

А.І. МАНІЛОВ

Інститут високих технологій, Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 60, Київ 01033)**ПРОБЛЕМИ ЗАСТОСУВАННЯ
ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ ДЛЯ ХІМІЧНОГО
ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ВОДНЮ**

УДК 53.06, 53.043, 620.92

Проаналізовано переваги кремнію і поруватого кремнію (ПК) як хімічних джерел водню, порівняно з іншими видами палива. В аналітичному вигляді отримано залежність об'єму водню, виробленого при взаємодії з водою, від поруватості матеріалу та відповідний енергетичний вихід при застосуванні газу у джерелах живлення електронних систем. Розраховано, що зростання поруватості кремнію супроводжується спаданням загального об'єму водню, виділеного при реакції з водою, порівняно до рівня видобутку H_2 з вихідної кремнієвої сировини. Закономірність пояснюється суттєвими втратами матеріалу протягом виготовлення ПК. Визначено, що оптимальне співвідношення між накопиченням водню у матеріалі і втратами кремнію у травнику відповідає поруватості 60–70%. При застосуванні утвореного водню у паливних елементах, травлення кремнію забезпечує ріст потужності джерела живлення, але зменшує його загальний енергоресурс. На основі зазначених механізмів показано недоцільність застосовування композитів на основі чистого наноПК для фотокаталітичної дисоціації води.

Ключові слова: поруватий кремній, дисоціація води, водень.

1. Вступ

Водень є важливою сировиною хімічної промисловості та перспективним енергоносієм [1]. Існує багато методів виробництва H_2 : конверсія метану, розщеплення біомаси, дисоціація води та інші [1–3]. Значна увага дослідників приділяється зниженню рівня споживання корисних копалин та залученню відновлювальних ресурсів до виробничих процесів.

Одним з основних відновлювальних ресурсів є вода. Головною промисловою технологією генерації H_2 з води є електроліз [1, 2]. Ефективність сучасних електролізерів сягає 80% і більше. Проте раціональність такого способу перетворення електроенергії знаходиться під сумнівом. Особливо, якщо йдеться про подальше використання H_2 у паливних елементах. Наприклад, теоретичне значення ККД схеми *електроенергія* → *водень* → *меха-*

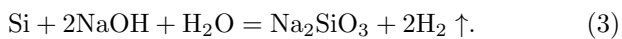
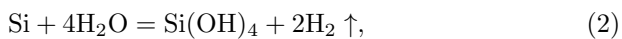
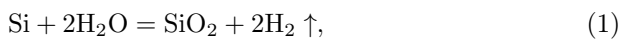
нічна енергія для транспортних засобів на паливних елементах становить 25% [4]. Відповідна величина для електромобілів на акумуляторних батареях досягає 69%. Крім того, для виробництва електроенергії в багатьох випадках застосовується спалювання органічного палива, споживання якого бажано обмежити.

Тому активно досліджуються альтернативні способи дисоціації води: термічний, хімічний та фотокаталітичний. Технології, основані на термохімічних циклах, є перспективними у разі використання тепла ядерних реакторів або сонячних станцій для забезпечення реакцій [1]. Хімічні методи дозволяють досягти високих показників видобутку H_2 , але супроводжуються необоротними витратами речовин-реагентів [5, 6]. Фотокаталітичні методи дозволяють розщеплювати воду за рахунок енергії поглинутих фотонів, але мають низьку ефективність на видимому світлі [1, 7].

Розробки альтернативних джерел водню тісно пов'язані з дослідженнями напівпровідників. Важений підбір матеріалу суттєво покращує ефективність схем виробництва H_2 . Відомо, що кремній та поруватий кремній (ПК) можуть застосовуватись для хімічної та фотокаталітичної дисоціації води [8–10]. Проте досі нема чіткої відповіді на питання – чи вигідно залучати кремнієві композити для виробництва водню.

