2(\sigma_L - \sigma_S)}{R} \right), \quad (1)$$

где $T_{m,\infty}$ – температура плавления льда в объемном состоянии, К; $\Delta H_{m,\infty}$ – теплота плавления единицы объема льда, Дж/м³; σ_L , σ_S – поверхностные энергии жидкой и твердой частицы деионизированной воды соответственно, Дж/м²; R – радиус поры, м; ΔE – усредненное значение объемной плотности энергии деформации, Дж/м³.

Значительный интерес в формуле (1) представляет средняя плотность энергии деформации ΔE , возникающая в низкоразмерных композитных системах при градиенте температур вследствие внутренних механических напряжений, обусловленных отличием значений термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) включений и матрицы. На величину ΔE влияет также состав, структура и объемное содержание элементов неоднородности материала [10–13].

Для корректного определения ΔE требуется введение понятия тензора (оператора) концентрации напряжений $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$ (\mathbf{r} – радиус-вектор случайной точки среды). Этот оператор является тензором четвертого ранга [15], он связывает локальные значения тензора напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ со средними по материалу напряжениями $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$, $i, j, k, l = 1, 2, 3$:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^{\sigma}(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2)$$

Угловые скобки в (2) и далее по тексту определяют процедуру статистического усреднения (по объему или по ориентациям кристаллографических осей кристаллитов) [15, 16]. При этом для многокомпонентных неоднородных структур операция усреднения по объему для некоторой случайной величины $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ сводится к суммированию

$$\langle \mathbf{b}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_s v_s \langle \mathbf{b}_s(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3)$$

где v_s – объемная концентрация компонента s -го типа, а $\mathbf{b}_s(\mathbf{r})$ – соответствующая указанному компоненту случайная величина; $\sum_s v_s = 1$ [15, 16].

Для определения $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ необходимо решать уравнения равновесия упругой неоднородной среды. Однако в общем случае получить соотношение для численных расчетов оператора концентрации напряжений не удастся. Поэтому для вычисления $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ используются различные приближения. Одним из таких приближений, учитывающих взаимодействия включений, является обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [16]. В его рамках используется только сингулярная составляющая тензора Грина уравнений равновесия, зависящая лишь от дельта-функции Дирака, а также вводится однородное тело сравнения, материальные константы которого входят в окончательные выражения для вычисления $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$. Физический смысл обобщенного сингулярного приближения заключается в предположении однородности полей напряжений и деформаций в пределах элемента неоднородности. В этом случае выражение для $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ имеет следующий вид (индексы опущены) [15]:

$$\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r})(\mathbf{I} - \mathbf{g}(\mathbf{r})\mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \times \langle \mathbf{c}(\mathbf{r})(\mathbf{I} - \mathbf{g}(\mathbf{r})\mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (4)$$

где \mathbf{I} – единичный тензор четвертого ранга; $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ – тензор модулей упругости, двойным штрихом определяется разность между величинами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого далее обозначаются верхним индексом «с»:

$$\mathbf{c}''(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r}) - \mathbf{c}^c;$$

$\mathbf{g}(\mathbf{r})$ – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений

равновесия, являющийся тензором четвертого ранга. Для вычисления компонент тензора $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ необходимо вначале осуществить расчеты компонент a_{ijkl} тензора четвертого ранга \mathbf{A} , а затем в a_{ijkl} по двум парам индексов (i, j и k, l) провести операцию симметризации [16]. Компоненты a_{ijkl} тензора \mathbf{A} вычисляются с помощью следующего соотношения:

$$a_{ijkl} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega, \quad (5)$$

где $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ – элемент телесного угла в сферической системе координат; t_{il}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице \mathbf{T} с элементами $t_{il} = c_{ijkl}^c n_k n_j$; n_k и n_j ($k, j = 1, 2, 3$) – компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с главными полуосями l_1, l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями

$$n_1 = \frac{1}{l_1} \sin\theta \cos\varphi, \quad n_2 = \frac{1}{l_2} \sin\theta \sin\varphi, \quad n_3 = \frac{1}{l_3} \cos\theta.$$

Из соотношений (4) и (5) видно, что оператор $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ зависит только от материальных параметров среды и структуры неоднородного материала.

