

## ЕЛЕКТРОННІ ПРИСТРОЇ

УДК 621.352.6; 53.044

### ПОРТАТИВНІ ПОВІТРЯНО-ВОДНЕВІ ПАЛИВНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ НАНОПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

І. Оленич, Л. Монастирський, О. Аксіментьєва

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 7905, Львів, Україна.*

Вивчено можливість використання шарів поруватого кремнію для розробки екологічних повітряно-водневих мікропаливних елементів. Для функціонування паливних елементів з пропіленою протонопровідною мембраною використано накопичений у поруватому кремнії водень. Досліджено основні характеристики таких джерел струму в температурному діапазоні 20–160 °С. Оцінено питому розрядну ємність мікропаливних елементів на основі поруватого кремнію. Одержані результати визначають напрями досліджень, метою яких є підвищення ефективності водневих джерел струму.

*Ключові слова:* мікропаливний елемент, протонопровідна мембрана, поруватий кремній, десорбція водню.

Пошук джерел енергії, альтернативних вуглеводням, став особливо актуальною науковою проблемою сьогодення. Розвиток цього напрямку тісно пов'язаний з успіхами в нанотехнологіях і появою таких об'єктів, як нанотрубки, нанокластери, нанопоруваті підкладки та ін. Використання досягнень нанотехнологій може стати основою створення нового покоління засобів енергетики. Привабливість водню як енергоносія зумовлена також широким набором шляхів його одержання: електроліз води, хімічна конверсія органічних речовин, ядерна енергетика. У багатьох країнах світу дослідження з водневої енергетики є пріоритетними напрямами розвитку науки. Основна мета розвитку водневих технологій – зниження залежності від традиційних енергоносіїв (нафти, газу, вугілля), а головне – зменшення токсичних викидів в атмосферу від спалювання вуглеводнів. Ключова умова переходу до водневої енергетики – пошук та створення надійних і економічно доцільних паливних елементів (ПЕ) на основі водню [1–4]. Зокрема, такі джерела енергії перспективні у військовій і космічній техніці, медицині, мобільних пристроях зв'язку.

Останнім часом дослідники в галузі мікропаливних елементів (МПЕ) виявляють значну зацікавленість до кремнієвих технологій [5, 6]. Перспективність кремнію зумовлена низкою параметрів, яким надають перевагу порівняно з іншими матеріалами, а саме: багатofункціональність – можливість монолітного виконання МПЕ, який

об'єднує в одній пластині різні функціональні елементи; технологічність – на кремнії добре розвинуті методи мікромеханічної обробки; сумісність з технологіями мікроелектроніки; хімічна стійкість кремнію в кислотних та нейтральних середовищах; мала густина матеріалу, що дає змогу зменшити вагу МПЕ. Використання технології фотоелектрохімічного одержання поруватого кремнію (ПК) дає змогу вирішити проблему переходу до мікро- і нанотехнологій для зменшення розмірів компонентів портативних ПЕ. У таких конструкціях макропоруватий кремній відіграє роль газорозподільного електрода для подачі палива, окисника і відведення продуктів реакції; nano- та мезопоруватий кремній з розвинутою активною поверхнею (питомою площею  $600\text{--}1\,000\text{ м}^2/\text{см}^3$ ) використовують як газодифузійний шар. Поруваті кремнієві електроди слугують каркасом для нанесення наночастинок каталізатора та протонопровідної мембрани. Використання ПК у разі створення МПЕ зумовлене можливістю формування на одній підкладці поруватих шарів з різними структурними характеристиками [7]. Зменшення кількості функціональних шарів МПЕ завдяки використанню ПК дасть змогу також знизити омичні втрати, які виникають на контактах шарів.