2. Виробництво водню при взаємодії кремнію з водою

Застосування кремнію для хімічного виробництва водню засноване на реакції матеріалу з водою або лугом. Реакція відбувається за такими схемами [8, 9]:



Для швидкого проходження реакцій необхідне нагрівання до температури від $50^\circ C$ до точки кипіння розчину, використання лугів, перемішування реагентів.

Як видно, у схемах (1)–(3) з одного моля кремнію виробляється 2 моля молекулярного водню. Максимальний питомий вихід реакції дорівнює $1600 \text{ л}(H_2)/\text{кг}(Si)$. Енергія, що виділяється при спалюванні такої кількості водню, становить $17,2 \text{ МДж}$. Для порівняння, відповідні показники для заліза – $5,7 \text{ МДж/кг}$, алюмінію – $13,3 \text{ МДж/кг}$ [8]. Це ілюструє переваги кремнію над конкуруючими неорганічними джерелами водню.

Як відомо, питоме тепло спалювання торфу становить $10,5\text{--}14,5 \text{ МДж/кг}$, кам'яного вугілля – 27 МДж/кг , природного газу – $41\text{--}49 \text{ МДж/кг}$ [11]. Видно, що ці показники мають порядок величини питомого тепла спалювання водню, виробленого шляхом реакцій (1)–(3).

Проте виникає питання: чи є доцільним таке застосування кремнію.

Основне призначення Si, як матеріалу напівпровідникових приладів, вимагає трудомістких процедур очищення сировини від домішок [12]. Існує багато дешевих різновидів матеріалу, таких як неочищений металургійний, “чорний” і полікремній, які не відповідають вимогам напівпровідникової

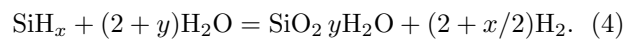
електроніки. Крім того, виробляється чимало відходів кремнієвої промисловості. Саме така кремнієва сировина може бути використана для хімічного виробництва водню.

3. Виробництво водню за рахунок гідролізу поруватого кремнію

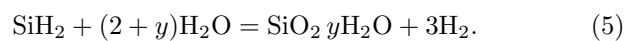
Поруватий кремній (ПК) формується шляхом обробки матеріалу у розчинах плавикової кислоти і спирту. Базовими способами виготовлення ПК є електрохімічне (анодне) та хімічне травлення [13].

Протягом травлення формується поруватий матеріал, поверхня якого щільно вкрита SiH_x ($x = 1, 2, 3$) зв'язками. Створюються зразки, вміст водню в яких досягає $60 \text{ ммоль}(H) \text{ на грам}(ПК)$ або 6% по масі, що відповідає співвідношенню $H/Si \sim 1,8$ [14].

При взаємодії ПК з водою, водень виділяється як із зруйнованих SiH_x груп, так і за рахунок дисоціації H_2O відповідно до реакцій (1)–(2). Обидва ці механізми можуть бути узагальнені в такій схемі:



Максимальний рівень накопичення водню у ПК відповідає суцільному покриттю матеріалу SiH_2 зв'язками. У такому випадку виділення H_2 описується схемою, яку можна отримати з (4) при $x = 2$:



Тобто при реакції 1 моля ПК утворюється до 3 моль молекулярного водню, що у півтора раза більше за вихід H_2 при взаємодії з водою кристалічного Si. Відповідний питомий вихід становить $2240 \text{ літрів } H_2 \text{ на } 1 \text{ кг порошку ПК}$. Окислення такого об'єму водню продукує енергію $24,19 \text{ МДж}$, що співставно із 27 МДж тепла спалювання 1 кг кам'яного вугілля.

Інтенсивність реакцій (4)–(5) може регулюватися шляхом додавання каталізатора, за рахунок нагрівання або освітлення. При реакції з водою у присутності каталізатора швидкість виділення H_2 з ПК більше ніж на порядок перевищує темп генерації водню при аналогічній реакції кристалічного кремнію [6].

Необхідно відзначити, що вказані вище чинники не є обов'язковими для проходження реакції. Так, створено екологічні джерела водню на основі ПК, що активуються чистою водою при нормальних умовах без додаткових вимог [15].

