

12

Портативные влагонезависимые воздушно-водородные топливные элементы с газораспределительной пластиной на основе щелевого кремния

© *Е.В. Астрова, Д.А. Андроников, М.В. Горохов, Н.К. Зеленина,
В.М. Кожевин, Е.И. Теруков, А.А. Томасов, С.А. Гуревич*

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

В окончательной редакции 3 февраля 2010 г.

Приведены результаты исследования характеристик портативных воздушно-водородных топливных элементов, работающих в режиме свободно-дышащего катода, с новым газораспределительным элементом на катодной стороне в виде кремниевой пластины с узкими сквозными щелями (щелевой кремний). Показано, что использование пластины щелевого кремния приводит к существенному ослаблению зависимости характеристик топливного элемента от влажности окружающей среды в широком диапазоне температур. При фиксированной температуре вариации относительной влажности окружающего воздуха в пределах от 50 до 98% приводят к изменению мощности элемента не более чем на 10%.

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке портативных источников питания на основе топливных элементов (ТЭ) [1]. В портативных источниках используются ТЭ сравнительно малой мощности, от единиц до нескольких десятков ватт. При этом разрабатываются различные варианты ТЭ, работающие как на жидком топливе, так и на водороде. Как правило, в водородных ТЭ малой мощ-

ности на анод подается водород высокой чистоты, а кислород на катод поступает из окружающего воздуха (воздушно-водородные топливные элементы, ВВТЭ). В ВВТЭ возможны два варианта подачи воздуха на катод: принудительная, с использованием микровентиляторов, или за счет естественной конвекции воздуха — элементы со свободно-дышащим катодом [2–9]. В первом варианте отсутствуют диффузионные ограничения на поступление кислорода к поверхности катода, однако использование вентиляторов неизбежно ведет к снижению КПД и увеличению габаритов и веса источника. В элементах со свободно-дышащим катодом таких потерь энергии нет. Но в то же время диффузионные ограничения по поступлению кислорода на катод могут играть существенную роль, и, кроме того, параметры водного баланса внутри элемента, а следовательно, и величина генерируемой мощности, как правило, оказываются сильно зависящими от температуры и влажности окружающего воздуха. В связи с этим важной становится задача разработки конструкции ВВТЭ со свободно-дышащим катодом, обеспечивающей стабильную работу элемента при его эксплуатации в широком диапазоне параметров внешней среды. В настоящей работе для решения этой проблемы предлагается использовать на катодной стороне ВВТЭ со свободно-дышащим катодом новый газораспределительный элемент — пластину с узкими сквозными щелями, изготовленную из кремния, — пластину щелевого кремния (см. рис. 1).

При изготовлении пластин щелевого Si (рис. 1) применялся метод анизотропного щелочного травления кремния, основанный на резкой зависимости скорости травления от кристаллографической ориентации поверхности [10,11]. Вначале на поверхности пластины *n*-Si (110) толщиной 380 μm с удельным сопротивлением $< 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ методом фотолитографии создавалась маска в виде узких окон в слое окисла. Анизотропное травление через эту маску позволило сформировать в пластине сквозные щели шириной 50 μm при расстоянии между щелями 100 μm . Сформированная таким образом в центральной части пластины пористая область имеет размеры 20 \times 20 mm. Для обеспечения механической прочности элемента на его периферии оставлена рамка из монолитного Si шириной 1.5 mm, а в центральной части — три дорожки усиления (рис. 1, *a*). На рис. 1, *b* приведена фотография фрагмента пластины вблизи дорожки усиления. Видно, что плоскости боковых стенок щелей перпендикулярны плоскости пластины, в то время как поперечное сечение дорожки усиления имеет вид трапеции с малым

