

Краткие сообщения

02;04;06;12

Аккумуляция водорода порошками кремния в плазме ВЧ-индукционного разряда

© А.А. Ковалевский,¹ А.С. Строгова,¹ В.А. Лабунов,¹ А.А. Шевченко²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Белоруссия

² Государственное научное учреждение „Институт порошковой металлургии“, 220015 Минск, Белоруссия
e-mail: a_kovalevsky@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 февраля 2011 г. В окончательной редакции 22 марта 2011 г.)

Показана возможность наводороживания микро- и наноструктурированных порошков кремния в безэлектродной плазме. Установлено, что содержание водорода в объеме порошка определяется размером его частиц, давлением водорода в реакционной камере и величиной ВЧ-мощности. В основе механизма плазмохимического наводороживания лежит процесс химического взаимодействия атомов и активных радикалов водорода с поверхностью частиц порошка кремния, представляющую собой поверхность с нарушенным порядком упаковки атомов кремния.

Введение

Все большее значение для дальнейшего развития современной энергетики имеют разработки и исследования новых источников водорода. Ярким примером этого являются гидриды металлов и интерметаллидов, а также микро- и наноструктурированные порошки кремния, открывающие новые пути в создании аккумуляторов водорода и топливных элементов [1–13].

В течение длительного времени оптимизация свойств сплавов для накопителей водорода (СНВ) осуществлялась в основном путем изменения их химического состава. В последние годы появилось значительное число публикаций, в которых изучается связь специфической микроструктуры с аморфной, микро- и нанокристаллической, нанокompозитной и другими со свойствами СНВ [9–13]. Нам представляется, что дальнейшие успехи в улучшении свойств СНВ будут связаны с одновременной оптимизацией состава и структуры микро- и наноструктурированных порошков и их сплавов, а также с использованием новых методов наводороживания.

Альтернативный путь наводороживания — плазмохимический процесс, в котором проникновение атомов водорода в объем частиц порошка и по их границам обеспечивается воздействием высокочастотного поля на заряженную частицу [13].

Целью настоящей работы является изучение закономерностей наводороживания микро- и наноструктурированных порошков кремния водородом в плазме ВЧ-индукционного разряда.

Методика и экспериментальная часть

Для исследований использовались наноструктурированные (20–70 nm) порошки кремния, полученные в результате разложения моносилана (SiH_4) в объеме камеры при давлении 20–40 Pa в плазменной установке. В качестве микроструктурированных (100–6000 nm) порошков использовали порошки, полученные в результате помола отходов монокристаллического кремния в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-8. Размеры частиц и их количественное распределение по размерам определялись с помощью фотографий со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan) с разрешением 1 nm. Насыщение порошка кремния водородом осуществлялось в графитовых (МПГ-8) карбидизированных кюветах и алундовых тиглях с объемом отдельной ячейки 1 cm^3 в керамическом реакторе с ВЧ-индуктором, т. е. реакторе на базе высокочастотной безэлектродной разрядной системы, позволяющей получать высокую концентрацию атомов и радикалов водорода, достаточную в принципе для насыщения порошков кремния.

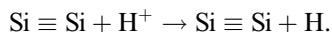
Для насыщения порошков водородом использовался магистральный водород с точкой росы $(-65)–(-75)^\circ\text{C}$ электронного производства. Количественное содержание водорода в порошке оценивалось по разнице веса кюветы до и после насыщения. Взвешивание проводилось на аналитических весах SETRAL-200S с точностью 10^{-6} . Спектры пропускания в инфракрасном диапазоне волн ($300–5000 \text{ cm}^{-1}$) регистрировали с помощью фурье-спектрометра IFS-113v (Bruker, Germany). Спектры рентгеновской дифракции изучались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 в CuK_α -излучении.

