ВИКОРИСТАННЯ У ВОДНЕВІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ ПОРОШКІВ І КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО ТА КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

А.І. МАНІЛОВ, С.В. ЛИТВИНЕНКО, С.О. АЛЄКСЄЄВ, Г.В. КУЗНЕЦОВ, В.А. СКРИШЕВСЬКИЙ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Інститут високих технологій (Вул. Володимирська, 64, Київ 01033)

удк 53.06, 53.043 ©2010

Досліджено порошки кристалічного кремнію, фракції поруватого кремнію (ПК) та композити на основі ПК і Рd з точки зору їх застосування як твердотільних джерел водню. Виділення H_2 ініціювалось розчинами $H_2O:C_2H_5OH:NH_3$. Проведено порівняльний аналіз цих матеріалів по загальному виходу H_2 (тобто за загальним запасом енергії) і за швидкістю його виділення (тобто за потужністю). Визначено, що найбільш ефективним матеріалом для таких застосувань є порошок ПК, виготовлений за електрохімічною технологією. Показано, що обробка ПК і композитів газоподібним H_2 має незначний вплив на виділення водню цими матеріалами. Досліджено вплив концентрації NH₃, температури та освітлення на кінетику виділення H_2 .

1. Вступ

Воднева енергетика є одним із перспективних напрямків сучасних досліджень. Важливою задачею цієї галузі є розробка безпечних та мобільних засобів утримування водню. Таким вимогам відповідають твердотільні накопичувачі на основі метал–гідридів або наноструктурованих матеріалів [1].

Поруватий кремній (ПК) є одним із сучасних матеріалів, що застосовують для потреб водневої енергетики [2]. ПК може виступати джерелом водню за рахунок наявності на його поверхні силанових груп SiH_x, x = 1–3, які виникають протягом виготовлення [3, 4]. Перевагами даного матеріалу є високий вміст водню (до 6% по масі), легкість його вивільнення та значна інтенсивність десорбції H₂. Основним недоліком ПК є велика складність відновлення вмісту водню після одного циклу десорбції H₂, що зумовлено окисленням кремнію [4]. Для виділення водню з ПК застосовують такі методи: нагрівання [3, 4], освітлення ультрафіолетом [5] і реакція з водою [4, 6, 7]. Недоліком перших двох методів є можливість окислення десорбованого H₂ з утворенням води, що створює по-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

требу проводити десорбцію у високому вакуумі або інертній атмосфері. Тому більш практичним є одержання водню за рахунок реакції з водою у присутності каталізатора. Причому виділення водню спостерігається як для поруватої, так і для кристалічної фази кремнію [7].

Сучасні технології дозволяють створювати фракції кремнію і ПК із заданими розмірами частинок, морфологією поверхні і рівнем фрактальності [8]. Це відображається на вмісті водню у матеріалі та інтенсивності десорбції H_2 [9]. Крім того, існує можливість збільшення вмісту водню у ПК шляхом додаткової обробки матеріалу у газоподібному H_2 . Застосування каталізаторів реакцій гідрогенізації дозволяє інтенсифікувати взаємодію H_2 з матеріалом. До таких каталізаторів відносять метали платинової групи, найефективнішим з яких є паладій. Це пов'язано з найбільшим серед інших металів рівнем розчинності водню у Pd, а також дисоціацією молекул H_2 на атоми при взаємодії з поверхнею металу [10–12].

Мета даного дослідження – визначити, який матеріал серед порошків кремнію, фракцій ПК або композитів на основі ПК і Рd є найефективнішим накопичувачем водню: по загальній кількості H₂ (тобто по загальному запасу енергії) і по швидкості його виділення (тобто по потужності).