Поскольку понижение температуры образцов до 233 К приводило к замерзанию несвязанной воды в порах кремния, далее в работе рассматривались двухкомпонентные композиты вида пористый кремний–лед (в окрестности температуры плавления льда, которая согласно экспериментальным данным дифференциальной сканирующей калориметрии составляла величину порядка 255 К) [17]. В качестве условия, приводящего к изменению напряженного состояния композита указанного вида, в работе рассматривался фактор температурного расширения включений льда и матрицы кремния. В этом случае локальные значения напряжений имеют вид [18, 19]:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = c_{ijkl}(\mathbf{r}) \alpha_{kl}(\mathbf{r}) \Delta T,$$

где $\alpha_{kl}(\mathbf{r})$ – компоненты тензора температурного расширения; ΔT – изменение температуры. Для рассматриваемой в работе неоднородной структуры

$$\alpha_{kl}(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r}) \delta_{kl},$$

где $\alpha(\mathbf{r})$ – ТКЛР, при этом $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ для включений льда, $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_{\text{Si}}$ для матрицы кремния; δ_{kl} – символ Кронекера.

Тогда для отдельного элемента неоднородности s -го типа вклад его локального напряженного состояния в среднее напряженное состояние композита составляет [18]

$$\langle \sigma_s \rangle = (\mathbf{K}_s^\sigma)^{-1} \sigma_s = (\mathbf{K}_s^\sigma)^{-1} \mathbf{c}_s \alpha_s \Delta T \delta_{kl}.$$

Отсюда, учитывая (3), среднее напряжение, вызванное термическим расширением элементов неоднородности, будет определяться следующим соотношением [18]:

$$\langle \sigma \rangle = \left(\sum_s v_s (\mathbf{K}_s^\sigma)^{-1} \mathbf{c}_s \alpha_s \right) \Delta T \delta_{kl}. \quad (6)$$

Формула (6) используется в дальнейших модельных расчетах значений энергетической характеристики ΔE , которая определяется как величина, полученная в результате процедуры усреднения локальной объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ [10–13]:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

В соотношении (7) произведение тензоров деформаций $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ и напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ понимается как свертка по соответствующим индексам.

Приведем соотношение (7) к виду, удобному для численных расчетов объемной плотности энергии ΔE . Для этого воспользуемся обобщенным законом Гука

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = s_{ijkl}(\mathbf{r}) \sigma_{kl}(\mathbf{r}),$$

где $s_{ijkl}(\mathbf{r})$ – компоненты тензора податливости $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Тогда соотношение (7) для $E(\mathbf{r})$ запишется следующим образом:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

С учетом (2) выражение (8) примет следующий вид:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) K_{klmn}^\sigma(\mathbf{r}) \times \langle \sigma_{mn}(\mathbf{r}) \rangle K_{ijpq}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{pq}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (9)$$

Тогда, обозначая $E(\mathbf{r}) = E_s$ при расчетах в элементе неоднородности s -го типа (ориентированное включение льда или матрица кремния), получим согласно (3), что

$$\Delta E = \sum_s v_s E_s. \quad (10)$$

При построении модели структуры рассматриваемых в работе композитов считалось, что

сквозные поры представляют собой равные друг другу сильно вытянутые эллипсоиды вращения (l_1 , l_2 и l_3 – полуоси этих эллипсоидов). Полагалось, что эллипсоиды ориентированы своей большей полуосью в пространстве композита в пяти различных направлениях относительно лабораторной прямоугольной системы координат, а именно, параллельно вертикальной оси z (одно направление) и параллельно прямым, образующим равные углы со всеми координатными осями (четыре направления).

К компоненту первого типа относились включения в форме ориентированных волокон льда. В качестве матрицы – компонент второго типа – рассматривался кремний. При проведении численных расчетов полагалось, что композиты имеют объемные содержания компонентов v_1 и v_2 ($v_1 + v_2 = 1$), где индекс «1» относится к включениям льда, а «2» – к матрице кремния. Кроме того, считалось, что в каждом из этих пяти направлений эллипсоидальные включения имеют одинаковые объемные концентрации $v_1/5$.

При проведении численных модельных расчетов в операциях с тензорами использовалась их матричная форма записи [16].