Результаты и их обсуждение

Исследованы закономерности аккумуляции водорода микро- и наноструктурированными порошками кремния в условиях плазменного воздействия в зависимости от величины мощности ВЧ-разряда, парциального давления водорода в реакторе и размера частиц порошка.

В результате проведенных исследований установлен механизм внедрения водорода в порошки кремния при воздействии плазмы на поток водорода. Установлено, что в плазме значение подводимой ВЧ-мощности индукционного разряда определяет эффективность генерации активных частиц водорода и, как следствие, способствует повышению сорбции их порошками кремния.

По нашему мнению, обусловлено это тем, что водород в плазме ВЧ-индукционного разряда распадается на атомы и радикалы и достигает кремния в атомарной форме [13]. Эта форма водорода стимулирует процесс его взаимодействия с оборванными связями у кремния по схеме



В порошках кремния, насыщенных водородом в процессе плазменной обработки, обнаружены связи Si–H (1532 cm^{-1}), Si=H₂ (2166 cm^{-1}) и Si≡H₃ (2260 cm^{-1}) (рис. 1, 2), которые обусловлены взаимодействием водорода с оборванными связями атомов кремния.

Как правило, водороду энергетически более выгодно захватываться на оборванную связь, чем быть локализованным на связи Si–Si. После встраивания междоузельного атома в вакансионный узел водород покидает область большой вакансии и захватывается в соседней нарушенной области. Этот факт подтвердился в результате проведенных исследований. Однозначно установлено, что при увеличении ВЧ-мощности сорбция водорода повышается, причем на различных его расходах (рис. 3, 4).

Полученный результат свидетельствует о более полном взаимодействии порошков кремния с активными радикалами водорода в объеме реакционной камеры при плазмохимическом воздействии на реакционную среду. Предположительно возможный механизм аккумуляции водорода состоит в том, что водород включается в структурную сетку в виде компенсированных микрополостей, таких как моновакансия, содержащая четыре атома водорода, или дивакансия, содержащая шесть атомов водорода.

Поскольку такие компенсированные микрополости не увеличивают число локализованных состояний в запрещенной зоне, то компенсированная моновакансия является достаточно стабильной, а чтобы она распалась, в этом случае должны одновременно сдвинуться атом кремния и четыре атома водорода. В свою очередь

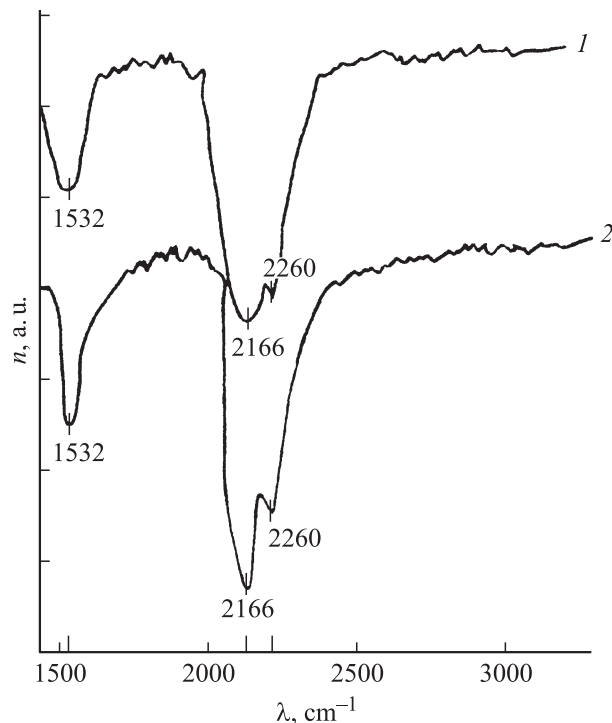


Рис. 1. Фурье-спектры пропускания микро- (1) и наноструктурированных (2) порошков кремния, насыщенных водородом в плазме ВЧ-индукционного разряда при величине подводимой ВЧ-мощности $450 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ и парциальном давлении водорода в реакционной камере 300 Па.