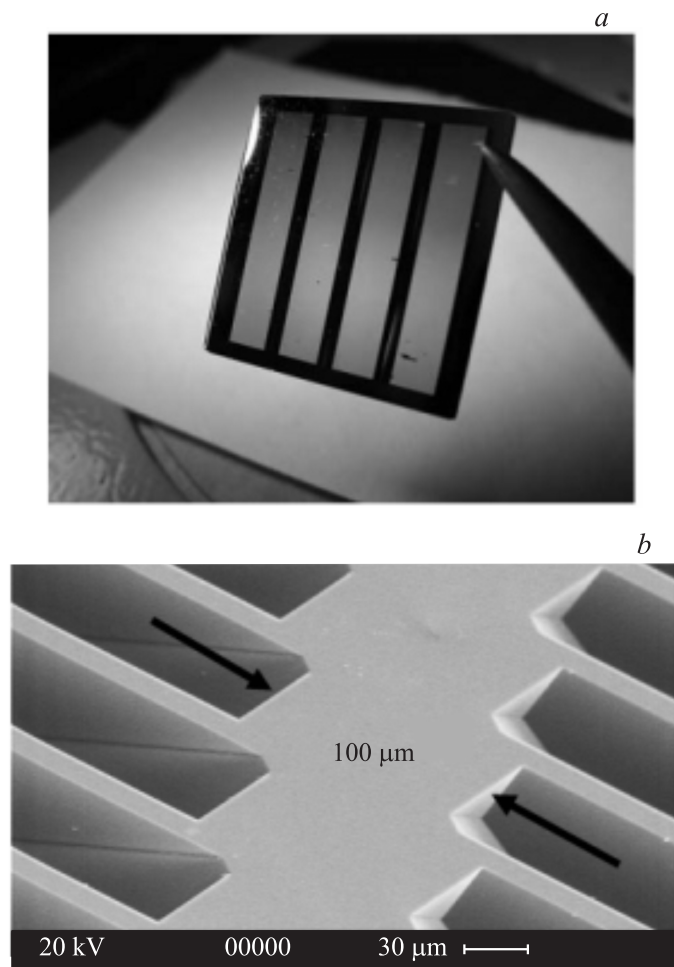


Рис. 1. *a* — общий вид пластины щелевого кремния; *b* — увеличенный фрагмент вблизи дорожки усиления.

углом при основании. За счет этого с рабочей (верхней на рис. 1, *b*) стороны пластины ширина дорожки усиления равна $100\ \mu\text{m}$, в то время как с обратной стороны ее ширина равна $1500\ \mu\text{m}$. Благодаря такой

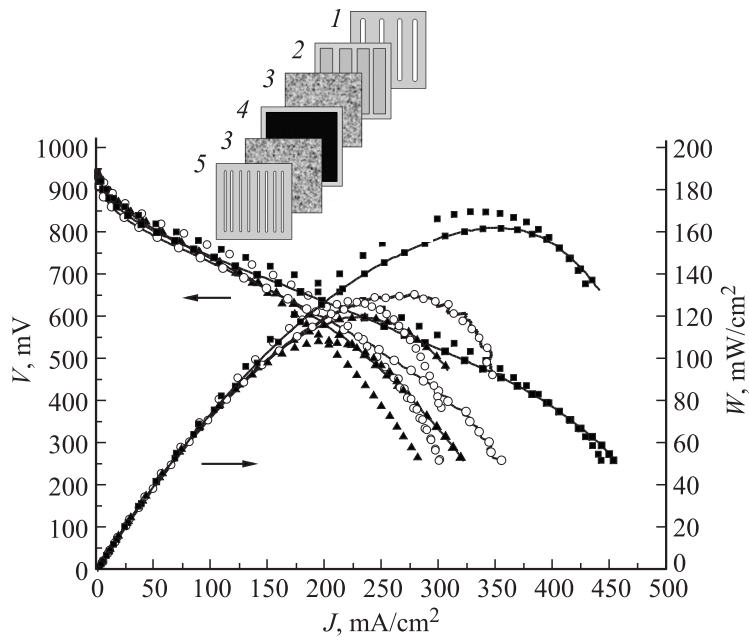


Рис. 2. Нагрузочные и мощностные характеристики ТЭ при работе в режиме свободно-дышащего катода: ▲ — $T = 6^\circ\text{C}$, ○ — $T = 20^\circ\text{C}$, ■ — $T = 40^\circ\text{C}$. Зависимости, показанные символами, соответствуют влажности 50%, символами, соединенными линиями — влажности 98%. На вставке структура топливного элемента: 1 — катодный электрод, 2 — пластина щелевого Si, 3 — углеродная бумага Toray, 4 — мембрана с нанесенными катодным и анодным каталитическими слоями, 5 — анодный электрод.