4. Проблема ефективності застосування поруватого кремнію для хімічного виробництва водню

Як було зазначено, взаємодія ПК з водою дозволяє досягти виходу H_2 у 1,5 раза більшого та швидкості реакції на порядок вищої за аналогічні показники для кристалічного Si, без необхідності у нагріванні чи перемішуванні реагентів. На перший погляд це очевидна перевага. Проте постає питання, чи окупаються витрати на виготовлення ПК вирашем у виділенні водню.

Існує два основних механізми втрат – розчинення кремнієвої сировини протягом травлення ПК і витрати на реактиви та електроенергію. Ниж-

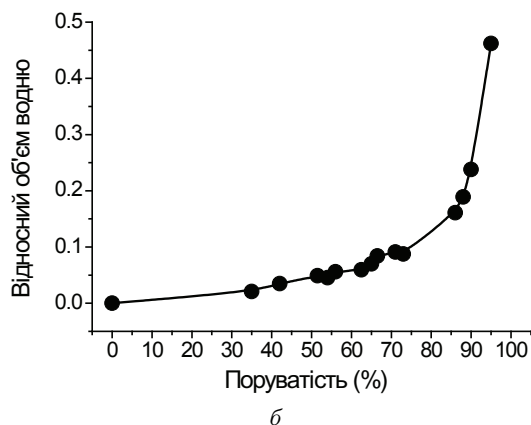
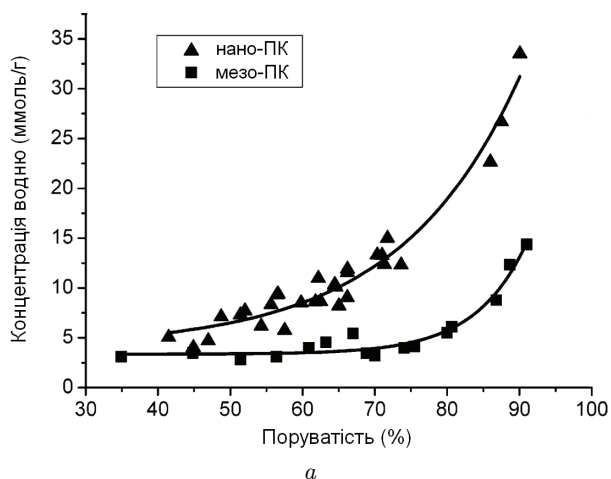


Рис. 1. Питома кількість речовини $\nu_H(P)$ атомарного водню, зв'язаного у SiH_x групах ПК різної поруватості [17] (а); об'єм водню, що виділяється з SiH_x груп нанопк, по відношенню до об'єму H_2 , який виробляється при окисленні кремнієвої матриці ПК водою (б)

че буде розглянуто перший механізм, оскільки саме він є першочерговим джерелом втрат. Економічний аналіз вартості електроенергії та реактивів, необхідних для перетворення кремнію у поруватий матеріал, буде залишено поза межами цієї статті.

Відповідно до реакцій (4)–(5), формування пор супроводжується переходом кремнію у розчин травника у вигляді з'єднання SiF_4 з подальшим утворенням кислоти H_2SiF_6 . Після виготовлення ПК, розчин із залишками кислот та продуктами реакції йде у відходи. Таким чином, кількість отриманого ПК визначається кількістю кремнію, що не розчинився у HF.

Основною характеристикою отриманого матеріалу є поруватість [16]:

$$P = \frac{m_{Si} - m_{PS}}{m_{Si}}, \quad (6)$$

де m_{Si} – маса вихідної кремнієвої сировини, m_{PS} – маса виготовленого ПК.

