

УДК 577.23:620.95

## ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ КРЕМНИЯ

А.С. СТРОГОВА, Н.С. СТРОГОВА, А.А. КОВАЛЕВСКИЙ,  
А.А. ШЕВЧЕНКО, В.А. ЛАБУНОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

*Поступила в редакцию 15 декабря 2008*

Показано влияние среды прессования, температуры термообработки, наличия смачивателя и последующей обработки в кислотах и гидрооксидах на закономерности и степень насыщения водородом порошкового кремния. Показано, что порошки кремния измельченного до размера частиц 500–6000 нм, прошедшие химическую полировку в смеси кислот или щелочей, являются хорошими поглотителями водорода.

*Ключевые слова:* водород, порошковый кремний.

### Введение

В последние годы микро- и наноструктурные порошки определенных типов материалов привлекают к себе пристальное внимание различных групп исследователей [1–3], что связано с перспективностью использования их в синтезе и хранении водорода [4–13]. Их также используют в качестве адсорбента, на поверхности которого адсорбируются вещества, понижающие его поверхностное натяжение относительно окружающей среды. Учитывая тот факт, что кремний по запасам в земной коре занимает второе место, мы пытаемся использовать его для аккумуляции водорода.

В общем, получение и хранение водорода — вполне стандартная задача для современной промышленности. В этой отрасли оно осуществляется безопасно и обеспечено необходимым сервисом. Кроме того, большие объемы водорода можно безопасно аккумулировать в баллонах и подземных хранилищах. Однако применительно к транспортным средствам необходим существенный прорыв в технологии бортового хранения водорода для того, чтобы достичь пробега между заправками, сравнимого с бензиновыми или дизельными автомобилями. Принципиально новые разработки и идеи в этом направлении уже ведутся, а новые транспортные системы проходят демонстрационную стадию.

Новейшие методы, основанные на сорбции водорода в гидридах металлов и в химических гидридах, а также на углероде, требуют дальнейших исследований и сравнительного анализа. Гидриды интерметаллических соединений используются, прежде всего, как системы, аккумулирующие водород. Преимущественно образование гидридов таких металлов как магний, цирконий, титан происходит при химических реакциях этих металлов с водородом при повышенном давлении. Они дорогостоящие, а их запасы исчерпаемы. В этом плане им требуется полная или частичная замена. Более эффективным методом является гидрирование так называемых механических сплавов, т.е. материалов, полученных путем механической активации смеси металлов и других материалов.

В данной работе исследуются особенности использования микро- и наноструктурных порошков кремния (МНС ПК) для хранения водорода.

## Методика эксперимента

Наноструктурные порошки кремния с размером частиц (кристаллитов) от 20 до 70 нм получали в результате разложения моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) в ВЧ-плазме в объеме камеры при давлении 20–40 Па в модернизированной плазменной установке "Плазма-600". Микроструктурные порошки кремния с размером частиц от 70 до 6000 нм получали в результате помола отходов монокристаллического кремния в вихревой струйной акустической мельнице ВИМ-8. Размеры частиц и их количественное распределение по размерам определялось с помощью фотографий со сканирующего электронного микроскопа S-4800 (Hitachi, Japan). Также средние размеры наночастиц определялись посредством дифракции рентгеновских лучей на кристаллическом ядре частицы. Насыщение порошка кремния водородом осуществлялось в графитовых (МПП-8) карбидизированных кюветах с объемом отдельной ячейки  $1 \text{ см}^3$ . Насыщение водородом осуществлялось в установке эпитаксиального наращивания УНЭС-2П-КА при температуре от 297 до 723 К. Использовался водород с точкой росы 198–208 К. Количественное содержание водорода оценивалось по разнице веса кюветы до и после насыщения. Взвешивание проводилось как на кварцевых, так и на аналитических весах SETRAL-200S с точностью  $10^{-6}$ .

## Результаты и обсуждение

Многочисленные экспериментальные результаты показали, что поглощение водорода МНС ПК зависит от толщины слоя и насыпного веса порошка. На рис. 1 (кривая 1) представлены данные по поглощению водорода МНС ПК. Объем насыпного порошка составлял 0,785–1,570  $\text{см}^3$ . Из этих данных следует, что МНС ПК с увеличением насыпного веса повышают свою водородосорбционную емкость. Увеличение насыпного веса, как и объема, порошка приводит к повышению его поглощательной способности к водороду. Однако увеличение плотности микро- и наноструктурных порошков в заданном объеме, напротив, несколько снижает их поглощательную способность (рис. 1 (кривые 2, 3)). С нашей точки зрения, объясняется это снижением проницаемости водорода в объем уплотненного порошка при заданных условиях гидрирования.

