

12

Воздушно-водородные топливные элементы с двухуровневым щелевым электродом на основе кремния

© *Е.В. Астрова, А.А. Томасов, Д.Н. Горячев,
Н.К. Зеленина, Е.Е. Терукова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: east@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 января 2010 г.

Предложена конструкция и технология изготовления двухуровневого щелевого электрода с помощью анизотропного травления кремния ориентации (110). Электрод содержит два слоя: один с широкими каналами, другой с узкими щелями. Первый служит для подачи газов в воздушно-водородном топливном элементе, второй может выполнять различные функции: 1) носителя катализатора и 2) газодиффузионного слоя. Показано, что при заполнении слоя с узкими щелями углерод-платиновыми каталитическими „чернилами“ можно получить более высокую удельную мощность на аноде за счет увеличения эффективной площади по сравнению с плоским носителем катализатора. Роль двухуровневого щелевого электрода в качестве газодиффузионной среды исследовалась при работе топливного элемента в режиме свободно-дышащего катода. В этом случае обнаружено улучшение мощностных характеристик по сравнению с углеродной бумагой и одноуровневым щелевым электродом из кремния.

Современные потребности по миниатюризации электрохимических устройств для преобразования энергии выдвигают на первый план интерес к кремниевым технологиям, способным обеспечить массовое производство и интеграцию этих устройств в одном чипе с электронными схемами. Хорошо развитые методы микромеханической обработки

кремния позволяют создавать кремниевые электроды со сквозными макропорами или щелями [1,2]. Ранее нами было предложено использовать технологию жидкостного анизотропного травления кремния для формирования глубоких сквозных щелей в кремнии ориентации (110). Использование на катодной стороне изготовленного таким методом одноуровневого щелевого электрода позволило получить влагонезависимый свободно дышащий топливный элемент (ТЭ) [3,4]. Структуры, содержащие каналы с высоким аспектным отношением глубины к ширине, привлекают внимание разработчиков также в связи с возможностью увеличить активную площадь катализатора в ТЭ. Наиболее эффективно использовать внутреннюю поверхность структуры было предложено фирмой Neah [5]. Они разработали безмембранные ТЭ на основе макропористого кремния [6], через который прокачивается смесь топлива и окислителя (метанола и азотной кислоты). Для создания воздушно-водородных ТЭ на основе полимерных мембран эффективную площадь поверхности можно увеличить с помощью профилирования электродов [7]. Чем глубже рельеф и меньше период структуры, тем больший выигрыш в площади можно получить. Вторая задача, которую помогает решить микромеханическая обработка кремния, это обеспечение эффективного газораспределения. Так в работе [8] с помощью глубокого реактивно-ионного травления кремния была сформирована двухслойная сетчатая структура, один из слоев которой был предназначен для создания газодиффузионной среды.

Целью настоящей работы явилась разработка и апробация двухуровневых щелевых электродов, сочетающих в единой монокристаллической структуре два слоя. Нижний слой с каналами служит для подачи водорода (или воздуха). Верхний слой может выполнять функцию либо активного слоя, имеющего повышенную эффективную площадь, либо только функцию газораспределения.

На рис. 1 показана конструкция двухуровневого электрода. Из схемы видно, что узкие щели верхнего слоя ориентированы поперек широких щелей (каналов) нижнего слоя, а точнее располагаются под углом 70° к ним. Таким образом, газ, поступающий по каналам нижнего слоя, попадает в щели верхнего слоя и растекается в горизонтальном направлении, распределяясь по всей поверхности электрода, примыкающей к протонпроводящей мембране. Каталитический слой может быть нанесен непосредственно на мембрану или внедрен в верхний слой электрода. Геометрические параметры верхнего слоя выбирались подобными тем,

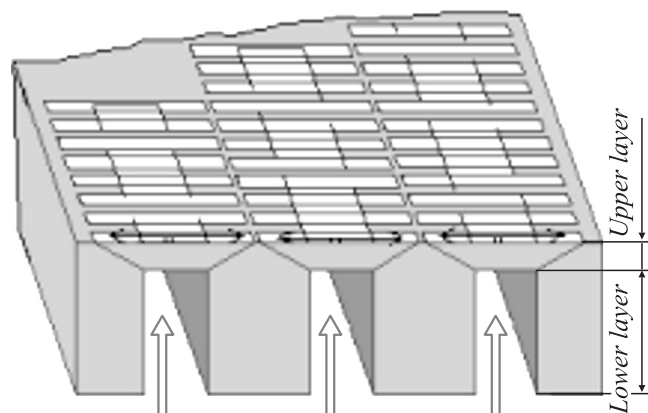


Рис. 1. Схематическое изображение двухуровневого щелевого электрода.