2. Виготовлення зразків

Досліджували такі види зразків: порошки кристалічного кремнію (c-Si), фракції ПК із різними розмірами частинок (виготовлені методом хімічного травлення), порошок і вільні шари мезо-ПК (створені за анодною технологією), композити на основі вільних шарів мезо-ПК з введеними у пори частинками Pd (1% або 10% вмісту по масі). Порошки с-Si було виготовлено з кремнію р- ($\Omega \rho = 2, 5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) або р⁺⁺-типу ($\Omega \rho = 0, 001 - 0, 003 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Виділення фракцій із частинками різного розміру виконано шляхом поетапного осадження порошків у воді. Через певний час (2 хв, 8 хв, 32 хв і 120 хв від розміщення порошку у воді) утворений осад відбирали та висушували на повітрі. Таким способом утворено чотири фракції порошку Si, величина частинок яких є тим меншою, чим більший час витримки у воді.

Для забезпечення покриття поверхні частинок SiH_x групами порошки витримували у розчині H₂O: HF: HNO₃ (співвідношення 20:4:1) при температурі 40–60 °C протягом 10–60 хв. У процесі травлення на поверхні частинок утворювався шар поруватого кремнію. Відповідно до збільшення питомої поверхні частинок зростав вміст водню у них [9].

Вільні шари мезо-ПК (поруватість 55%, товщина 300 мкм) одержували шляхом електрохімічного травлення (100 мА/см²) пластини кремнію (p⁺⁺, орієнтація (100), $\Omega = 0,001$ Ом·см) у суміші 48% НF з етиловим спиртом (співвідношення 1:1 за об'ємом) протягом 2 год. Після закінчення анодування плівку ПК відділяли від основи сильним імпульсом струму (1 А/см², 5 сек).

Для введення металічного Pd у вільні шари ПК їх обробляли розчинами ацетату паладію $(Pd(CH_3CO_2)_2)$ в ацетонітрилі. Це супроводжувалось процесами відновлення Pd на поверхні ПК. Безпосередньо перед обробкою для видалення оксидного шару вихідні зразки ПК промивали сумішшю HF(48%):етанол (1:9) протягом 5 хв, потім чистим етанолом та висушували на повітрі. Далі зразки ПК поміщали у ацетонітрильні розчини ацетату паладію на 1 год, з ультразвуковим перемішуванням, після чого промивали ацетонітрилом та висушували на повітрі. Об'єм розчинів Pd(CH₃CO₂)₂ становив 1 мл розчину на 10 мг ПК, концентрація – 0,001 моль/л та 0.01 моль/л для одержання зразків з 1% та 10% масовим вмістом Pd відповідно. Знебарвлення розчинів, що мали вихідний жовтий колір, по закінченню обробки, та зростання маси зразків, вказує на повне осадження паладію.

3. Експеримент

Виділення водню зі зразків ініційоване розчином $H_2O:C_2H_5OH:NH_3(10\%)$ у співвідношенні 5:1:1 за об'ємом (зазвичай 0,2 мл розчину на 1 мг зразка). Оскільки мольна кількість аміаку значно менша за мольну кількість кремнію, то він є каталізатором, а не реагентом. Етиловий спирт сприяє кращій змочу-

ваності зразків. Тобто, у такий спосіб реалізувалась реакція зразків з водою, кінцевими продуктами якої є молекулярний водень і гідратований оксид кремнію (кремнієва кислота), що можна проілюструвати загальною схемою

$$SiH_x + (2+y)H_2O = SiO_2yH_2O + (2+x/2)H_2.$$
 (1)

Коли вода взаємодіє з поверхнею ПК, відбуваються два основних процеси: реакція з кремнієвими зв'язками та реакція з силановими групами:



$$\begin{array}{c} H \\ Si \\ Si \\ \end{array} + H_2O \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ Si \\ Si \\ \end{array} + H_2. \tag{3}$$

Резервуар зі зразком у розчині за допомогою трубки підводили до запаяного зверху вимірювального циліндра з водою, зануреного у стакан. Виділення газу супроводжувалось зниженням рівня водяного стовпа у циліндрі, за яким визначався об'єм H₂. Систематичні похибки за рахунок надлишкового тиску витісненої води, випаровування розчину та розчинності H₂ у воді є незначними (< 10 %), і тому не враховувались.