Дослідження ПК методами мас-спектрокопії вторинних іонів та ІЧ спектроскопії допомогли виявити, що одразу після формування шарів ПК стінки пор майже повністю насичені воднем, який міститься у вигляді груп  $\text{Si-H}_x$  ( $x=1, 2, 3$ ) [8–10]. У разі зберігання ПК групи  $\text{Si-H}_x$  заміщуються групами  $\text{Si-O}_x$ , що супроводжується виділенням водню. За даними праці [11], протягом 2 годин перебування на повітрі після анодизації з  $1\text{ см}^2$  поверхні поруватого шару товщиною  $100\text{ мкм}$  виділяється близько  $5\text{ см}^3$  водню, а кількість водню, накопиченого в ПК і здатного до десорбції, становить  $\sim 4\%$  маси ПК, що відповідає вимогам до матеріалів, які акумулюють водень у ПЕ. Власне накопичений у процесі електрохімічного одержання ПК водень був задіяний у роботі МПЕ, схема якого зображена на рис. 1.

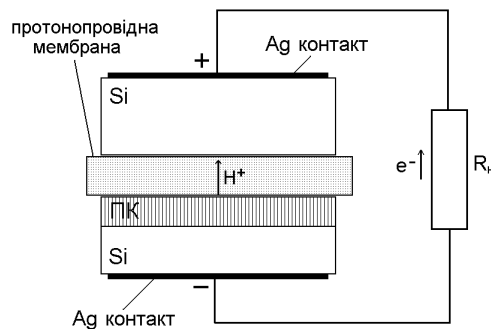


Рис. 1. Схема експериментального МПЕ на основі поруватого кремнію.

Експериментальні шари ПК формували методом електрохімічної анодизації в гальваностатичному режимі у водно-етанольному розчині плавикової кислоти зі співвідношенням компонентів  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$  на підкладках монокристалічного кремнію *n*-типу провідності з питомим опором  $4,5\text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Густина анодного струму була постійною в часі ( $15\text{ хв}$ ) і становила  $70\text{ мА}/\text{см}^2$ . Площа зразків ПК становила  $\approx 1,5\text{ см}^2$ ,

товщина поруватого шару – 50 мкм. Перед процесом анодизації були сформовані металеві (Ag) контакти на тильній поверхні кремнієвих пластин шляхом термовакуумного нанесення шару срібла товщиною  $\approx 2$  мкм. Впровадження в матрицю ПК фрагментів нікелю, який слугував каталізатором утворення іонів водню, виконували електролітичним методом з 20% розчину  $\text{NiSO}_4$  за умов проходження постійного струму 30 мА протягом 10 хв. Після електрохімічної обробки робочу поверхню промивали дистильованою водою і сушили на повітрі протягом 20 хв. Як протонопровідний електроліт використовували модифіковану поліпропіленову мембрану товщиною 25 мкм, термічна стабільність її властивостей досягала температури 130 °С [12]. За температур понад 150 °С візуально спостерігали потемніння полімеру. Для забезпечення ліпшого постачання іонів  $\text{H}^+$  до мембрани поверхню ПК змочували протонним електролітом – 0,5 М розчином  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Катодом, на якому відбувалась реакція окиснення водню, слугувала неполірована пластина кремнію *n*-типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см.

Унаслідок електрохімічного згорання палива у МПЕ відбувалося перетворення енергії окисно-відновної реакції в електричну. Швидкість реакцій збільшувалася з підвищенням температури та ефективної поверхні електродів, а також у разі застосування каталізатора, який розщеплює молекулу водню на два протони і два електрони. Внаслідок розділення носіїв заряду позитивного та негативного знака виникала електрорушійна сила (ЕРС), значення якої залежало від робочої температури МПЕ та наявності каталізатора. Залежність напруги холостого ходу  $U_{xx}$  між електродами МПЕ від температури показана на рис. 2. У випадку ПК без каталітичних вкраплень нікелю  $U_{xx}$  зростала з температурою, мала незначний максимум у ділянці температур 80–90 °С і досягала максимальних значень  $\approx 400$  мВ за температури 140 °С. Для МПЕ на основі ПК з нікелевим каталізатором спостерігали аналогічні максимуми  $U_{xx}$  за температур 85 та 140 °С, однак уже за кімнатної температури  $U_{xx}$  становила близько 600 мВ. Характер температурної залежності  $U_{xx}$  добре узгоджується зі спектрами термодесорбції сполук водню на поверхні ПК: виділення атомарного водню спостерігали у температурному інтервалі 140–160 °С [13], а каталітична дія наночастинок нікелю була помітною за температур від кімнатних і до 90 °С, коли у шарах ПК переважно спостерігали десорбцію молекулярного водню та води [14].