что имеют углеродная ткань и углеродная бумага, обычно используемые в качестве газодиффузионного слоя. Период щелей верхнего слоя составляет $15\ \mu\text{m}$ (ширина щелей $5\ \mu\text{m}$, глубина $30\ \mu\text{m}$). Эффективная площадь поверхности верхнего слоя в 4.4 раза больше, чем плоской поверхности. Каналы нижнего слоя разработанной структуры имеют толщину $350\ \mu\text{m}$ и период $500\ \mu\text{m}$ при ширине канала $200\ \mu\text{m}$.

Двухуровневые щелевые структуры были изготовлены с помощью анизотропного травления n^+ -кремния ориентации (110) и двусторонней фотолитографии. Травление проводилось в горячем растворе КОН через маску из нитрида и оксида кремния. Сначала протравливались глубокие каналы нижнего слоя, а затем щели верхнего слоя до получения сквозных отверстий. Готовая структура после удаления нитрида и оксида покрывалась слоем напыленного и гальванически осажденного золота с подслоем титана.

Двухуровневый щелевой электрод испытывался в составе ТЭ в качестве носителя катализатора с увеличенной эффективной площадью или в качестве газораспределительного слоя.

В первом случае каталитический слой наносился на верхнюю поверхность двухуровневого кремниевого электрода методом пульверизации. Использовались „чернила“, состоящие из водно-спиртового раствора протонпроводящего полимера Nafion и платинированного

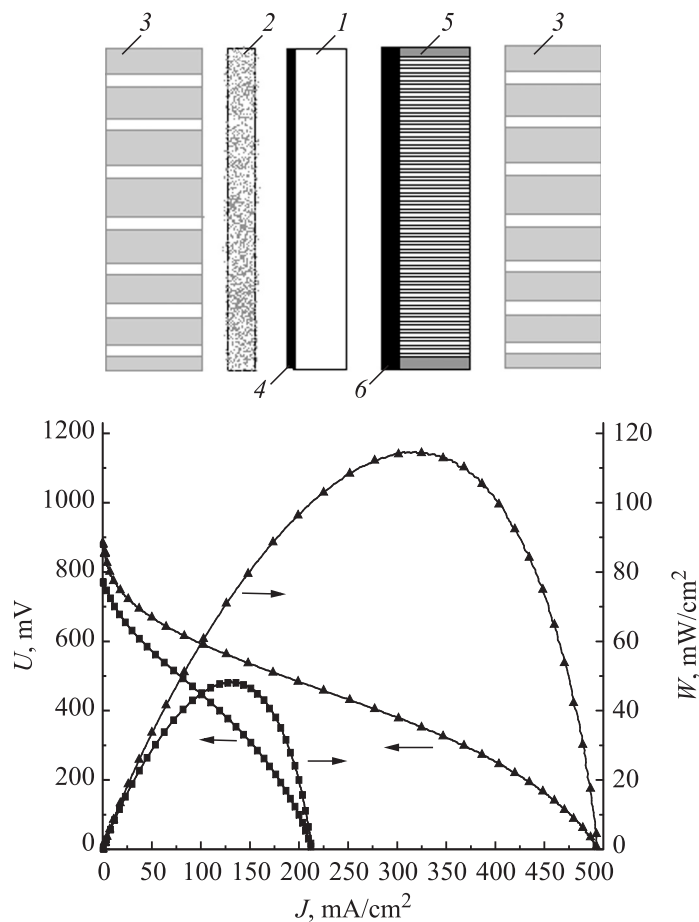


Рис. 2. Двухуровневый щелевой электрод в роли носителя катализатора: на вставке схема сборки ТЭ: 1 — протонпроводящая мембрана, 2 — углеродная бумага, 3 — металлические электроды с отверстиями для подачи газов, 4 — каталитический слой, нанесенный на мембрану, 5 — двухуровневый щелевой кремний, 6 — верхний слой двухуровневого Si с нанесенными на него каталитическими „чернилами“; в нижней части рисунка анодные нагрузочные характеристики для разных носителей каталитического слоя: двухуровневого щелевого кремния (▲) и углеродной бумаги (■).