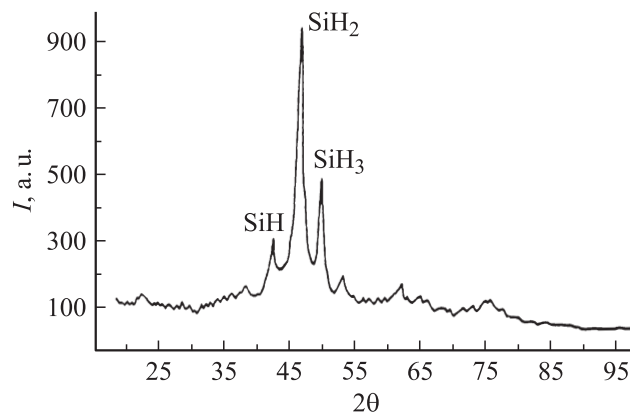


Рис. 2. Рентгенограмма от наноструктурированных порошков кремния, насыщенных водородом в плазме ВЧ-индукционного разряда при величине подводимой ВЧ-мощности $450 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ и парциальном давлении водорода в реакционной камере 300 Па.

размер и концентрация таких компенсированных микрополостей сильно зависят от условий гидрирования порошка. Так, тип и число Si–H-связей непосредственно зависят от температуры порошка, давления и расхода водорода и величины плотности прикладываемой мощности. Содержание водорода в порошке, гидрогенизируемом в плазме ВЧ-индукционного разряда, возрастает

при увеличении мощности ВЧ-индукционного разряда, давления водорода и с уменьшением размера частиц (рис. 3, 4).

В результате химического взаимодействия нейтральных атомов водорода с поверхностью частицы кремния за счет их проникновения вглубь порошка, при его нагреве преимущественно образуются твердые растворы Si-H, Si-H₂, а без его подогрева — твердые растворы Si-H₃ (рис. 1, 2).

В общем при гидрировании порошков кремния образуются твердые растворы, содержащие моногидридные, дигидридные и тригидридные группы (рис. 1, 2).

Количественные оценки из измерений как по взвешиванию, так и из измерений поглощения показали, что содержание связанного водорода в образцах, прогидрированных в плазме ВЧ-индукционного разряда при величине подводимой мощности $450 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ и давлении водорода 300 Па, при температуре порошка 293–393 К, обычно находится в пределах 4.2–5.2 wt%.

Следовательно, содержание водорода в микро- и наноструктурированных порошках кремния может задаваться путем изменения величины парциального давления водорода в реакционной камере и величиной подводимой ВЧ-мощности.

В этих условиях процесс плазмохимического наводороживания является процессом химического взаимодействия атомов и активных радикалов водорода с поверхностью частиц порошка кремния с нарушенным порядком упаковки атомов кремния, т.е. поверхность, содержащую множество ненасыщенных связей у кремния, которые должны быть заполнены атомами водорода.

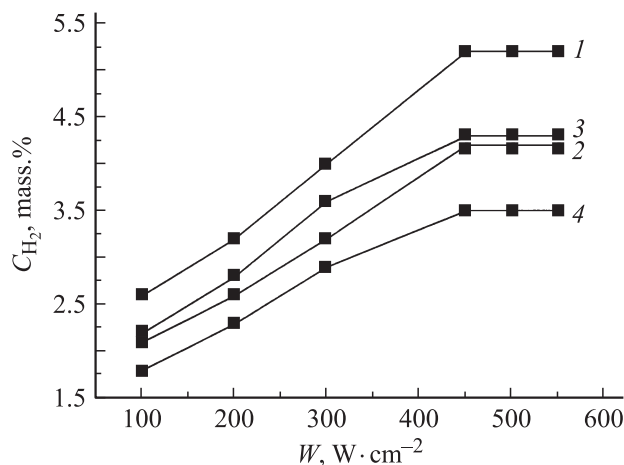


Рис. 3. Зависимость эффективности сорбции водорода на нано- (1, 2) и микро- (3, 4) структурированных порошках кремния в плазме ВЧ-индукционного разряда от величины подводимой ВЧ-мощности. Давление водорода в объеме реакционной камеры — 300 Па, температура порошка 293 К (1, 3), 373 К (2, 4), размеры частиц порошка: 30–70 нм (1, 2), 100–6000 (3, 4).