Активация МНС ПК при температуре гидрирования 623 К в течение 30 мин. при давлении водорода в проточном реакторе 0,25 МПа приводит к поглощению водорода в количестве необходимом для образования гидрида кремния состава  $\text{SiH}_2$ .

Как выяснилось в результате проведенных исследований, в любом случае следует стремиться к тому, чтобы плотность порошков находилась в пределах 0,8–1,0  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ . В этом случае размер частиц измельченного порошка находится в пределах 500–6000 нм. Процесс гидрирования таких порошков целесообразнее всего проводить при температуре 423–473 К и давлении водорода порядка 0,1 МПа.

Максимальная водородосорбционная емкость таких порошков может достигать 4,0 масс. % (рис. 2). При предварительной обработке микро- и наноструктурных порошков в смеси кислот или гидроксидов скорости гидрирования их оказались выше скорости гидрирования порошков без предварительной химической обработки. По всей видимости, обработка смесью кислот и гидроксидов (щелочами) МНС ПК создает большее число дефектных центров на каждой частичке (зерне), что снижает энергию адсорбции водорода на ее поверхности.

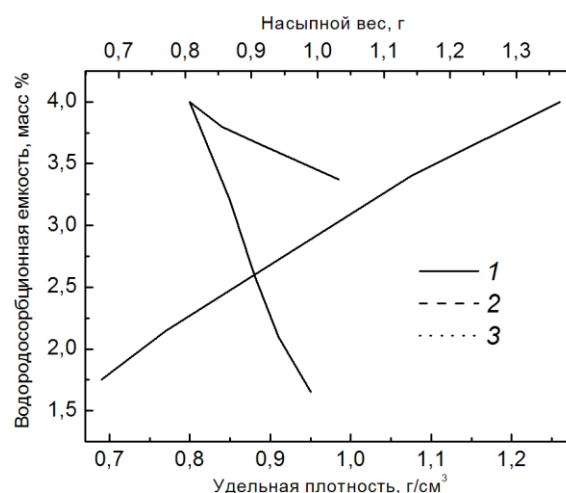


Рис. 1. Закономерность изменения водородосорбционной емкости МНС ПК: 1 — в зависимости от насыпного веса микроструктурного порошка кремния, полученного измельчением отходов полупроводникового монокристаллического кремния; 2 — в зависимости от удельной плотности микроструктурного порошка полученного измельчением отходов полупроводникового монокристаллического кремния; 3 — в зависимости от удельной плотности наноструктурного порошка кремния, полученного в результате плазмохимического разложения моносилана

Достаточно высокая сорбция водорода обуславливается физико-химическим взаимодействием, т.е. процессы являются промежуточными между процессами на поверхности частичек (физический процесс) и в объеме частичек (химический процесс). Наноструктурные частички в качестве поглощающей водород среды удобнее микроструктурных частичек, поскольку они за счет большей поверхности способны удерживать водород при комнатной температуре.

Более того, при получении однородных наноструктурных частичек образуются "связки", представляющие собой плотноупакованные четырехугольные решетки из параллельно уложенных кубов, расстояние между которыми составляет 3 нм. Такая укладка частичек кремния увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот. Геометрическая упаковка молекул водорода внутри многослойных наноструктурных частичек обеспечивает аккумуляцию его до 4 масс. %. Этот факт свидетельствует о том, что порошки кремния измельченного до размера частиц 500–6000 нм, и прошедшие химическую шлифовку или полировку в смеси кислот или гидроксидов, являются хорошими поглотителями водорода.

Особо отметим два интересных явления, обнаруженных при гидрировании МНС ПК в условиях низкого давления водорода. При поглощении водорода при температуре 373–773 К его давление не опускается ниже 0,1 МПа, а при исходных величинах давления ниже этого значения образования гидридов не происходит. Таким образом, область с давлением водорода более 0,1 МПа должна соответствовать устойчивому существованию гидрида  $\text{SiH}_2$ . Оптимальной температурой гидрирования следует принять температуру 623 К, при которой достигается, по всей видимости, максимальная подвижность атомов кремния при формировании гидрида.