Монокристаллический кремний, используемый для формирования мембран, является анизотропным материалом с кубической кристаллической структурой. В работе брались следующие значения для ненулевых элементов симметрической матрицы \mathbf{c} тензора модулей упругости его монокристаллов: $c_{11} = c_{22} = 165.7$ ГПа, $c_{12} = c_{13} = c_{23} = 63.9$ ГПа, $c_{44} = c_{55} = c_{66} = 79.6$ ГПа [16]. Для проведения модельных расчетов использовались упругие характеристики поликристаллического кремния, полученные методом самосогласования [16]. Эти характеристики были определены с помощью усреднения по всевозможным ориентациям кристаллографических осей кристаллитов кремния (с изотропной функцией распределения), сводящегося к интегрированию по всевозможным углам Эйлера [16]. С этой целью в работе была организована итерационная процедура, в которой в качестве параметров \mathbf{c}^c тела сравнения брались значения тензора модулей упругости поликристаллического кремния, полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения выбирались упругие характеристики поликристаллического

кремния, полученные в приближении Хилла [16]. Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между модулями \mathbf{c}^c составляла менее 0.01 ГПа. При этом считалось, что матрица \mathbf{c}^c , полученная на последнем шаге итерационной процедуры, является матрицей тензора модулей упругости поликристаллического кремния, используемой в дальнейших расчетах.

Такой же подход был применен и для нахождения значений элементов матрицы тензора модулей упругости поликристаллического льда, используемой в дальнейших модельных расчетах. При этом для льда гексагональной кристаллической структуры в работе брались следующие значения для ненулевых элементов симметрической матрицы \mathbf{c} тензора модулей упругости его монокристаллов: $c_{11} = c_{22} = 14.7$ ГПа, $c_{33} = 15.8$ ГПа, $c_{12} = 7.4$ ГПа, $c_{13} = c_{23} = 6.0$ ГПа, $c_{44} = c_{55} = 3.2$ ГПа, $c_{66} = 0.5(c_{11} - c_{12}) = 3.65$ ГПа [20]. Отметим, что вычисленные подобным образом значения элементов матрицы тензора модулей упругости поликристаллического льда хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [21].

Для рассматриваемых композитов соотношение (4) для оператора концентрации напряжений в компоненте s -го типа с учетом (3) имеет следующий вид [15]:

$$\mathbf{K}_s^\sigma = \mathbf{c}_s \left(\mathbf{I} - \mathbf{g}_s (\mathbf{c}_s - \mathbf{c}^c) \right)^{-1} \times \left(\sum_i v_i \mathbf{c}_i \left(\mathbf{I} - \mathbf{g}_i (\mathbf{c}_i - \mathbf{c}^c) \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (11)$$

В формуле (11) \mathbf{c}_s и \mathbf{c}^c – тензоры модулей упругости s -го компонента композита и однородного тела сравнения соответственно; \mathbf{g}_s – это тензор $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ s -го компонента композита, вычисляемый по соотношению (5). При этом \mathbf{g}_2 соответствует матрице кремния ($l_1 = l_2 = l_3 = 1$), \mathbf{g}_1 – ориентированным эллипсоидальным включениям льда (пять различных ориентаций, в модельных расчетах величина большей полуоси эллипсоидов принималась равной 4000, а величины остальных полуосей полагались равными 1) [22].

При вычислении упругих характеристик \mathbf{c}^c однородного тела сравнения композита вида пористый кремний–лед использовался метод самосогласования [16]. Для этого в работе была

организована итерационная процедура, в которой в качестве параметров \mathbf{c}^c брались значения тензора модулей упругости, полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения выбирались упругие характеристики, полученные в приближении Хилла [16]. Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между модулями \mathbf{c}^c составляла менее 0.01 ГПа.

Далее в работе по соотношениям (9) и (10) для рассматриваемых композитов вида пористый кремний–лед были проведены модельные вычисления по определению значений объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ и средней плотности энергии ΔE от объемного содержания v_1 ориентированных включений льда. Для выполнения расчетов брались следующие значения для ТКЛР (при $T = 243$ К): $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 50.61 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Si}} = 1.99 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, полученных интерполяцией кубическими сплайнами данных, приведенных в [23]. Расчеты проводились при $T \geq 233$ К, $\Delta T = 20$ К. При вычислении $E(\mathbf{r})$ по формуле (9) для нахождения значений элементов s_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) матрицы \mathbf{s} тензора податливости пользовались тем, что $\mathbf{s} = \mathbf{c}^{-1}$ [16].