Обробку зразків молекулярним H₂ здійснювали за допомогою генератора водню "Градієнт-М1". Встановлено парціальний тиск водню 50 кПа, який витримували протягом 15 хвилин. Повітря попередньо не відкачувалось. Утримування водню з газової фази у зразках контролювали вимірами ємності та опору структури.

Спектри пропускання реєстрували за допомогою фур'є-спектрометра Perkin Elmer Spectrum BXII у діапазоні 7800–400 см⁻¹. Для цього виготовляли таблетки шляхом пресування суміші порошку зразка з КВг. Суміш робили у співвідношенні зразок:КВг як 1:25 за масою.

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8



Рис. 1. Кінетика виділення водню протягом перших 30 хв реакції у темряві: *a* – кінетика виділення водню із різних фракцій кремнію при температурі 50 °C; *b* – кінетика виділення водню у вільних шарах ПК з різним вмістом Pd при 20 °C. Суцільні точки відповідають зразкам, які оброблялись воднем, порожні точки – референтним зразкам

4. Результати та їх обговорення

4.1. Виділення водню із фракцій кремнію

Інтенсивність виділення водню у розчині визначено долею фази поруватого кремнію у зразках. Найшвидше виділення H_2 проходить у мезо-ПК, виготовленому за анодною технологією (порошку та вільному шарі) (рис. 1,*a*). Порошки, травлені хімічно (оброблені розчином H_2O : HF:HNO₃), характеризуються повільнішими темпами утворення H_2 , на стільки меншими, на скільки більший розмір частинок у фракції. Найменші показники інтенсивності реакції мають нетравлені порошки кремнію. Слід відзначити, що для початку помітної реакції розчину з кристалічним Si необхідна температура, не менша 50 °C. Водночас, ПК реагує вже при кімнатній температурі.

Виділення водню з ПК має найбільшу інтенсивність протягом перших хвилин реакції, кінетика виходу газу має нелінійний характер. Такий хід кривої визначається першочерговим руйнуванням Si–H₃ та Si–H₂ груп. Розвинена поверхня ПК також суттєво інтенсифікує реакції Si–Si та Si–H зв'язків з водою. Останній ефект дає суттєвий внесок у швидкість виділення H₂, оскільки кремній є менш стійким до окиснення порівняно з Si–H групами, що пояснюється меншою енергією хімічного зв'язку Si–Si у порівнянні з Si–H [6].

ПК, травлений за анодною технологією, містить найбільшу кількість поруватої фази, а отже, і більшу кількість Si-H_x груп, із $x \ge 2$ [9]. Хімічно траввідповідно, меншу кількість силанових груп, а також більші розміри кристалічних ядер Si. Причому таке погіршення властивостей проявляється тим значніше, чим більша величина частинок. Подібні міркування пояснюють ефект спадання швидкості виділення H_2 зі збільшенням розміру частинок у фракціях Si (див. рис. 1,*a*). Нетравлені порошки кремнію не містять поруватої фази, і практично не мають поверхневих Si–H_x груп. Крім того, поверхня нетравленого кремнію частково окиснена. Це зумовлює низьку інтенсивність виділення H_2 та відсутність реакції з водою при кімнатній температурі. Нагрівання розчину приводить до збільшення проникності оксидного шару, а тому стимулює реакцію.

лені порошки Si мають менш розвинену поверхню, і,

Зазначені міркування підтверджуються відповідними змінами IЧ спектрів пропускання (рис. 2). Силанові Si–H_x (x = 1, 2, 3) групи проявляються зоною поглинання валентних (2080–2140 см⁻¹) і смугами деформаційних (621–663, 906–909 см⁻¹) коливань. Після перших 30 хв реакції залишається єдина смуга поглинання меншої інтенсивності з мінімумом при 2085–2100 см⁻¹. Завершення реакції при кімнатній температурі характеризується повним руйнуванням Si–H_x зв'язків, що визначається зникненням відповідних зон поглинання у спектрах.