геометрии пластина в целом имеет достаточно высокую механическую прочность при одновременно высокой пористости (33%) практически на всей рабочей площади ($20 \times 20 \text{ mm}$).

Как показано на вставке рис. 2, в структуре ВВТЭ пластина щелевого Si установлена на катодной стороне между слоем гидрофобной углеродной бумаги (Toray, толщиной $190 \mu\text{m}$) и катодным электродом в виде металлической пластины с широкими прорезями для подачи воздуха на катод, расположенными напротив пористых областей в пластине Si. На расположенную в центре структуры мембрану (Nafion 212) методом

Удельная мощность ТЭ при напряжении ≈ 0.6 V и максимальная удельная мощность при различных значениях температуры и влажности окружающего воздуха

P , mW/cm ²	Влажность, %	T , °C		
		6	20	40
При напряжении $U = 0.6$ V	98	105	125	160
	50	112	117	140
Максимальная	98	110	127	170
	50	120	130	162

электродиспергирования каталитических чернил [12] нанесены анодный и катодный каталитические слои с загрузкой Pt 0.12 и 0.32 mg/cm² соответственно. На стороне анода в качестве газодиффузионного слоя (ГДС) используется углеродная бумага (Togay); электродом служит проводящая пластина толщиной 1 mm с широкими прорезями для подачи водорода. Общая толщина ТЭ составляет около 3.5 mm.

На катодной стороне низкое сопротивление электрического контакта между ГДС из углеродной бумаги и газораспределительной пластиной на основе щелевого Si достигалось покрытием поверхности Si тонким слоем золота. Суммарное сопротивление контактов и мембраны, измеренное методом импедансной спектроскопии, составило менее 160 mΩ · cm².

Измерения нагрузочных и мощностных характеристик ТЭ проводились при работе в режиме свободно-дышащего катода в диапазоне влажности окружающего воздуха от 50 до 98% и в диапазоне температур от +6 до +40°C. Относительная влажность водорода, подаваемого на анод, поддерживалась в пределах 5–7%. Как видно из рис. 2, во всем диапазоне изменения температуры и влажности окружающего воздуха мощность ТЭ меняется не более чем в 1.5 раза. Важной характеристикой ТЭ является зависимость генерируемой мощности от параметров окружающей среды при работе с КПД $\approx 50\%$, т.е. при напряжении ≈ 0.6 V. В таблице приведены значения мощности при напряжении ≈ 0.6 V для различных условий, кроме того, для сравнения даны значения максимальной мощности при тех же условиях. Видно, что при фиксированной температуре во всем диапазоне изменения влажности