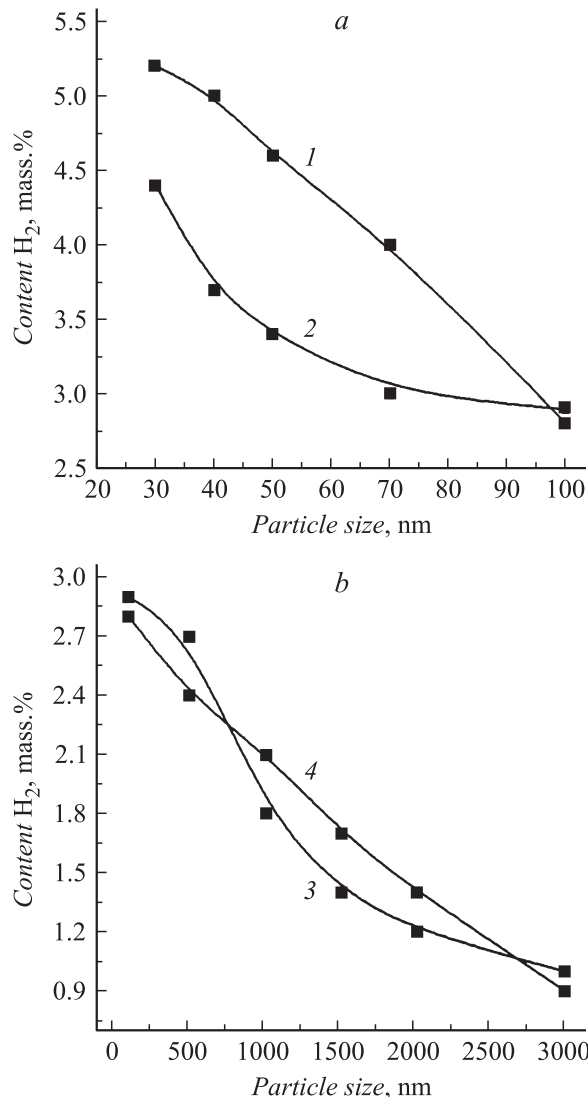


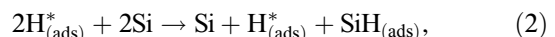
Рис. 4. Закономерности изменения содержания водорода в нано- (а) и микроструктурированных (б) порошках кремния с размером частиц. Давление водорода в камере 300 Па (1, 3), 200 Па (2, 4), величина подводимой ВЧ-мощности $450 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, температура порошка 293 К.

Взаимодействие газовых частиц водорода с поверхностью порошка кремния происходит через следующие стадии:

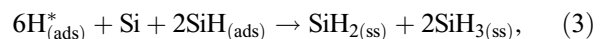
недиссоциативная адсорбция



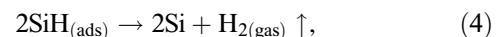
диссоциативная адсорбция



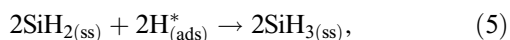
образование молекулярного продукта



десорбция молекулярного продукта



удаление остатков



Кроме того, при внедрении водорода в порошок кремния в плазме ВЧ-индукционного разряда имеющая место, хотя и слабая ионная бомбардировка усиливает шероховатость поверхности частиц кремния и тем самым увеличивает плотность ненасыщенных связей. Благодаря тому что реакционные частицы, такие как атомарный водород, вступают во взаимодействие с такими связями, на поверхности частиц образуются гидриды в результате ионно-индуцированной диссоциации нейтральных молекул и радикалов водорода, которые были первоначально адсорбированы из газовой фазы. Соответственно освобождающиеся реакционные частицы тут же образуют связи Si–H без какой-либо миграции по поверхности. Проникновение атомов водорода в глубину порошков кремния и образование пассивных комплексов между атомами водорода и кремния, с учетом различного рода мелких и глубоких центров, а также между структурными дефектами приводят к существенной модификации свойств поверхности порошков.