Значна активність кремнієвих зв'язків при взаємодії з водою підтверджується інтенсивним формуванням поверхневих фрагментів O₃SiH на початку реакції, на що вказує наявність смуг поглинання ва-



Рис. 2. ІЧ спектри пропускання таблеток вільних шарів ПК на різних етапах реакції

лентних (2256–2264 см⁻¹) та деформаційних (879–882 см⁻¹) коливань зв'язку Si–H у цьому фрагменті. При подальшій реакції O₃SiH зв'язки руйнуються, поглинання у цій зоні значно зменшується, повністю зникаючи після нагрівання розчину до 60–70 °C.

Оксидна фаза проявляється смугами поглинання, які відповідають валентним (1070–1086 см $^{-1}$) та деформаційним (455–470 см⁻¹, 798–800 см⁻¹) коливанням SiO₂ (Si-O-Si) (рис. 1,b). Слід відзначити також присутність поздовжніх мод SiO_x (1152–1220 см⁻¹), які, зазвичай, спостерігаються у плівках SiO₂ на кремнієвій підкладці при похилому падінні рполяризованого світла [13]. У таблетках умова виникнення поздовжніх мод виконується автоматично. Величина поглинання у спектральних смугах оксидів значно зростає після перших 30 хв реакції і надалі поступово продовжує своє збільшення. Відбувається розширення смуги валентних коливань Si-O-Si (1070–1086 см⁻¹) і слабкий зсув її мінімуму на 3–5 см⁻¹ до більших хвильових чисел. Особливо це проявляється при нагріванні розчину. Тобто у ході реакції шар оксиду потовщується та ущільнюється, стаючи більш наближеним до стехіометричного [13].

Відображення у спектрах знайшли утворення, пов'язані із наявністю залишків розчину у порах матеріалу і адсорбцією відповідних молекул. Смуга поглинання у зоні валентних коливань ОН (2600–3780 см⁻¹) і пік деформаційних коливань H₂O (1637–1645 см⁻¹) є значно вираженими протягом усіх етапів реакції. Суттєвих змін від початку реакції зазначені зони не зазнають. Пік поглинання при 952–959 см⁻¹ відповідає деформаційним симетричним коливанням аміаку. Супроводжуючі піки валентних (3334 см⁻¹) і деформаційних коливань вигину (1625 см⁻¹) NH₃ мають міститися у інтенсивних смугах поглинання води [14]. Залишки етилового спирту у структурі проявляються піками поглинання валентних симетричних (2852–2860 см⁻¹), асиметричних (2922–2928 см⁻¹) та деформаційних коливань CH_x (1398–1410, 1430–1460 см⁻¹) [15]. Смуги поглинання води, спирту та аміаку залишаються інтенсивними після третього етапу, навіть у випадку витримки протягом 3–4 діб після реакції.

Закономірності зміни ІЧ спектрів порошків Si мають характер, подібний до спектрів ПК, з урахуванням меншої інтенсивності поглинання у зоні SiH_x, та більшої – у смугах Si–O–Si.

Спостереження за виділенням водню протягом тривалого часу підтверджують особливості, відзначені при аналізі початкових моментів реакції зразків у розчині (див. таблицю). Виділення H₂ з ПК при кімнатній температурі триває не більше доби, і наприкінці процесу матеріал перетворюється на гідратований оксид. Кристалічний кремній у нагрітому розчині (50-70 °C) реагує протягом тривалого часу (не менше декількох діб). Тобто, у досліджуваних зразках першочергово руйнується шар ПК, після чого розпочинається взаємодія кристалічних ядер Si з водою (за умови нагрівання розчину, яке зумовлює зростання проникності оксидного шару). Причому повного перетворення кристалічної фази кремнію у оксид не спостерігалося, що вказує на можливість більшого видобутку H₂ з таких структур. Останнє твердження пояснюється такими міркуваннями. При порівнянні схем реакцій (3) і (5), які відповідають випадкам кристалічного Si та високоякісного ПК, видно, що внесок