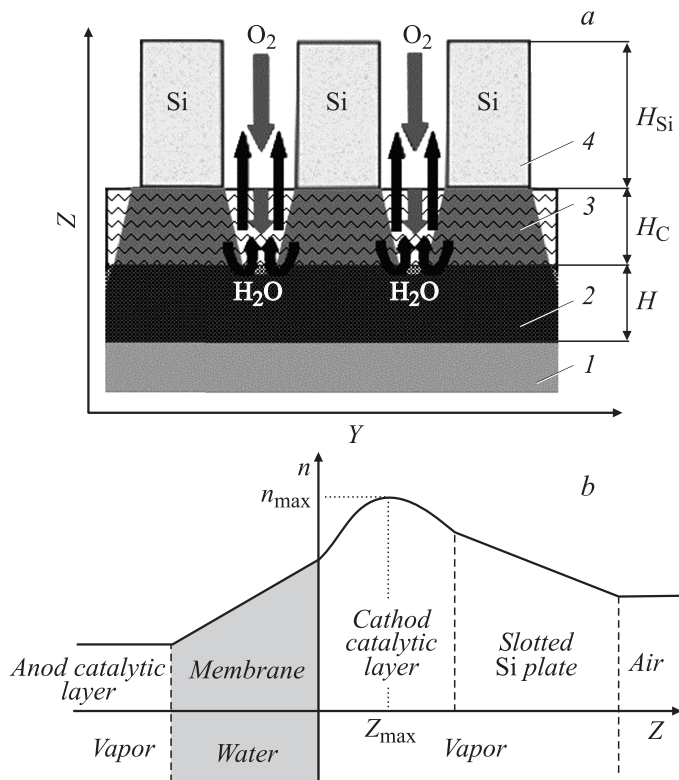


Рис. 3. *a* — схема водного и кислородного баланса в структуре ТЭ со щелевым кремнием на катодной стороне: 1 — мембрана, 2 — каталитический слой, 3 — углеродная бумага, 4 — щелевой кремний; *b* — распределение плотности водяного пара по сечению ТЭ.

воздуха мощность элемента изменяется не более чем на 10%. Было также установлено, что обдув катода воздухом не приводит к заметному изменению мощности элемента. Отметим, что мощность элементов с пластиной щелевого Si была примерно в 1.5 раза выше по сравнению с такими же элементами, собранными без щелевого Si.

Положительный эффект от использования щелевого кремния обусловлен тем, что при оптимальном выборе толщины пластины и параметров щелей влажность катодного каталитического слоя, определяю-

шая влажность (и ионную проводимость) мембраны, слабо зависит от влажности окружающего воздуха (рис. 3, *a*). Оптимизация параметров пластины щелевого Si осуществлялась исходя из приведенных ниже оценок. Оценка толщины пластины следует из рассмотрения одномерной стационарной задачи диффузии влаги в ТЭ. Особенность рассматриваемой модели состоит в том, что для описания диффузионного потока воды в мембране вводится понятие эффективной плотности влаги n_{eff} , величина которой пропорциональна объемной доле воды в мембране δ : $n_{eff} = k\delta$. Коэффициент пропорциональности k определяется из экспериментальной сорбционной кривой, связывающей плотность водяного пара n_v вблизи поверхности мембраны с объемной долей воды внутри нее. Такой подход позволяет свести задачу к решению одного уравнения диффузии по всему сечению ТЭ. При этом коэффициент диффузии эффективной плотности описывается выражением $D = D_W n_W / k$ (D_W — коэффициент самодиффузии воды, n_W — плотность воды). Поскольку толщина катодного каталитического слоя, в котором генерируются пары воды, существенно меньше толщины мембраны и толщины пластины щелевого кремния, мощность источника паров воды считалась однородной по объему этого слоя. При постоянных коэффициентах диффузии такая задача имеет аналитическое решение. Пример распределения по толщине ТЭ плотности паров воды n_v ($n_v = n_{eff}$ в мембране) приведен на рис. 3, *b*. Как видно на этом рисунке, плотность паров воды в каталитическом слое превосходит плотность паров в воздухе. Это, однако, не приводит к конденсации воды в каталитическом слое даже при высокой влажности воздуха, вследствие разогрева этого слоя. В типичных ТЭ потоки воды из катодного каталитического слоя в мембрану и в сторону щелевого кремния сравнимы и величина максимальной плотности паров равна:

$$n_{\max} = \frac{n_{air}}{2} + \frac{jH_{Si}}{400eD_V\Pi}.$$

В этом выражении n_{air} — плотность водяного пара в воздухе над катодом, j — плотность тока ТЭ, H_{Si} — толщина пластины щелевого кремния, Π — пористость щелевого кремния (%), e — заряд электрона, D_V — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе. Соответственно режимы работы со слабой зависимостью мощности ТЭ от величины n_{air} реализуются при условии $200eD_V n_{air} \ll jH_{Si}\Pi$. При

типичной плотности тока $j \approx 200 \text{ mA/cm}^2$ и пористости $\Pi \approx 30\%$ это условие выполняется, если H_{Si} превышает $300 \mu\text{m}$.