На рис. 2 для модельных композитов приведены расчетные зависимости значений $E(\mathbf{r})$ и ΔE от v_1 . Пунктирные линии соответствуют значениям $E(\mathbf{r})$ в ориентированных включениях льда, штрихпунктирная линия – значениям $E(\mathbf{r})$ в матрице кремния, а сплошная линия – значениям средней плотности энергии ΔE .

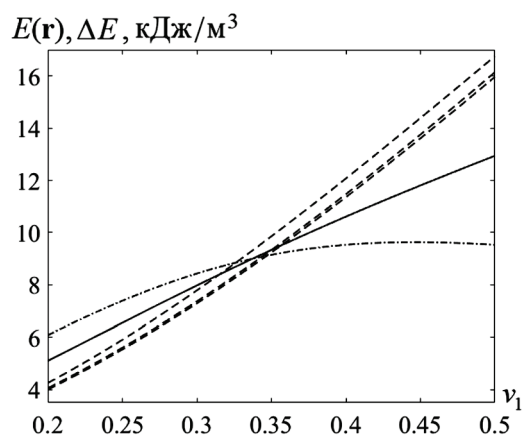


Рис. 2. Зависимости значений объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ и средней плотности энергии ΔE от объемного содержания v_1 ориентированных включений льда

Заключение

Перечислим основные результаты работы.

1. Построена теоретическая модель прогнозирования значений объемной плотности энергии деформации – локальной (в отдельных элементах неоднородности) $E(\mathbf{r})$ и средней (по материалу) ΔE – в интервале температур 233–273 К, возникающей при плавлении замерзшей в мезопористых структурах на основе кремния сорбированной воды и обусловленной отличиями ТКЛР элементов неоднородности исследуемых материалов. Модель позволяет учитывать структуру системы мезопористый кремний–сорбированная вода и концентрацию включений и может быть использована для прогнозирования температуры плавления льда в условиях его пространственного ограничения внутри пор кремниевой мембраны.

2. Проведены численные модельные расчеты и исследованы зависимости значений указанной энергетической характеристики от объемного содержания замерзшей деионизированной воды в матрице пористого кремния. На основании проведенного численного моделирования можно заключить следующее.

– Зависимости значений $E(\mathbf{r})$ в ориентированных включениях замерзшей воды и в матрице пористого кремния изменяются нелинейно при увеличении объемного содержания льда v_1 . При этом значения ΔE изменяются по закону, близкому к линейному.

– При увеличении концентрации v_1 значения объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ во включениях льда и средней плотности энергии ΔE возрастают.

– Увеличение объемного содержания ориентированных включений льда приводит к возрастанию значений $E(\mathbf{r})$ в матрице кремния при $v_1 \leq 0.4$ и к их стабилизации при $0.4 \leq v_1 \leq 0.5$. Максимальные значения $E(\mathbf{r})$ в матрице кремния достигаются при $0.42 \leq v_1 \leq 0.43$.