Вторая особенность реакции в данных условиях — образование высокотемпературной формы  $\text{Si}_2\text{H}_4$  ( $\text{SiH}_2$ ), стабильной при комнатной температуре. При температуре выше 723 К для гидрида такого состава наблюдается обратный фазовый переход. Однако это явление находит свое объяснение. Образующийся при низкой температуре  $\leq 573$  К гидрид находится в равновесном состоянии при условиях гидрирования в проточном реакторе. С прекращением термического воздействия он переходит в метастабильное состояние, уход из которого в новое устойчивое состояние требует преодоления определенного потенциального барьера, например, в результате дальнейшего нагревания. Возможно, при этом будет какой-то температурный гистерезис, т.е. потребуются температура выше 573 К. При этом содержание водорода в образцах ни в коем случае не превышает 4 масс. %.

Таким образом, представлен принципиально новый метод наводороживания водородом МНС ПК через гидриды кремния в условиях относительно невысоких значений давления водорода и температуры гидрирования.

Более того, данный метод предполагает ограничение температуры гидрирования до 723 К, выше которой начинается обратный процесс дегидрирования (рис. 3).

Следовательно, манипулируя температурой, мы можем, как внедрять водород в МНС ПК, так и извлекать его из их объема. Водород, поступающий в объем МНС ПК в области температур 373–723 К за счет диффузионного процесса, может реагировать не только с атомами кремния с образованием гидридов типа  $\text{SiH}_2$ , но и с полимеризацией гидридов в более сложные составы типа  $\text{Si}_2\text{H}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Отсюда можно сделать вывод, что исходный МНС ПК полностью гидрируется по границам зерен до своих равновесных состояний. Естественно, что при этом в наводороживании МНС ПК принимают участие и активные центры, возникающие при внедрении водорода. Это частицы  $\text{H}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  и т.п.

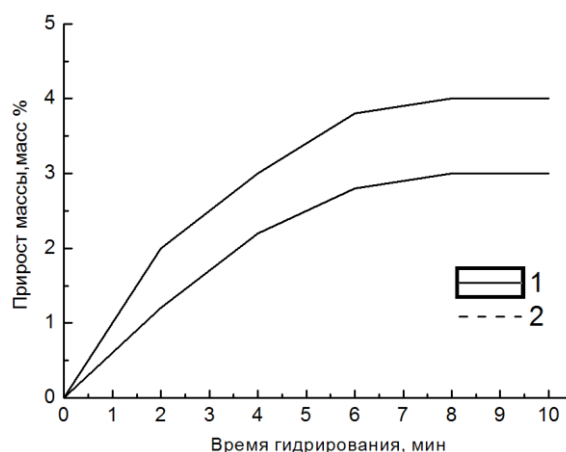


Рис. 2. Поглощение водорода порошком кремния измельченного из монокристаллического кремния: 1 — без химической обработки; 2 — с химической обработкой в 50% растворе гидроксида калия (KOH) в течение 30 мин.

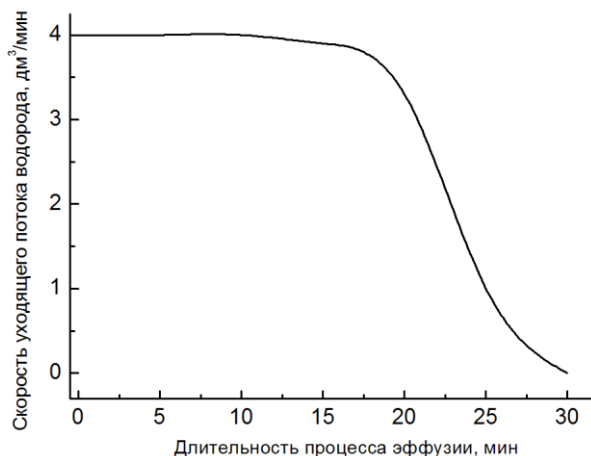


Рис. 3. Закономерность выделения водорода из порошка кремния массой 28 г и плотностью  $0,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$

ридов типа  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  и  $\text{Si}_2\text{H}_4$  и  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Установлено, что в целом исход гидрирования определяется дисперсностью порошков кремния, температурой процесса гидрирования, плотностью порошков и скоростью (давлением) потока водорода. Наши исследования показали, что скорость насыщения МНС ПК водородом практически не зависит от природы, но зависит от размера порошка и его удельной плотности. Обнаружено преимущество микроструктурных порошков с удельной плотностью меньше  $1,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (рис. 4).