Як відомо, вміст водню у ПК є тим більшим, чим вище поруватість матеріалу (рис. 1, а) [17]. Якщо розрахувати відношення кількості зв'язаного водню до об'єму H_2 , який виділяється при окисленні кремнієвої матриці ПК водою за схемами (1)–(2), то вийде залежність на рис. 1, б. З рисунка видно, що при збільшенні поруватості суттєво зростає внесок SiH_x груп у загальний вихід H_2 . Доля водню, хімічно зв'язаного у нанопк із поруватістю вище 95%, досягає рекордних 50% від загального обсягу утвореного газу, що відповідає схемі реакції (5).

Але поруватість також визначає, скільки кремнію було втрачено протягом виготовлення ПК. Наприклад, рівень поруватості 0,95, який відповідає нанопорошкам ПК із максимальним вмістом водню, вказує на те, що 95% вихідної кремнієвої сировини було втрачено протягом травлення.

Для вирішення проблеми слід порівняти об'єм водню, який виділяється з ПК, із об'ємом H_2 , що утворюється при реакції з водою вихідної кремнієвої сировини.

Нехай при взаємодії маси m_{Si} кристалічного кремнію з водою виробляється $V_{Si}^{H_2}$ молекулярного водню:



Оскільки, при реакції за схемами (1)–(3) з 1 моля Si утворюється 2 моля H_2 , то об'єм отриманого

газу можна розрахувати за формулою:

$$V_{\text{Si}}^{\text{H}_2} = 2 \frac{m_{\text{Si}}}{\mu_{\text{Si}}} V_m, \quad (8)$$

де μ_{Si} – молярна маса кремнію, V_m – молярний об'єм газу.

Якщо вирішено збільшити кількість водню у матеріалі шляхом травлення, то частина кремнію буде втрачена у розчині HF. Маса m_{PS} виготовленого ПК буде менше m_{Si} на величину поруватості. Протягом травлення відбувається гідрогенізація поверхні кремнію. Відповідно, маса ПК складається із маси кремнієвої матриці m_{matrix} і маси зв'язаного на поверхні водню m_{SiH_x} :

$$m_{\text{PS}} = m_{\text{matrix}} + m_{\text{SiH}_x} = (1 - P)m_{\text{Si}}. \quad (9)$$

Тому, при взаємодії ПК з водою загальний об'єм H_2 буде складатися з продуктів окислення Si-Si зв'язків кремнієвої матриці $V_{\text{matrix}}^{\text{H}_2}$ та водню, вивільненого з SiH_x груп, $V_{\text{SiH}_x}^{\text{H}_2}$:

$$m_{\text{PS}} \rightarrow V_{\text{PS}}^{\text{H}_2} = V_{\text{matrix}}^{\text{H}_2} + V_{\text{SiH}_x}^{\text{H}_2}. \quad (10)$$

Розрахунок $V_{\text{SiH}_x}^{\text{H}_2}$ можна здійснити, виходячи з експериментальної залежності питомої кількості речовини $\nu_{\text{H}}(P)$ атомарного водню, зв'язаного у ПК, від поруватості матеріалу (див. рис. 1, а). Враховуючи, що кількість молів молекулярного H_2 є вдвічі меншою за кількість молів атомарного H, внесок SiH_x груп у загальний вихід газу визначається як:

$$V_{\text{SiH}_x}^{\text{H}_2} = \frac{1}{2} \nu_{\text{H}}(P) m_{\text{PS}} V_m. \quad (11)$$

Для визначення $V_{\text{matrix}}^{\text{H}_2}$ можна скористатись формулами (8) та (9):

$$V_{\text{matrix}}^{\text{H}_2} = 2 \frac{m_{\text{matrix}}}{\mu_{\text{Si}}} V_m = 2 \frac{m_{\text{PS}} - m_{\text{SiH}_x}}{\mu_{\text{Si}}} V_m. \quad (12)$$

Маса водню у SiH_x групах (m_{SiH_x}) виражається через масу ПК (m_{PS}), питому кількість речовини $\nu_{\text{H}}(P)$ і молярну масу атомарного H (μ_{H}):

$$m_{\text{SiH}_x} = \mu_{\text{H}} \nu_{\text{H}}(P) m_{\text{PS}}. \quad (13)$$