Таблица 1. Характеристики каталитических слоев на разных носителях и соответствующие им мощности ТЭ при их использовании на аноде и катоде

Характеристика	На аноде		На катоде	
	Кремний	Бумага	Кремний	Бумага
Площадь электрода S , cm^2	2.56	5.76	2.56	5.76
Содержание Pt в активном слое, mg/cm^2	0.17	0.2	0.17	0.2
Удельная мощность, mW/cm^2	108.6	48.4	42.6	44.5
Каталитическая активность КА, mW/mg Pt	639	242	250	222

мелкодисперсного углерода (20% Pt). Прежде чем испарится растворитель, „чернила“ частично проникают в щели электрода (примерно наполовину толщины верхнего слоя), что, в свою очередь, приводит к увеличению реальной площади электрода. Для проведения сравнительных испытаний таких электродов аналогичный каталитический слой наносился на гидрофобную углеродную бумагу TORAY. Изготовленные таким образом электроды испытывались в качестве анодов или катодов в воздушно-водородных ТЭ. В качестве контрэлектрода использовалась полусборка, состоящая из активного углерод-платинового катализатора, нанесенного на одну сторону протонпроводящей мембраны (см. вставку на рис. 2). На анод собранной структуры подавался увлажненный водород под избыточным давлением 10–20 mm водяного столба, на катод — воздух с относительной влажностью 40–60%. Измерялись вольт-амперные характеристики ТЭ, рассчитывались максимальная удельная мощность (mW/cm^2) ТЭ и удельная каталитическая активность (mW/mg Pt) каталитического слоя (КА). На рис. 2 приведены нагрузочные характеристики для ТЭ, в котором двухуровневый щелевой электрод или углеродная бумага, полученные вышеописанным способом, использовались на анодной стороне ТЭ. Характеристики, полученные при использовании этих структур как на аноде, так и на катоде, сведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что при использовании двухуровневого кремниевого электрода в качестве анода, по сравнению с аналогичным электродом на основе углеродной бумаги, наблюдается выигрыш по максимальной удельной мощности ТЭ в 2.2 раза и по КА в 2.6 раза. В то же время при использовании двухуровневого электрода

Таблица 2. Мощность ТЭ при использовании различных газодиффузионных слоев на катоде

№	Слой на катоде	Максимальная полная мощность, mW	Площадь поверхности, см ²	Максимальная удельная мощность, mW/cm ²
1	Углеродная бумага	810	5.76	145
2	Одноуровневый щелевой Si	980	4.0	250
3	Двухуровневый щелевой Si	680	2.56	260
4	Бумага + одноуровневый щелевой Si	1070	4.0	280
5	Бумага + двухуровневый щелевой Si	850	2.56	340

в качестве катода максимальная удельная мощность и КА платины практически не изменились по сравнению с углеродной бумагой. Можно предположить, что это связано со сложностью катодных диффузионных процессов — кроме диффузии воздуха в сторону активного слоя имеет место диффузия азота и паров воды в обратном направлении, в результате чего кислород воздуха не проникает на всю глубину каталитического слоя. Однако дальнейшая оптимизация структуры верхнего слоя двухуровневого Si позволит решить эту проблему.

Во втором случае исследовалось влияние различных газораспределительных слоев на катодной стороне ТЭ. Для этого использовался стандартный мембранно-электродный блок BASF, состоящий из протонпроводящей мембраны с нанесенными на нее с обеих сторон каталитическими слоями. На катодной стороне ТЭ использовались различные комбинации слоев, перечисленные в табл. 2. На вставке к рис. 3 показана схема слоев для случая 5 из этой таблицы. На рис. 3 приведены нагрузочные характеристики ТЭ, соответствующие п. 1 и 5 табл. 2. Использованный для сравнения одноуровневый щелевой электрод [3,4] имел сквозные каналы с периодом 150 μm (ширина щелей 50 μm). Измерения проводились в режиме свободнодышащего катода при комнатной температуре. Влажность воздуха и водорода составляла соответственно ~ 50 и ~ 5% при избыточном давлении H₂ ~ 0.02 atm. Из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 3, видно существенное преимущество щелевых электродов по сравнению с бумагой и некоторое превосходство двухуровневого электрода по сравнению с одноуровневым.