– Ориентация в пространстве рассматриваемых мезопористых структур частиц замерзшей воды влияет на величину $E(\mathbf{r})$ во включениях льда незначительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dunn J.R., Hudec P.P. Water, clay and rock soundness // Ohio Journal of Science. 1966. V. 66. N 2. P. 153–168.
- Gillott J.E. Properties of aggregates affecting concrete in North America // Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology. 1980. V. 13. N 4. P. 289–303. DOI: 10.1144/GSL.QJEG.1980.013.04.07.
- Михайлик В.А., Дмитренко Н.В., Михайлик Т.А. Влияние термического воздействия на состояние воды в растительных тканях // Промышленная теплотехника. 2007. Т. 29. № 7. С. 212–217.
- Fang G., Zhou J., Pan A., Liang S. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries // ACS Energy Letters. 2018. V. 3. N 10. P. 2480–2501. DOI: 10.1021/acscenergylett.8b01426.
- Zhang N., Jia M., Dong Y., Wang Y., Xu J., Liu Y., Jiao L., Cheng F. Hydrated layered vanadium oxide as a highly reversible cathode for rechargeable aqueous zinc batteries // Advanced Functional Materials. 2019. V. 29. Iss. 10. P. 1807331. DOI: 10.1002/adfm.201807331.
- Liu S., Hu J.J., Yan N.F., Pan G.L., Li G.R., Gao X.P. Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries // Energy & Environmental Science. 2012. V. 5. Iss. 12. P. 9743–9746. DOI: 10.1039/C2EE22987K.
- Ashuri M., He Q., Shaw L.L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter // Nanoscale. 2016. V. 8. Iss. 1. P. 74–103. DOI: 10.1039/C5NR05116A.
- Кулова Т.Л., Скундин А.М. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17. № 2. С. 61–88. DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88.
- Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Демидович В.М., Демидович Г.Б. Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 11. С. 1–6.
- Шиляева Ю.И., Бардушкин В.В., Гаврилов С.А., Силибин М.В., Яковлев В.Б., Пятилова О.В. Объемная плотность энергии деформации в пористозаполненном металлических нитевидными нанокристаллами анодном оксиде алюминия // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1889–1893. DOI: 10.7868/S0044453713100233.
- Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Borgardt N.I., Volkov R.L., Smirnov D.I., Zheludkevich M.L. Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide // Physical Chemistry Chemical Physics. 2014. 16(36). P. 19394–19401. DOI: 10.1039/c4cp02436b.
- Шиляева Ю.И. Исследование особенностей фазовых переходов I рода в нитевидных нанокристаллах (In, Sn, Zn) в порах анодного Al₂O₃. Дисс. ...к.х.н.: 02.00.04. М., 2015. 141 с.
- Бардушкин В.В., Кириллов Д.А., Шиляева Ю.И., Гаврилов С.А., Яковлев В.Б., Силибин М.В. Влияние термоупругих свойств компонентов на температуру плавления нитевидных наночастиц Cu, Ag и Au в матрице анодного Al₂O₃ // Журнал физической химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1030–1036. DOI: 10.7868/S0044453717060048.
- Shi Z., Wynblatt P., Srinivasan S.G. Melting behavior of nanosized lead particles embedded in an aluminum matrix // Acta Materialia. 2004. V. 52. Iss. 8. P. 2305–2316. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.01.021.

15. Колесников В.И., Яковлев В.Б., Бардушкин В.В., Сычев А.П. О прогнозировании распределений локальных упругих полей в неоднородных средах на основе обобщенного сингулярного приближения // Вестник Южного научного центра РАН. 2015. Т. 11. № 3. С. 11–17.
16. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 399 с.
17. Shilyaeva Y., Volovlikova O., Poyarkov K., Yudit-skaya S., Gavrilo S. Characterization of mesoporous silicon using DSC thermoporometry // International Journal of Nanoscience. 2019. V. 18. N 3&4. P. 1940073. DOI: 10.1142/S0219581X19990011.
18. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Сорокин А.И., Сычев А.П., Яковлев В.Б. Влияние термоупругих характеристик компонентов, формы и ориентации неизометрических включений на средние напряжения в матричных структурах // Физическая мезомеханика. 2016. Т. 19. № 5. С. 43–47.
19. Бардушкин В.В., Кочетыгов А.А., Яковлев В.Б. Моделирование предельного напряженного состояния матричного композита с ориентированными волокнами при термодинамических воздействиях // Тепловые процессы в технике. 2020. Т. 12. № 3. С. 118–124. DOI: 10.34759/tpt-2020-12-3-118-124.
20. Белослудов В.Р., Инербаев Т.М., Шпаков В.П., Це Д.С., Белослудов Р.В., Кавазое Е. Модули упругости и границы стабильности льдов и клатратных гидратов кубической структуры I // Рос. хим. журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV. № 3. С. 45–50.
21. Schulson E.M. The structure and mechanical behavior of ice // JOM. 1999. V. 51. P. 21–27. DOI: 10.1007/s11837-999-0206-4.
22. Бардушкин В.В., Шилиева Ю.И., Кочетыгов А.А., Дронов А.А. Концентрация напряжений в мезопористых структурах на основе кремния с адсорбированной водой в интервале температур 233–273 К // Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника. 2020. 1(177). С. 54–59. DOI: 10.7868/S2410993220010078.
23. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Bulk density of deformation energy in mesoporous silicon with sorbed water in temperature range of 233–273 K

V.V. Bardushkin, A.A. Kochetygov, Yu.I. Shilyaeva,
O.V. Volovlikova, A.A. Dronov

*National Research University of Electronic Technology, Moscow, 124498, Russia
e-mail: bardushkin@mail.ru, aakcht@gmail.com, shilyaeva@gmail.com,
silova87@gmail.com, mfh.miet@gmail.com*