Підставивши цей вираз у (12), отримаємо

$$V_{\text{matrix}}^{\text{H}_2} = 2 \frac{1 - \mu_{\text{H}} \nu_{\text{H}}(P)}{\mu_{\text{Si}}} m_{\text{PS}} V_m. \quad (14)$$

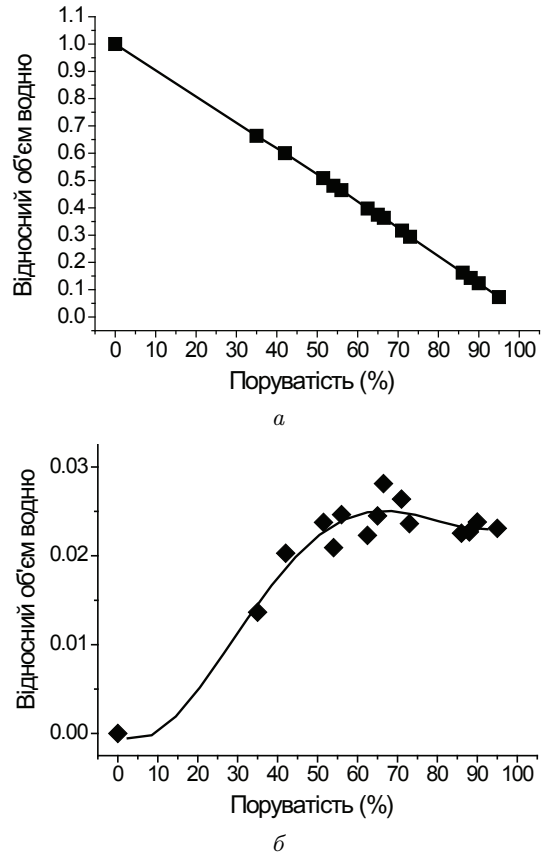


Рис. 2. Об'єм водню, що виділяється при реакції ПК з водою, по відношенню до об'єму H_2 , який утворюється з вихідної кремнієвої сировини: (а) $V_{\text{PS}}^{\text{H}_2}/V_{\text{Si}}^{\text{H}_2}$, відповідно до виразу (15); (б) $V_{\text{SiH}_x}^{\text{H}_2}/V_{\text{Si}}^{\text{H}_2}$, відповідно до виразу (16)

Тоді, виходячи з формул (8), (11), (14) та визначення поруватості, відношення об'ємів водню, отриманих при реакції ПК та вихідної кремнієвої сировини з водою, представляється як:

$$\frac{V_{\text{PS}}^{\text{H}_2}}{V_{\text{Si}}^{\text{H}_2}} = (1 - P) \left[1 + \left(\frac{1}{4} \mu_{\text{Si}} - \mu_{\text{H}} \right) \nu_{\text{H}}(P) \right]. \quad (15)$$

Отримана залежність зображена на рис. 2, а. З графіка видно, що зростання поруватості кремнію призводить до зменшення загального виходу H_2 , порівняно до обсягів виробництва водню при реакції вихідної сировини з водою та лугом. Залежність має практично лінійний спадаючий характер, відповідно до функції $(1 - P)$.

Внесок SiH_x груп ПК у відносний об'єм водню визначається за формулою:

$$\frac{V_{\text{SiH}_x}^{\text{H}_2}}{V_{\text{Si}}^{\text{H}_2}} = \frac{1}{4} \mu_{\text{Si}} (1 - P) \nu_{\text{H}}(P). \quad (16)$$

Відповідні значення, розраховані для різних поруватостей, ілюструє графік на рис. 2, б. Залежність має нелінійний характер, що непомітно на рис. 2, а через великий масштаб. Видно, що навіть при максимальній щільності SiH_x груп, їх внесок у об'єм виділеного H_2 становить всього 2–3% від кількості водню, який утворюється при реакції вихідної кремнієвої сировини з водою.