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

Тип зразка	V _{на} за 30 хв,	V _{на} на 30 хв.	V _{на} за 18 год,	V _{н.} , на 18 год,
	мл/мг	10 ³ ·мл/мг·хв	мл/мг	$10^3 \cdot MJ/MF \cdot XB$
	Реакція при 50) °C		
Порошок Si, нетравлений, фракція 32 хв	0,02	0,5	$0,\!13$	0,05
Порошок Si, травлений HF, фракція 2 хв	0,115	1	0,3	0,07
Порошок Si, травлений HF, фракція 8 хв	0,135	1,5	$0,\!45$	0,07
Порошок Si, травлений HF, фракція 32 хв	0,265	3,3	0,77	$0,\!21$
Порошок Si, електрохімічно травлений HF	1,58	2	$1,\!6$	0
Вільний шар por-Si	1,5	6	1,55	0
	Реакція при 20)°C		
Вільний шар por-Si,	1,14	5	1,3	0
Вільний шар por-Si, оброблений H ₂	1,14	14	$1,\!37$	0
Вільний шар por-Si $+1\%$ Pd	0,76	8	1,14	0
Вільний шар por-Si $+1\%$ Pd, оброблений H_2	0,91	18	$1,\!27$	0
Вільний шар рог-Si $+10\%$ Pd	$0,\!47$	10	0,52	0
Вільний шар рог-Si $+10\%$ Pd, оброблений H $_2$	0,16	7	$0,\!17$	0

Вихід водню зі зразків протягом тривалого	періоду та інт	енсивність його	виділення ($V_{\rm H_2}$,	$ u_{\mathrm{H_2}}$ – вихідний об'є
та швидкість виділення водню відповідно)				

SiH_{1,2} груп у загальну кількість виділеного водню є не більшим за 1/3. Кількісно максимальний теоретично можливий вихід H₂ з кристалічного Si дорівнює 1,6 л/г, а з SiH₂ груп – 2,24 л/г. Тобто наявність кристалічної фази Si відображається більше на ускладненні і сповільненні процесу видобутку водню, порівняно з ПК, ніж на зменшенні загальної кількості H₂, яка може бути виділена.

4.2. Вплив Pd і обробки воднем на вихід реакції

Зразки із Pd містять значно більше оксидної фази і менше силанових груп у порівнянні з чистим ПК (рис. 3, a, b), що пояснюється окисненням Si–Si та Si– H_x зв'язків при відновленні Pd на поверхні ПК за рахунок наявності домішок води у ацетонітрилі.

Це приводить до сповільнення десорбції водню, більшої лінійності кінетичної кривої (рис. 1, b) і зменшення загального об'єму виділеного газу (див. таблицю). Закономірності зміни ІЧ спектрів протягом реакції подібні до ПК. Слід відзначити сповільнення руйнування Si–H_x зв'язків протягом реакції при збільшенні вмісту Pd у зразках (рис. 3, c). Це є наслідком перешкоджання проникнення розчину всередину структури частинками металу, а також наявністю більшого початкового шару оксиду кремнію, який відіграє захисну роль.

Попередня обробка зразків молекулярним H_2 не вносить помітного впливу у кінетику реакції (див. рис. 1, b). Отримуваний приріст у виході водню є малим порівняно з розкидом величини його початкового

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

вмісту. Причому це справедливо як для чистого ПК, так і у випадку присутності Pd. Останнє зумовлено такими причинами. По-перше, у композитах ПК з Pd присутні фази оксиду і силіциду паладію, які є пасивними щодо водню. По-друге, наявність кисню та гідроксильних груп адсорбованих на Pd приводить до взаємодії частини водню з ними. По-третє, осаджені металічні частинки знаходяться тільки у приповерхневій області структури (згідно з результатами дослідження бічного зламу зразків оптичним мікроскопом). Тому очікувана дисоціація і абсорбція молекул водню проходить лише зверху зразка, а не по всій невпорядкованій поверхні ПК. Отже, стимуляція проникнення всередину ґратки і на поверхневі рівні завдяки розщепленню на атоми Н проходить тільки у місцях безпосереднього контакту Pd-Si. У всій іншій (глибшій) частині структури накопичення водню проходить як для звичайного ПК. І тоді шар Pd заважає, оскільки затримує частину водню від проникнення в глибину пор. Безпосереднє накопичення водню у Pd не має суттєво впливати на вихід реакції внаслідок малої кількості осадженого металу.