In this paper, mesoporous silicon-based structures with adsorbed water are considered in the temperature range 233–273 K. A mathematical model was developed for predicting the values of bulk density of the deformation energy caused by the difference in the thermal expansion coefficients of the heterogeneity elements in the materials studied, which occurs during the melting of water that froze in the mesopores. The model is based on the generalized singular approximation of random field theory and the concept of the stress concentration operator (fourth-rank tensor), which connects the average value of stresses throughout the material with its local values within a single inhomogeneity element. This approach takes into account the structure of the system based on the mesoporous silicon with sorbed water and the concentration of inclusions and can be used to predict the melting temperature of ice confined inside the pores of a silicon matrix. Numerical calculations were performed using the developed model. The dependences of the bulk density of the deformation energy (local and average values) on the concentration of ice inclusions in the porous silicon matrix were studied. The calculation results showed that the local elastic energy in the ice inclusions increases nonlinearly, while the orientation of the inclusions in the matrix does not affect the indicated energy characteristic significantly. An increase in the volumetric content of ice leads to a stabilization of the local elastic energy in the silicon matrix with a porosity of more than 40%. In this case, the average values of the bulk density of the deformation energy increase according to a law close to linear.

Keywords: porous silicon, water, ice, matrix composite, thermoelastic properties, stress concentration tensor, bulk density of the deformation energy, modeling.

REFERENCES

1. Dunn J.R., Hudec P.P. Water, clay and rock soundness. *Ohio Journal of Science*, 1966, vol. 66, no. 2, pp. 153–168.
2. Gillott J.E. Properties of aggregates affecting concrete in North America. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 1980, vol. 13, no. 4, pp. 289–303. DOI: 10.1144/GSL.QJEG.1980.013.04.07