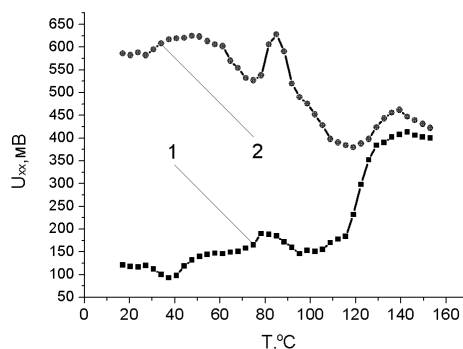


Рис. 2. Залежність напруги холостого ходу  $U_{xx}$  від робочої температури МПЕ на основі ПК (1) та ПК з нікелевим каталізатором (2).

Навантажувальні характеристики і залежність потужності ПЕ від густини струму, який проходить у колі з навантаженням, вимірювали за нормальних атмосферних умов і за температур, які відповідають максимумам ЕРС (рис. 3, 4). Введені у матрицю ПК наночастинки нікелю сприяли збільшенню кількості носіїв заряду, а отже, зростанню густини струму через навантаження і потужності МПЕ.

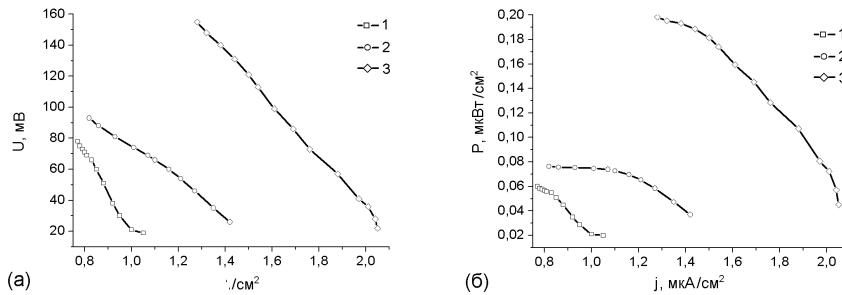


Рис. 3. Вольт-амперна (навантажувальна) (а) та ват-амперна (б) характеристики МПЕ на основі ПК за нормальних атмосферних умов і температури: 1 –  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