4.3. Вплив зовнішніх факторів (концентрації каталізатора, температури і освітлення) на кінетику виділення водню

Інтенсивність виділення водню залежить також від низки зовнішніх факторів, таких як концентрація каталізатора у розчині, температура та освітлення.



Рис. 3. IЧ спектри пропускання таблеток зразків із різним вмістом Pd



Рис. 4. Кінетика ефузії водню з фракції ПК (32 хв) у розчині при освітленні світлодіодом (470 нм) та у темряві

Зростання концентрації аміаку у розчині відзначається збільшенням інтенсивності реакції. Кількісно отримано зростання швидкості виділення H_2 на 5–10% при збільшенні концентрації аміаку в 2 рази. Причому впливу відсоткового вмісту аміаку на загальний вихід водню не спостерігали, що підтверджує каталітичну роль NH₃.

Пришвидшення виділення водню спостерігається при підвищенні температури розчину. Це пояснюється більшою інтенсивністю взаємодії води з кремнієм і збільшенням проникності шару оксиду кремнію. Крім того, якщо при кімнатній температурі реагує тільки порувата фаза кремнію, то при нагріванні розчину до 50 °C розпочинається реакція води і з кристалічною фазою. Відповідно загальний вихід водню з ПК також зростає при нагріванні (див. таблицю), оскільки у реакцію вступають залишки с-Si у структурі. У такий спосіб, керуючи температурою розчину, можливо розділяти внесок кристалічної і поруватої фаз Si у загальний вихід водню.

Освітлення ПК сприяє зростанню виходу водню у реакції, проте має особливості. Опромінювання червоним світлодіодом не позначалося на кінетиці виділення H_2 , тоді як синій світлодіод (470 нм) давав помітний ефект (рис. 4). Причому в експерименті температура розчину стабілізувалась для виключення впливу її зміни на кінетику. Подібні результати для випадку освітлення ультрафіолетом отримано у [16]. Слід відзначити, що відносне зростання виходу H_2 при освітленні (470 нм) проявляється через певний час реакції (1–5 год). У початкові моменти кінетики

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

освітленого і неосвітленого зразків мають подібний характер.

5. Висновки

Найбільш ефективним джерелом водню є ПК, виготовлений за технологією електрохімічного травлення як за загальним вмістом водню (за рахунок значного покриття поверхні SiH_x групами), так і за інтенсивністю його виділення (за рахунок стимулювання реакції з водою, зумовленого розвинутою поверхнею структури). Порошки чистого с-Si відзначаються найгіршими показниками виділення H_2 та потребують нагрівання розчину для підтримування реакції. Фракції кремнію взаємодіють із водою тим краще, чим менший розмір їх частинок, та чим більша доля у них поруватої фази. Додавання Pd приводить до зменшення вмісту водню у зразках внаслідок часткового окиснення кремнію.

Інтенсивністю виділення H_2 при реакції ПК з водою та каталізатором можливо керувати за допомогою варіації концентрації аміаку, температури і освітлення.

Попередня обробка зразків молекулярним H_2 приводить до незначного приросту вмісту водню і не вносить помітного впливу на кінетику реакції. Отримуваний приріст у виході водню є малим порівняно з розкидом величини його початкового вмісту. Причому це справедливо як для чистого ПК, так і у випадку присутності Pd. Що може бути пояснено: (*a*) існуванням фаз оксиду кремнію і силіциду паладію, які є пасивними щодо водню; (*b*) наявністю кисню та гідроксильних груп, адсорбованих на Pd і Si; (*c*) розміщенням частинок Pd лише у приповерхневому шарі структури.

Робота частково підтримана Міністерством освіти і науки України в межах програми EGIDE–Дніпро (проект M/65-2009).