Физическая картина процессов при гидрировании микро- и наноструктурированных порошков кремния еще очень далека до полной ясности, и дальнейшие исследования в этой области дадут положительные практические результаты как с точки зрения оптимизации условий гидрирования порошков кремния, так и с точки зрения разработки специального оборудования и новых методов их гидрирования.

Заключение

В результате выполненных экспериментальных исследований показана возможность наводороживания микро- и наноструктурированных порошков кремния в плазме ВЧ-индукционного разряда. Содержание водорода в объеме порошка определяется размером частиц порошка, давлением водорода в реакционной камере и величиной ВЧ-мощности.

В основе механизма плазмохимического наводороживания лежит процесс химического взаимодействия атомов и активных радикалов водорода с поверхностью частиц порошка кремния, представляющую собой поверхность с нарушенным порядком упаковки атомов кремния.

При наводороживании порошков кремния в плазме ВЧ-индукционного разряда водород поступает в кремний в атомарной форме. Атомы водорода заполняют оборванные связи у кремния, образуя твердые растворы гидридов кремния. Тип и число химических Si–H-связей непосредственно зависят от температуры порошка, давления и расхода водорода, величины плотности прикладываемой ВЧ-мощности.

Список литературы

- [1] Bogdanović B., Brand R.A., Marjanović A., Schwickardi M., Tölle J. // J. of Alloys and Com. 2000. Vol. 302. N 1–2. P. 36–58.
- [2] Zaluska A., Zaluska L., Strom-Olsen O.L. // J. of Alloys and Com. 1999. N 288. P. 217–225.
- [3] Miller E.L., Rochelean R.E., Deng X.M. // In. J. Energy. 2003. N 28. P. 615–623.
- [4] Патент Российской Федерации № 2174162 от 27.09.2001.
- [5] Справочник. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение / Под ред. Д.Ю. Гамбургга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989. 672 с.
- [6] Ковалевский А.А., Строгова А.С., Долбик А.В., Лабунов В.А. // Матер. IV Российской конф. „Физические проблемы водородной энергетики“. СПб. 26–28 ноября 2007 г.
- [7] Ковалевский А.А., Строгова А.С., Лабунов В.А., Долбик А.В. Аккумуляция водорода микро- и наноразмерными порошками кремния // Матер. IV Российской конф. „Физические проблемы водородной энергетики“. СПб. 26–28 ноября 2007 г.
- [8] Лабунов В.А., Ковалевский А.А., Долбик А.В., Строгова А.С., Сауров А.Н., Басаев А.С. // ИФЖ. 2008. Т. 81. № 3. С. 587–591.
- [9] Zuttel // Mater. Today. 2003. September. P. 24–33.
- [10] Тарасов Б.П., Фокин В.П., Борисов Д.Н. и др. // In scientific j. for Alternative Energy and ecology. 2004. Vol. 15. P. 47–52.
- [11] Гойдин В.В., Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 11. С. 1328–1382.
- [12] Klauchar M., Hugher T. Ge System for Generating Hydrogen. U.S. Patent N 5634.341 (3.07.1997), 5.867.978 (9.02.1999).
- [13] Ковалевский А.А., Строгова А.С., Борисевич В.М., Шевченко А.А., Строгова Н.С. // V Российская конференция „Физические проблемы водородной энергетики“. СПб. 16–18 ноября 2009 г. С. 53–54.