Максимальная водородосорбционная емкость таких микроструктурных порошков приближается к 4 масс %. Низкая плотность МНС ПК позволяет снизить температуру гидрирования до 473–573 К и тем самым устранить негативное влияние процесса спекания порошков.

Скорость процесса гидрирования связана с композиционной структурой МНС ПК. Установлено, что по мере перехода от нано- к микроразмерам происходит накопление водорода, как в объеме, так и по поверхности порошка [13–15].

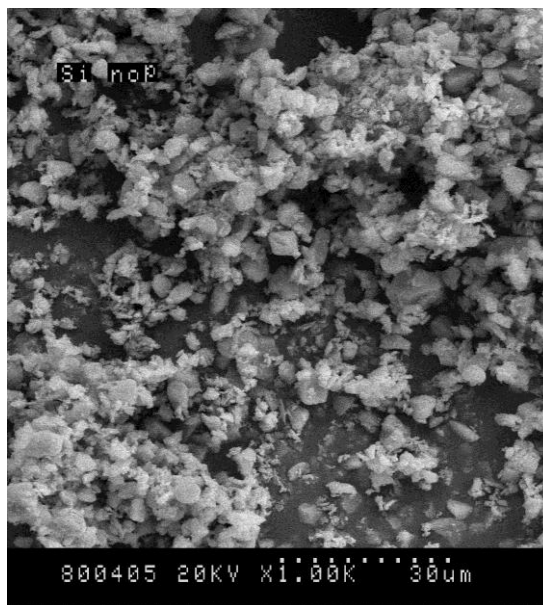


Рис. 4. Микрорельеф порошков с удельной плотностью  $1,2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$

### Заключение

Многочисленные экспериментальные результаты показали, что поглощение водорода МНС ПК зависит от толщины слоя и насыпного веса порошка. В результате проведенных ис-

следований в любом случае следует стремиться к тому, чтобы плотность порошков находилась в пределах  $0,8-1,0 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . В этом случае размер частиц измельченного порошка находится в пределах 500–6000 нм. Процесс гидрирования таких порошков целесообразнее всего проводить при температуре 423–473 К и давлении водорода порядка 0,1 МПа. Представлен принципиально новый метод наводороживания водородом МНС ПК через гидриды кремния в условиях относительно невысоких значений давления водорода и температуры гидрирования.

## MICRO- AND NANOPOWDERS SILICON FOR HYDROGEN STORAGE

A.A. KOVALEVSKII, A.S. STROGOVA, N.S. STROGOVA,  
A.A. SHEVSHONOK, V.A. LABUNOV

### Abstract

It is shown to what extent medium of compaction, temperature in the process of their heat treatment, the presence of moistening component and their subsequent treatment in acids and hydroxides influence the mechanism of their saturation by hydrogen. It is shown that powders of silicon grinded to the particles size equal to 500–6000 nm and subjected to the chemical good hydrogen absorbents.

### Литература

1. Пономарев-Степной Н.Н., Пахомов В. // В мире науки. 2006. № 7. С. 3–7.
2. Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. № 9. С. 140–142.
3. Виноградов Д.В. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. № 1. С. 153–155.
4. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Долбик А.В. и др. // ИФЖ. 2008. Т. 81. № 3. С. 587–591.
5. Ковалевский А.А., Долбик А.В., Строгова А.С. // Микросистемная техника. 2007. Т. 10 (86). С. 19–22.
6. Ковалевский А.А., Строгова А.С. // 18-я Междунар. крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" 8–12 сентября 2008 г. Севастополь, Украина. С. 608–609.
7. Ковалевский А.А., Долбик А.В., Строгова А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты, 2008. Т. 13, № 1. С. 35–37.
8. Консиганчук И. Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 1. С. 75.
9. Антонова М.М. // Киев. ИПМ. 1993.
10. Schwarz R.B. // MRS Buletin. 1999. Vol. 24, № 11. P.40.
11. Verbetsky V.N., Klymkin S.N. // Pergamon: Hydrogen Energy Progress. VII. 1998. Vol. 2. P. 1319.
12. Григорьев Т.Ф., Баранова А.П., Ляхов Н.З. // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С.52.
13. Тарасов Б.П., Шилкин С.П. // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68. № 1. С.537.
14. Ковалевский А.А., Шевченко А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С. // Нано- и микросистемная техника. 2008. Т. 4 (93). С. 13–16.
15. Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Шевченко А.А., Строгова А.С. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2008. Т. 13, № 2. С. 58–61.