

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ИНТЕГРАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ МАКРОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ. КОНСТРУКЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Старков В.В.

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Московская область, г. Черноголовка. 142432, Россия.

Введение

Топливные элементы (ТЭ) на основе твёрдополимерных протонопроводящих мембран (polymer electrolyte membrane fuel cell – (PEMFC)) обладают рядом преимуществ, к которым следует отнести высокие значения плотности энергии и отношения плотности энергии к весу. Отличительной особенностью топливного элемента в сравнении с традиционными батареями, является разделение на устройство, преобразующее энергию (электроды, катализаторы, мембрана др.) и устройство, сохраняющее или запасующее энергию (как правило, ёмкость с водородосодержащим топливом). Это обстоятельство позволяет размещать ТЭ непосредственно на устройстве, потребляющем электроэнергию. Подключение к устройству источника с водородным топливом позволяет пользователю получать необходимое электропитание, без каких либо дополнительных процедур. Наряду с рядом других преимуществ ТЭ с твёрдополимерной мембраной являются многообещающими высокоэффективными источниками электропитания как для бытовой и мобильной аппаратуры широкого применения, так и аппаратуры специального назначения. Тем не менее, до настоящего времени не наблюдается широкого коммерческого применения ТЭ. Главной причиной является сравнительно высокая стоимость производства ТЭ. До 60% стоимости при этом, составляет стоимость обычно применяемых биполярных плат (электродов), представляющих собой графитовые основания, в которых сформированы каналы для подвода топлива - «анодный электрод» и отвода продуктов реакции - «катодный» электрод (рис.1, позиция 4) [1]. Одним из перспективных путей снижения стоимости ТЭ является поиск новых материалов, а также разработка новых технологий для создания высокоэффективных электродов.

В работе рассматривается конструктивно-технологический вариант электродов ТЭ, созданных по технологиям кремниевых интегральных схем и макропористого кремния. Такой подход позволит создавать как

сверхминиатюрные источники питания, так и устройства с повышенным уровнем мощности. Первое связано с возможностями современной нанотехнологии, а второе с практически полным исключением из процесса создания ТЭ прижимных контактов, являющихся одним из главных препятствий для обеспечения необходимой надёжности таких устройств.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показана схема функциональных узлов традиционного водородно-кислородного ТЭ с «прижимными контактами». Симметрично по обе стороны относительно твёрдополимерной протонопроводящей мембраны (ТПМ) (позиция 1) изображены узлы, входящие в состав анодного и катодного электродов (позиции 2-5, для простоты узлы пронумерованы только с одной стороны).

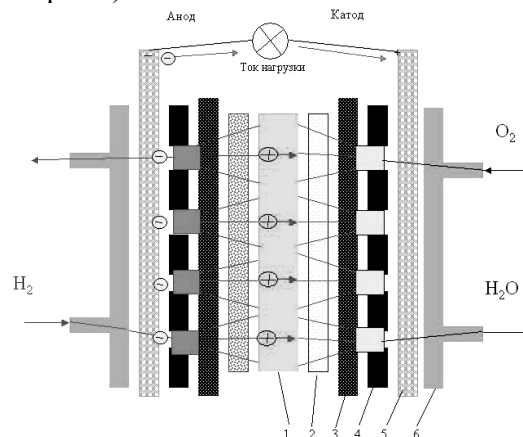


Рис.1. Традиционная схема твёрдополимерного ТЭ (PEMFC)

По обе стороны расположены также основания корпуса с устройствами подвода и вывода, не прореагировавшего водорода для анодного электрода, а также подвода кислорода и вывода образовавшейся в результате реакции воды для катодного электрода (позиции 6).

Основным катализатором для электрохимических реакций на водородном и кислородном электродах служит платина (позиция 2). Хорошие результаты были получены при использовании в качестве носителя печной сажи Vulcan XC-72, [2].