Оптимальне співвідношення між накопиченням водню у SiH_x групах і втратами кремнію у травнику відповідає поруватості 60–70%. При цьому внесок зв'язаного водню у відносний вихід H_2 , який можна отримати з ПК порівняно із нетравленою кремнієвою сировиною, максимальний.

Отже, травлення кремнію призводить до втрат у обсягах виробництва H_2 за хімічною технологією. Відповідно, переробка кремнію у ПК є недоцільною для генерації водню у промислових масштабах. Проте, високий рівень накопичення та швидкі темпи утворення H_2 з ПК, так само як прості умови реакції матеріалу з водою, є невід'ємною перевагою при застосуваннях у малогабаритних автономних системах.

Для застосування утвореного водню у джерелах живлення електронних систем реактор із ПК у розчині поєднується з низькотемпературним паливним елементом. Енергію, що виробляється такою системою, можна визначити за формулою:

$$W = \eta Q_{\text{H}_2} V_{\text{PS}}^{\text{H}_2}, \quad (17)$$

де Q_{H_2} – питома теплота окислення водню ($10,8 \text{ МДж/м}^3$), η – коефіцієнт корисної дії паливного елемента (50% для мембранних пристроїв). Тобто енергія джерела живлення прямо пропорційна об'єму спожитого водню.

Аналогічно визначається пряма пропорційність між потужністю джерела живлення і швидкістю генерації H_2 . Інтенсивність реакції (4) зростає при збільшенні поруватості ПК [6]. Отже, відповідно до формул (15) і (17), травлення кремнію забезпечує ріст потужності джерела живлення, але зменшує його загальний енергоресурс.

5. Проблеми застосування поруватого кремнію для фотокаталітичної дисоціації води

Застосування напівпровідників як фотокаталітичних матеріалів пов'язане з генерацією ними пари електрон-дірка при поглинанні кванта світла. Дірки забезпечують розщеплення води на кисень та йони водню. Електрони відновлюють водень до молекулярного стану. Ці процеси забезпечують реакцію [7]:



Потенціал, що відповідає теоретичному мінімуму, необхідному для розщеплення молекули води, становить 1,23 еВ. Реальне значення ширини забороненої зони фотокаталізатора, що працює у видимому діапазоні, має становити 2,0–2,2 еВ [1, 7].

Кремній є основним матеріалом для виготовлення сонячних елементів [18, 19]. Але ширина забороненої зони кристалічного Si не дозволяє застосувати цей напівпровідник для фотокаталітичної дисоціації води. Для вирішення проблеми запропоновано два шляхи.

По-перше, зменшення кристалітів Si до нанорозмірів супроводжується збільшенням ширини забороненої зони матеріалу. Технології травлення наноПК дозволяють досягти необхідних значень потенціалу дисоціації [10].

По-друге, застосування каталітичних покриттів дозволяє зменшити активаційний бар'єр реакції. Зазвичай для цього використовуються метали платинової групи, які наносяться на стінки пор кремнію [20–22].

Експериментально було продемонстровано суттєве підвищення рівня виробництва водню у електрохімічних комірках з фотокатодами на основі ПК, порівняно із кристалічним Si [10]. Також, було зафіксовано розщеплення води без прикладання зовнішнього потенціалу у комірках з електродом на основі ПК, легованого Pd [22].

Проте, подібне застосування ПК має суттєвий недолік, пов'язаний із хімічною взаємодією матеріалу з водою, обговореною у п. 2, 3. Реакція (4) відбувається навіть при кімнатній температурі та відсутності каталізатора. Тобто, генерація H_2 при розміщенні фотокатодів з ПК у воді буде супроводжуватись окисленням матеріалу. У результаті

реакції утворюється гідратований оксид кремнію із закритими порами, що не може застосовуватись як фотокаталізатор.