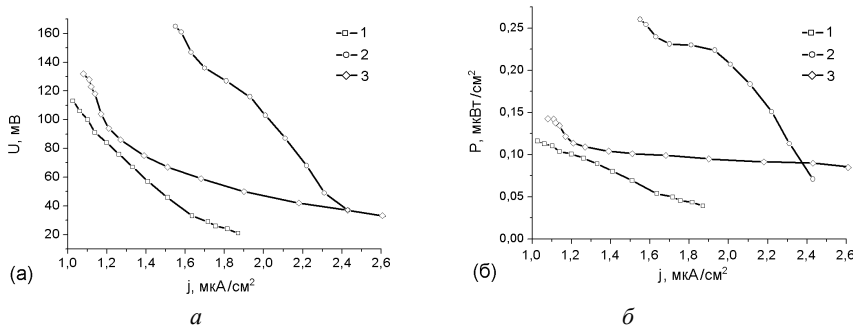


Рис. 4. Вольт-амперна (навантажувальна) (а) та ват-амперна (б) характеристики МПЕ на основі ПК з наночастинками нікелевого каталізатора за нормальних атмосферних умов і температури: 1 –  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На відміну від традиційних ПЕ, тривала і неперервна робота яких забезпечена унаслідок постійного підведення до електродів реагентів і відведення продуктів реакції, досліджувана комірка може функціонувати лише завдяки накопиченому поруватим шаром водню. Ефективність роботи МПЕ на основі ПК була максимальною в перші хвилини і зменшувалась з часом за експоненціальним законом (рис. 5). Дослідження часової залежності густини струму через навантаження дає змогу оцінити інтенсивність процесів десорбції водню поверхню ПК та кількість електрики, переданої від МПЕ в процесі його розряду, тобто питому розрядну ємність такого джерела струму. Для паливних комірок на основі ПК без каталізатора та з нікелевим каталізатором питома ємність становила близько 0,3 та 0,8  $\text{мкА}\cdot\text{год}/\text{см}^2$ , відповідно.

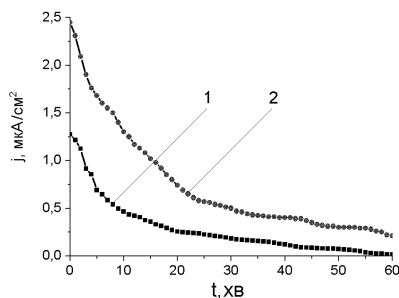


Рис. 5. Часова залежність густини струму МПЕ на основі ПК (1) та ПК з нікелевим каталізатором (2) за температури 130 °С.

Як і будь-яке хімічне джерело струму, ПЕ характеризують напругою, потужністю і терміном служби. Напруга ( $U$ ) паливного елемента нижча від ЕРС через наявність омичного опору електроліту й електродів ( $R$ ), а також поляризацію катода  $\Delta E_k$  й анода  $\Delta E_a$  [3]  $U = (EPC) - IR - (\Delta E_k + \Delta E_a)$ .

Зазначимо, що внутрішній опір експериментальних МПЕ на основі ПК є дещо завеликим для електрохімічних джерел струму (у випадку МПЕ без каталізатора внутрішній опір становить  $\approx 250$  кОм, а з використанням нікелевого каталізатора –  $\approx 130$  кОм; з підвищенням температури внутрішній опір дещо зменшувався), однак отримані результати визначають напрями досліджень, метою яких є підвищення ефективності водневих джерел струму. Для цього необхідно зменшити питомий опір електродів, наприклад, шляхом використання сильно легованого кремнію для формування поруватого шару. Застосування макропоруватих кремнієвих електродів з високорозвиненою поверхнею може зменшити їхню поляризацію. Для одержання необхідних напруги чи струму МПЕ передбачено послідовне чи паралельне з'єднання декількох МПЕ в один функціональний блок.

Отже, використання розглянутих кремнієвих технологій і конструкцій МПЕ, які працюють у діапазоні потужностей від декількох мікроватів до декількох ватів, дає змогу забезпечити достатньо низьку собівартість джерел живлення, що поряд з високим ККД та екологічністю робить їх конкурентоспроможними порівняно з наявними акумуляторами. У цьому разі очевидні переваги наноструктурованого кремнію як накопичувача водню. Процес акумулювання водню і його десорбції на кремнієвій поверхні не потребує високотемпературного нагрівання матеріалу, який є в разі функціонування більшості відомих конструкцій ПЕ.

1. Chip integrated fuel cell / G. Erdler, M. Frank, M. Lehmann [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 2006. – Vol. 132. – P. 331–336.
2. Забродский А.Г. Физика, микро- и нанотехнологии портативных топливных элементов / А.Г. Забродский // Успехи физ. наук. – 2006. – Т. 176, № 4. – С. 444–449.
3. Ковтун Г. Паливний елемент – основа водневої енергетики / Г. Ковтун, Є. Полункін // Вісн. НАН України. – 2006. – № 3. – С. 78–83.