Ширина щелей в пластине Si выбирается исходя из условия обеспечения поступления кислорода в весь объем каталитического слоя (как под отверстия, так и под ребра щелевого кремния, рис. 3, а). Уравнение диффузии для парциального давления кислорода P в периодической структуре, сформированной сквозными щелями в кремнии, имеет следующее общее решение

$$P(y, z) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos(k_n y) \exp(-k_n z), \quad k_n = 2\pi n/L,$$

где y и z — координаты, показанные на рис. 3, а, L — период структуры щелевого кремния. Из этого решения видно, что вследствие быстрого затухания давления кислорода в глубине материала важна лишь первая пространственная гармоника ($n = 1$). Соответственно критерий выбора соотношения между толщиной газодиффузионного слоя H_C (слой углеродной бумаги) и периодом структуры L записывается в виде $L < L\pi H_C$. Согласно этому критерию, при типичной толщине газодиффузионного слоя $H_C \approx 200 \mu\text{m}$ период структуры щелевого кремния должен быть меньше $300 \mu\text{m}$.

Еще одно требование, выполнение которого учитывалось при выборе параметров щелевого кремния, состоит в том, что состав газовой фазы в газодиффузионном слое должен быть нечувствительным к возможным конвективным потокам воздуха над поверхностью ТЭ. Численные расчеты течения газа в щелях показали, что если отношение глубины щели H_{Si} к ее ширине l выбирается так, чтобы выполнялись условия $H_{\text{Si}} \geq 3l$ и $l \approx (50-100) \mu\text{m}$, то конвективное течение внутри щелей пластины кремния практически полностью подавляется и его влияние на условия работы и характеристики ТЭ становится пренебрежимо малым. Приведенные выше экспериментальные результаты хорошо согласуются с полученными теоретическими оценками.

Сравнение полученных результатов с данными, приведенными в работах [2–9], в которых приведены характеристики лучших на данный момент ВВТЭ со свободно-дышащим катодом, показывает, что использование щелевого кремния позволяет устранить сильную зависимость мощности от влажности окружающего воздуха, обычно характерную для таких элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“, гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-2951.2008.2), Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.527.12.9016 и ГК № 02.740.11.0051), а также при поддержке со стороны Национальной инновационной компании „Новые энергетические проекты“.

Список литературы

- [1] <http://www.horizonfuelcell.com>
- [2] *Tabe Y., Park S.-K., Kikuta K., Chikahisa T., Hishinuma Y.* // J. Power Sources. 2006. V. 162. N 1. P. 58–65.
- [3] *Hottinen T.* Performance limitations and improvements of small-scale free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells. // Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Finland: Helsinki University of Technology, 2004. 50p. ISBN 951-22-7255-5.
- [4] *Hottinen T., Himanen O., Lund P.* // J. Power Sources. 2004. V. 138. P. 205–210.
- [5] *Hottinen T., Mikkola M., Lund P.* // J. Power Sources. 2004. V. 129. P. 68–72.
- [6] *Mikkola M.* // Studies on limiting factors of polymer electrolyte membrane fuel cell cathode performance / Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Finland; Helsinki University of Technology. 2007. 79p. ISBN 978-951-22-8590-7.
- [7] *Fabian T., Posner J.D., O'Hayre R., Cha S.-W., Eaton J.K., Prinz F.B., Santiago J.G.* // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 168–182.
- [8] *Mennola T., Noponen M., Kallio T., Mikkola M., Hottinen T.* // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. P. 31–36.
- [9] *Buie C.R., Posner J.D., Tibor Fabian, Cha S.-W., Kim D., Prinz F.B., Eaton J.K., Santiago J.G.* // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 191–202.
- [10] *Don L. Kendall.* // Annual Review Materials Science. 1979. V. 9. P. 373–403.
- [11] *Elwenspoeck M., Jansen H.V.* // Silicon micromachining. Cambridge university press, 2004. 405 p.
- [12] *Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Гуревич С.А.* // Альтернативная энергетика и экология. 2008. № 10. С. 26–30.