Експериментально зафіксовано вплив світла на інтенсивність виділення водню протягом реакції (4) [6]. Загальний вихід H_2 зростає при освітленні у синьому та ультрафіолетовому діапазонах. Це може пояснюватись фотокаталітичним ефектом. Але після окислення ПК матеріал стає незастосовний для генерації H_2 .

Осадження наночастинок Pd у пори кремнію не змінює ситуації. Острівцеве покриття не захищає матеріал від взаємодії з водою. При зануренні зразків у водний розчин так само відбувається реакція (4), яка супроводжується необоротним окисненням кремнію [23]. Проблема може бути вирішена суцільним покриттям поверхні ПК плівкою Pd, але це викликає суттєві технологічні труднощі.

Отже, застосування композитів на основі чистого ПК для фотокаталітичної дисоціації води недоцільне. Можливо, пасивація поверхні кремнію галогенами є шляхом вирішення цієї проблеми.

6. Висновки

Хімічна реакція кремнію з водою та лугом є ефективним способом виробництва водню за рахунок використання дешевих видів сировини і відходів. Питомий вихід H_2 в такій реакції перевищує відповідні показники алюмінію і заліза.

Поруватий кремній дозволяє досягти виходу H_2 у 1,5 раза більшого, та швидкості реакції на порядок вищої, порівняно із кристалічним Si, без необхідності у нагріванні чи перемішуванні реагентів.

Аналітично показано, що зростання поруватості кремнію супроводжується спаданням загальному об'єму водню, виділеного при реакції з водою, порівняно до видобутку H_2 з вихідної кремнієвої сировини. Це пояснюється суттєвими втратами матеріалу при травленні, за рахунок розчинення Si у HF. Закон зростання масової частки водню при збільшенні поруватості зразка не порушується. Але накопичення водню у SiH_x групах ПК не перекриває втрат сировини у травнику. Розрахована кількість зв'язаного водню при максимальній поруватості становить лише 2–3% від об'єму газу, що утворюється з вихідного кремнію.

При застосуванні утвореного водню для живлення електронних систем за допомогою паливних

елементів, травлення кремнію забезпечує ріст потужності джерела електричної енергії, але зменшує його загальний енергоресурс. Оптимальне значення поруватості кремнію, розраховане для таких застосувань, становить 60–70%.

Застосування композитів на основі чистого наноПК для фотокаталітичної дисоціації води недоцільне. Це пов'язано з хімічною взаємодією води з матеріалом, що супроводжується окисненням кремнію і закриттям пор.

Відповідно, переробка кремнію у ПК є недоцільною для генерації водню у промислових масштабах. Проте, високий рівень накопичення та швидкі темпи утворення H_2 з ПК, так само як прості умови реакції матеріалу з водою, є невід'ємною перевагою при застосуваннях у джерелах живлення малогабаритних автономних систем.

1. L.M. Gandía, G. Arzamendi, and P.M. Diéguez, *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety* (Elsevier, 2013).
2. А.В. Степанов, *Получение водорода и водородосодержащих газов* (Наукова думка, Киев, 1982).
3. А.А. Цыганков, *Рос. хим. журн.* **6**, 25 (2006).
4. U. Bossel, *Proc. IEEE* **94**, 1826 (2006).
5. А.Е. Шейндлин, А.З. Жук, *Рос. хим. журн.* **6**, 105 (2006).
6. A.I. Manilov, S.V. Litvinenko, S.A. Alekseev, G.V. Kuznetsov, and V.A. Skryshevsky, *Ukr. Journ. of Phys.* **55**, 928 (2010).
7. M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, and J.M. Thomas, *Catalysis Today* **122**, 51 (2007).
8. N. Auner, *Deutsche Bank Research* **11**, 1 (2004).
9. S. Litvinenko, S. Alekseev, S. Litvinenko, S. Alekseev, V. Lysenko, A. Venturello, F. Geobaldo, L. Gulina, G. Kuznetsov, V. Tolstoy, V. Skryshevsky, E. Garrone, and D. Barbier, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 6773 (2010).
10. N.R. Mathews, P.J. Sebastian, X. Mathew, and V. Agarwal, *International Journal of Hydrogen Energy* **28**, 629 (2003).
11. Е.В. Аметистов, *Основы современной энергетики* (МЭИ, Москва, 2004).
12. Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульнер, И.Ф. Червонный, *Технология полупроводникового кремния* (Металлургия, Москва, 1992).
13. G. Korotcenkov and B.K. Cho, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, 153 (2010).
14. A.I. Manilov, V.A. Skryshevsky, *Materials Science and Engineering B* **178**, 942 (2013).
15. А.І. Манілов, В.А. Скришевський, С.В. Литвиненко, Г.В. Кузнецов, Патент України № 100084, Спосіб одер-