Содержание платины в платинированной саже колеблется примерно на уровне 40 мас. %. Площадь поверхности на этом носителе доходит до $100 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для дисперсной платины без носителя она обычно не больше $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Газодиффузионные электроды (позиция 3) состоят из пористого гидрофобного диффузионного слоя и из каталитически активного слоя. Диффузионный слой состоит обычно из смеси ацетиленовой сажи и около 35 мас. % политетрафторэтилена, нанесенной на токопроводящую основу в виде графитированной ткани. Пористость диффузионного слоя примерно 60%. Высокая пористость особенно важна при использовании в качестве окислителя кислорода из воздуха.

Биполярные платы (позиция 4) представляют собой графитовые пластины с механически сформированными каналами для подвода топлива и окислителя, а также отвода продуктов реакции (воды). Объёмное сопротивление платы около 17 мОм см [1], поэтому с обратной стороны формируется металлический контакт (позиция 5). Однако наиболее важным является минимизация электрического контакта биполярной пластины с газодиффузионным электродом. Это достигается с помощью прижимного контакта, который создаётся, как правило, с помощью скрепляющих всю конструкцию болтовых соединений. При этом контактное сопротивление 30 мОм см^2 достигается при давлении сжатия не менее 120 Н/см^2 [1].

В настоящей работе предложен конструктивно технологический вариант твёрдотельного топливного элемента полностью исключая прижимные контакты (рис.2). Технологическая схема изготовления «кремниевой заготовки» такого элемента подробно рассмотрена в [3]. Она представляет собой сочетание методов современной планарной технологии и развиваемых автором методов структурирования с помощью макропористого кремния.

Конструкция ячейки топливного элемента предусматривает наличие всех функциональных устройств, изображённых на рис.1. Эти элементы пространственно распределены в объёме кремниевой структуры (рис.2). Кроме того, на поверхность газоподводящего канала 4 наносится палладиевая плёнка, позволяющая применять в качестве

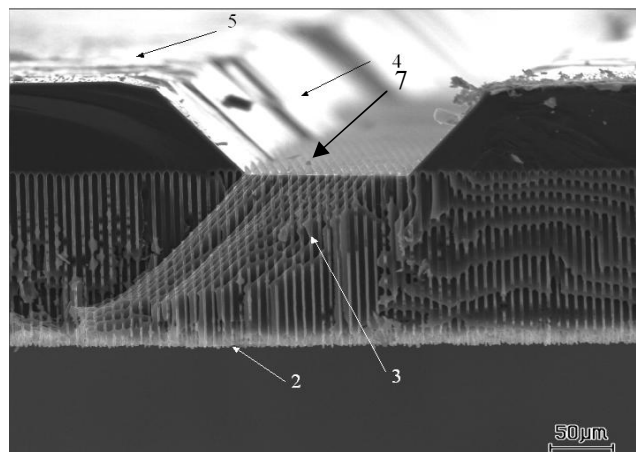


Рис.2. Поперечное сечение интегрального электрода ТЭ на основе монокристаллического макропористого кремния.

топлива не только чистый водород, но и водородосодержащие смеси.

В качестве протонпроводящей мембраны используется поливиниловый спирт (ПВС), этерифицированный фенолсульфокислотой (ФСК), который наносится на поверхность каталитического слоя при комнатной температуре. Как показано в [4], при соотношении ПВС:ФСК=4:1 мембрана превосходит широко используемые в PEMFC мембраны на основе Нафiona. Кроме того, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что раствор может успешно использоваться как соединительный элемент для склеивания анода и катода при сборке ТЭ.

Литература

1. Cho E.A., Jeon U.-S., Ha H.Y., Hong S.-A., Oh I.-H. Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. // Journal of Power Sources 125 (2004) 178-182
2. Swider K.E., Rolison D.R. // J.Electrochem. Soc., 1996, V.143, p. 813.
3. Старков В.В. Технология окисленного макропористого пористого кремния. // Нано и микросистемная техника №2, 2005, стр
4. Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров. // Альтернативная энергетика и экология. №12(20) 2004.стр. 36-41