4. *Иванчев С.С.* Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С.С. Иванчев, С.В. Мякин // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79, № 2. – С. 117–134.
5. *Pichonat T.* Realization of porous silicon based miniature fuel cells / T. Pichonat, B. Gauthier-Manuel // *J. Power Sources.* – 2006. – Vol. 154. – P. 198–201.
6. Портативные влагонезависимые воздушно-водородные топливные элементы с газораспределительной пластиной на основе щелевого кремния / Е.В. Астрова, Д.А. Андроников, М.В. Горохов [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2010. – Т. 36, № 11. – С. 1–9.
7. *Monastyrskii L.S.* Composition and properties of thin films on porous silicon surface / L.S. Monastyrskii, T.I. Lesiv, I.B. Olenych // *Thin Solid Films.* – 1999. – Vol. 343–344. – P. 335–337.
8. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature / L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 70, N 1. – P. 422–431.
9. *Niwano M.* In-situ IR observation of etching and oxidation processes of Si surfaces / M. Niwano // *Surface Sci.* – 1999. – Vol. 427–428. – P. 199–207.
10. *Olenych I.B.* Stabilization of surface and photoluminescent properties of porous silicon / I.B. Olenych // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2011. – Vol. 12, N 2. – P. 54–61.
11. Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах / С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // *Физ. и техн. полупроводн.* – 2007. – Т. 41, № 9. – С. 1130–1134.
12. *Russameeden A.* Preparation of Fiber-Reinforced Electrically Conducting Polypropylene Composites by Wet-Lay Process for Use as Bipolar Plates in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell / A. Russameeden, J. Pumchusak // *Journal of Metals, Materials and Minerals.* – 2008. – Vol. 18, N 2. – P. 121–124.
13. *Ельцов К.Н.* Модификация пористого кремния в сверхвысоком вакууме и вклад нанокристаллов графита в фотолюминесценцию / К.Н. Ельцов, В.А. Караванский, В.В. Мартынов // *Письма в ЖЭТФ.* – 1996. – Т. 63, № 2. – С. 106–111.
14. *Кисилев В.А.* Изменение оптических свойств пористого кремния вследствие термического отжига в вакууме / В.А. Кисилев, С.В. Полисадин, А.В. Постников // *Физ. и техн. полупроводн.* – 1997. – Т. 31, № 7. – С. 830–832.

## PORTATIVE AIR-HYDROGEN FUEL CELLS BASED ON NANOPOROUS SILICON

**I. Olenych, L. Monastyrskii, O. Aksimentyeva**

*Ivan Franko National University of L'viv,  
Dragomanov Str., 50, UA-79005 Lviv, Ukraine.*

It was investigated possibility of using porous silicon layers for creating ecological hydrogen microfuel cells. The operation of the microfuel cells with polypropylene protonconductive membrane is based on using hydrogen accumulated in porous silicon.

The parameters of these cells were studied in the 20–160 °C temperature range. It was estimated discharge capacity of microfuel cells based on porous silicon. The results determine the research directions that aim to improve the efficiency of hydrogen sources of electric current.

*Key words:* microfuel cells, protonconductive membrane, porous silicon, desorption of hydrogen.

## **ПОРТАТИВНЫЕ ВОЗДУШНО-ВОДОРОДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОПРИСТОГО КРЕМНИЯ**

**И. Оленіч, Л. Монастырский, Е. Аксimentьєва**

*Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
ул. Драгоманова, 50, 79005, Львов, Украина.*

Изучено возможность использования слоев пористого кремния для разработки экологических воздушно-водородных микротопливных элементов. Для функционирования топливных элементов с пропиленовой протонопроводящей мембраной использовано накопленный в пористом кремнии водород. Исследовано основные характеристики таких источников тока в температурном диапазоне 20–160 °C. Оценено удельную разрядную емкость микротопливных элементов на основе пористого кремния. Полученные результаты определяют направления исследований, целью которых является повышение эффективности водородных источников тока.

*Ключевые слова:* микротопливный элемент, протонопроводящая мембрана, пористый кремний, десорбция водорода.

Стаття надійшла до редколегії 14.06.2011

Прийнята до друку 21.06.2011