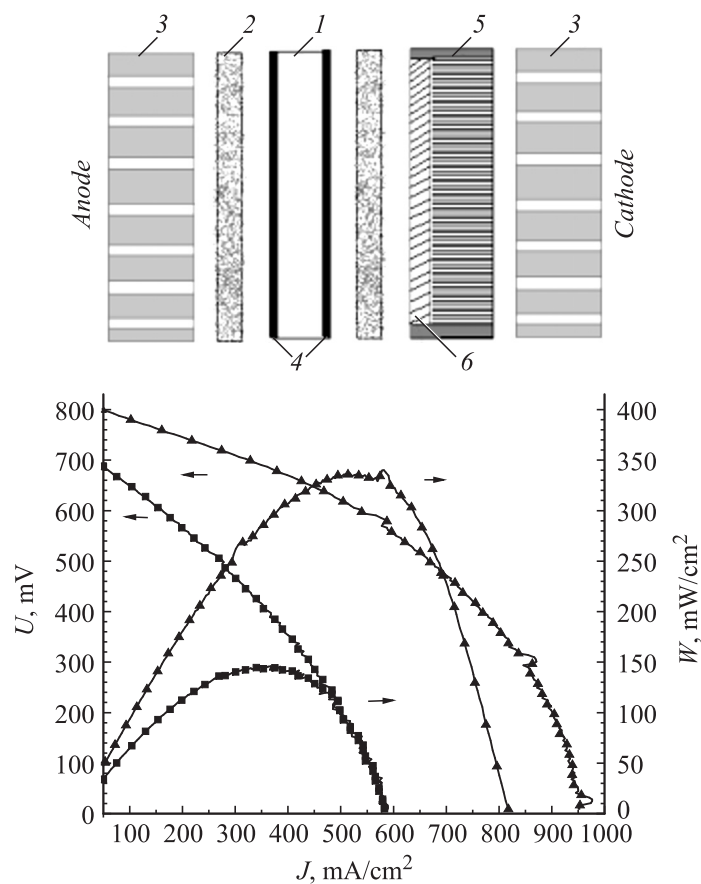


Рис. 3. Двухуровневый щелевой электрод в роли газораспределительного слоя на катоде; на вставке схема сборки ТЭ: 1 — протонпроводящая мембрана, 2 — углеродная бумага, 3 — металлические электроды с отверстиями для подачи газов, 4 — каталитический слой, нанесенный на мембрану, 5 — двухуровневый щелевой кремний, 6 — верхний слой двухуровневого Si. В нижней части рисунка нагрузочные вольт-амперные и вольт-мощностные характеристики: варианты 1 (■) и 5 (▲) таблицы 2.

Таким образом, проведенные эксперименты указывают на перспективность использования двухуровневого щелевого кремния в микротопливных элементах как в качестве носителя катализатора с уве-

личенной эффективной площадью, так и для улучшения параметров газодиффузионного слоя. Решение вопроса по улучшению адгезии „чернил“ к поверхности щелевого электрода и оптимизация геометрических параметров щелевого кремния позволяют рассчитывать на дальнейшее улучшение характеристик ТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президиума РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“, гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-2951.2008.2 и НОЦ „Водородная энергетика“ ГК № 02.740.11.0051.

Авторы выражают признательность Л.С. Рагузиной и А.Д. Смирнову за изготовление щелевых электродов.

Список литературы

- [1] *Pichhonat T., Gauthier-Manuel B.* // *Microsyst. Technol.* 2007. V. 13. P. 1671–1678.
- [2] *Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Забродский А.Г.* // *Альтернативная энергетика и экология.* 2007. № 2. С. 60–65.
- [3] *Гуревич С.А., Андроников Д.А., Астрова Е.В., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Теруков Е.И., Томасов А.А.* // *Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике.* Москва, 1–2 декабря 2009. С. 39–43.
- [4] *Гуревич С.А., Андроников Д.А., Астрова Е.В., Горохов М.В., Зеленина Н.К., Кожевин В.М., Теруков Е.И., Томасов А.А.* Тезисы докл. V Всероссийской конференции „Физические проблемы водородной энергетики“. С.-Петербург, 16–18 ноября 2009. С. 120–121.
- [5] *Ohlsen L.* // *Extended Abstracts of the 4th Int. Conf. Porous Semiconductors — Science and Technology.* Cullera-Valencia, Spain 14-19.03.2004 / Ed. L. Canham, A. Nissiopoulou, V. Parkhulik. Abstract 1–3.
- [6] *Homa A.* // *Presentation at Small Fuel Cells Conference,* April 3, 2006. www.neahpower.com.
- [7] *Lee S.J., Cha S.W., Liu Y.C., O'Hayre R., Rrinz F.B.* // *Micro-Power Sources / Massoud H.Z., Baumvol I., Hirose M., Poindexter E.H., Ed. PV 2000-3.* The Electrochemical Society Proceeding Series. Pennington, NJ, 2000.
- [8] *Modroukas D., Modi V., Frechette L.G., J. Micromech J.* // *Microeng.* 2005. V. 15. S193–S201.