3. **Mikhaylik V.A., Dmitrenko N.V., Mikhaylik T.A.** Vliyaniye termicheskogo vozdeystviya na sostoyaniye vody v rastitel'nykh tkanyakh [Influence of thermal treatment on the water state in plant tissues]. *Promyshlennaya teplotekhnika – Industrial heat engineering*, 2007, vol. 29, no. 7, pp. 212–217. In Russ.
4. **Fang G., Zhou J., Pan A., Liang S.** Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2018, vol. 3, no. 10, pp. 2480–2501. DOI: 10.1021/acseenergylett.8b01426
5. **Zhang N., Jia M., Dong Y., Wang Y., Xu J., Liu Y., Jiao L., Cheng F.** Hydrated layered vanadium oxide as a highly reversible cathode for rechargeable aqueous zinc batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 29, iss. 10, pp. 1807331. DOI: 10.1002/adfm.201807331
6. **Liu S., Hu J.J., Yan N.F., Pan G.L., Li G.R., Gao X.P.** Aluminum storage behavior of anatase TiO₂ nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, iss. 12, pp. 9743–9746. DOI: 10.1039/C2EE22987K
7. **Ashuri M., He Q., Shaw L.L.** Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, iss. 1, pp. 74–103. DOI: 10.1039/C5NR05116A
8. **Kulova T.L., Skundin A.M.** Problemy nizkotemperaturnykh lity-ionnykh akkumulyatorov [Problems of low-temperature Li-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika – Electrochemical energetics*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 61–88. DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88. In Russ.
9. **Luk'yanova E.N., Kozlov S.N., Demidovich V.M., Demidovich G.B.** Features of the charge transfer in nanoporous silicon and silicon oxide with adsorbed water. *Technical Physics Letters*, 2001, vol. 27, no. 6, pp. 441–443. DOI: 10.1134/1.1383818
10. **Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Pyatilova O.V.** Bulk density of the energy of deformation in an anodic aluminum oxide with pores filled by threadlike metal nanocrystals. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, vol. 87, no. 11, pp. 1870–1874. DOI: 10.1134/S0036024413100178
11. **Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Borgardt N.I., Volkov R.L., Smirnov D.I., Zheludkevich M.L.** Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(36), pp. 19394–19401. DOI: 10.1039/c4cp02436b
12. **Shilyaeva Yu.I.** *Issledovaniye osobennostey fazovykh perekhodov I roda v nitevidnykh nanokristallakh (In, Sn, Zn) v porakh anodnogo Al₂O₃*. Cand. chem.sci diss. [Investigation of the features of first-order phase transitions in whisker nanocrystals (In, Sn, Zn) in the pores of anodic Al₂O₃. Cand. diss.] Moscow, 2015. 141 p. In Russ.
13. **Bardushkin V.V., Kirillov D.A., Shilyaeva Yu.I., Gavrilov S.A., Yakovlev V.B., Silibin M.V.** Effect of the thermoelastic properties of components on the melting point of filamentary nanoparticles of Cu, Ag, and Au in the matrix of anodic Al₂O₃. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, vol. 91, no. 6, pp. 1099–1104. DOI: 10.1134/S0036024417060036
14. **Shi Z., Wynblatt P., Srinivasan S.G.** Melting behavior of nanosized lead particles embedded in an aluminum matrix. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, iss. 8, pp. 2305–2316. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.01.021
15. **Kolesnikov V.I., Yakovlev V.B., Bardushkin V.V., Sychev A.P.** O prognozirovanii raspredelenij lokal'nykh uprugikh polej v neodnorodnykh sredakh na osnove obobshhennogo singulyarnogo priblizheniya [On the prediction of local elastic fields' distributions in non-uniform media on the basis of a generalized singular approximation]. *Vestnik Yuzhnogo nauchnogo tsentra RAN – Bulletin of the Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, vol. 11, no. 3, pp. 11–17. In Russ.
16. **Shermergor T.D.** *Teoriya uprugosti mikroneodnorodnykh sred* [Micromechanics of inhomogeneous medium]. Moscow: Nauka, 1977. 399 p. In Russ.
17. **Shilyaeva Y., Volovlikova O., Poyarkov K., Yuditskaya S., Gavrilov S.** Characterization of mesoporous silicon using DSC thermoporometry. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 3&4, pp. 1940073. DOI: 10.1142/S0219581X19990011.
18. **Kolesnikov V.I., Bardushkin V.V., Sorokin A.I., Sychev A.P., Yakovlev V.B.** Effect of thermoelastic characteristics of components, shape of non-isometric inclusions, and their orientation on average stresses in matrix structures. *Physical Mesomechanics*, 2018, vol. 21, no. 3, pp. 258–262. DOI: 10.1134/S1029959918030104
19. **Bardushkin V.V., Kochetygov A.A., Yakovlev V.B.** Modelirovaniye predel'nogo napryazhennogo sostoyaniya matrichnogo kompozita s oriyentirovannymi voloknami pri termodinamicheskikh vozdeystviyakh [Modeling of the limit stress state of a matrix composite with oriented fibers under thermodynamic influences]. *Teplovyye protsessy v tekhnike – Thermal processes in engineering*, 2020, vol. 12, no. 3, pp. 118–124. DOI: 10.34759/tpt-2020-12-3-118-124. In Russ.
20. **Belosludov V.R., Inerbaev T.M., Shpakov V.P., Tse D.S., Belosludov R.V., Kavazoe E.** Moduli uprugosti i granitsy stabil'nosti l'dov i klatratnykh gidratov kubicheskoy struktury I [Moduli of elasticity and stability boundaries of ice and clathrate hydrates of cubic structure I]. *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva) – Russian Chemical Journal (Journal of the Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev)*. 2001, vol. XLV, no. 3, pp. 45–50. In Russ.
21. **Schulson E.M.** The structure and mechanical behavior of ice. *JOM*, 1999, vol. 51, pp. 21–27. DOI: 10.1007/s11837-999-0206-4
22. **Bardushkin V.V., Shilyaeva Yu.I., Kochetygov A.A., Dronov A.A.** Kонтсentratsiya napryazheniy v mezoporistykh strukturakh na osnove kremniya s adsorbirovannoy vodoy v intervale temperatur 233–273 K [Stress concentration in mesoporous silicon-based structures with adsorbed water in the temperature range 233–273 K]. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 3. Mikroelektronika – Electronic engineering. Series 3. Microelectronics*. 2020. no. 1(177), pp. 54–59. DOI: 10.7868/S2410993220010078. In Russ.
23. **Fizicheskie velichiny: Spravochnik**. Pod red. Grigor'eva I.S., Meilikhova E.Z. [Physical Quantities: Handbook. Ed. Grigor'ev I.S., Meilikhov E.Z.]. Moscow: Energoatomizdat, 1991. 1232 p. In Russ.