- M. Conte, P.P. Prosini, and S. Passerini, Mater. Sci. Eng. B 108, 2 (2004).
- Ch.-Y. Lee, Sh.-J. Lee, Y.-Ch. Hu, W.-P. Shih, W.-Y. Fan, and Ch.-W. Chuang, Int. J. Hydr. Energy 34, 6457 (2009).
- P. Gupta, V.L. Colvin, and S.M. George, Phys. Rev. B 37, 8234 (1988).
- V. Lysenko, F. Bidault, S. Alekseev, V. Zaitsev, D. Barbier, Ch. Turpin, F. Geobaldo, P. Rivolo, and E. Garrone, J. Phys. Chem. B 109, 19711 (2005).

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

- L.T.T. Tuyen, N.T.T. Tam, N.H. Quang, N.X. Nghia, D.D. Khang, and P.H. Khoi, Mater. Sci. Eng. C 15, 133 (2001).
- Р.Н. Барабаш, С.А. Алексеев, В.Н. Зайцев, Д. Барбье, Укр. хим. журн. 72, 78 (2006).
- Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, И.В. Протасова, В.М. Кашкаров, Письма в ЖТФ 28, 45 (2002).
- 8. V. Parkhutik, Sol. St. Electron. 43, 1121 (1999).
- V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, D. Barbier, and V. Skryshevsky, Appl. Surf. Sci. 230, 425 (2004).
- V.A. Skryshevsky, V. Polischuk, A.I. Manilov, I.V. Gavrilchenko, and R.V. Skryshevsky, Sens. Electron. Microsyst. Technol. 2, 21 (2008).
- S.U. Rather, R. Zacharia, S.W. Hwang, M.U. Naik, and K.S. Nahm, Chem. Phys. Lett. **438**, 78 (2007).
- F. Rahimi and A. Irajizad, Sens. Actuat. B 115, 164 (2006).
- V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, and V.A. Skryshevsky, Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films (Wiley, New York, 2003).
- F. Geobaldo, P. Rivoloa, G.P. Salvador, G. Amato, L. Boarino, and E. Garrone, Sens. Actuat. B 100, 205 (2004).
- J.E. Bateman, B.R. Horrocks, and A. Houlton, J. Chem. Soc. 93, 2427 (1997).
- H. Bahruji, M. Bowker, and P.R. Davies, Int. J. Hydr. Energy 34, 8504 (2009).

Одержано 10.12.09

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ВОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ ПОРОШКОВ И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

А.И. Манилов, С.В. Литвиненко, С.А. Алексеев, Г.В. Кузнецов, В.А. Скрышевский

Резюме

Исследованы порошки кристаллического кремния, фракции пористого кремния (ПК) и композиты на основе ПК и Pd с точки зрения их применения в качестве твердотельных источников водорода. Выделение H_2 было инициировано растворами $H_2O:C_2H_5OH:NH_3$. Проведен сравнительный анализ этих материалов по общему выходу H_2 (т. е. по общему запасу энергии) и по скорости его выделения (т. е. по мощности). Определено, что наиболее эффективным материалом для таких применений является порошок ПК, изготовленный по электрохимической технологии. Показано, что обработка ПК и композитов газообразным H_2 имеет незначительное влияние на выделение водорода этими материалами. Исследовано влияние концентрации NH_3 , температуры и освещения на кинетику выделения H_2 .

USE OF POWDERS AND COMPOSITES BASED ON POROUS AND CRYSTALLINE SILICON IN THE HYDROGEN POWER INDUSTRY

A.I. Manilov, S.V. Litvinenko, S.A. Alekseev, G.V. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky

Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv (64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01033, Ukraine)

Summary

Crystalline silicon powders, porous silicon (PS) fractions, and composites based on PS and Pd are studied from the viewpoint of their use as solid-state hydrogen sources. The H_2 release was initiated by $H_2O:C_2H_5OH:NH_3$ solutions. A comparative analysis of these materials with respect to the total yield of H_2 (i.e. total energy store) and the rate of its release (i.e. power) is performed. It is determined that the most effective material for such applications is A PS powder produced according to the electrochemical technology. It is shown that the treatment of PS and composites with gaseous H_2 insignificantly influences the release of hydrogen from these materials. The effect of the NH₃ concentration, temperature, and illumination on the kinetics of H_2 release is studied.