- жання водню з композитів пористого кремнію, бюл. № 21/2012.
16. V. Parkhutik, *Solid-State Electron.* **43**, 1121 (1999).
 17. V. Lysenko, F. Bidault, S. Alekseev, V. Zaitsev, D. Barber, Ch. Turpin, F. Geobaldo, P. Rivolo, and E. Garrone, *J. Phys. Chem. B* **109**, 19711 (2005).
 18. L. Fraas and L. Partain, *Solar cells and their applications* (Wiley, Hoboken, 2010).
 19. O.V. Kozynets and S.V. Litvinenko, *Ukr. Journ. of Phys.* **57**, 1234 (2012).
 20. G.V. Kuznetsov, V.A. Skryshevsky, T.A. Vdovenkova, A.I. Tsyganova, P. Gorostiza, and F. Sanz, *Journal of The Electrochemical Society* **148**, 528 (2001).
 21. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, and A.A. Evtukh, *Appl. Surf. Sci.* **234**, 262 (2004).
 22. V.E. Primachenko, B.M. Bulach, S.I. Kirilova, V.A. Chernobai, and E.F. Venger, *Ukr. Journ. of Phys.* **52**, 236 (2007).
 23. A.I. Manilov, S.A. Alekseev, V.A. Skryshevsky, S.V. Litvinenko, G.V. Kuznetsov, and V. Lysenko, *Journal of Alloys and Compounds* **492**, 466 (2010).

Одержано 24.11.14

А.И. Манілов

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО
И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРОДА

Резюме

Проанализированы преимущества кремния и пористого кремния (ПК) как химических источников водорода по сравнению с другими видами топлива. В аналитическом виде получена зависимость объема водорода, производимого при взаимодействии с водой, от пористости материала и соответствующий энергетический выход при применении газа в источниках питания электронных систем. Рассчитано, что рост пористости кремния сопровождается убыванием общего объема водорода, выделенного при реакции с водой, по сравнению с уровнем добычи H₂ из исходного кремниевого

сырья. Закономерность объясняется существенными потерями материала в течение изготовления ПК. Определено, что оптимальное соотношение между накоплением водорода в материале и потерями кремния в травителе соответствует пористости 60–70%. В случае применения образованного водорода в топливных элементах, травление кремния обеспечивает рост мощности источника питания, но уменьшает его общий энергоресурс. На основе указанных механизмов показана нецелесообразность применения композитов на основе чистого наноПК для фотокаталитической диссоциации воды.

A.I. Manilov

PROBLEMS OF APPLICATION OF POROUS
SILICON TO CHEMICAL AND PHOTOCATALYTIC
PRODUCTION OF HYDROGEN

S u m m a r y

Advantages of applying silicon and porous silicon (PS) for chemical production of hydrogen have been analyzed and compared with other fuels. An analytic expression is derived for the dependence of the volume of hydrogen produced at PS interaction with water on the material porosity, as well as for the corresponding energy yield, when the produced gas is used in the power sources of electronic systems. It is found that the silicon porosity growth results in a reduction of the total volume of hydrogen released in the reaction with water, as compared with the amount of H₂ obtained from initial quantity of the raw silicon. This effect is explained by significant losses of a material at PS formation. The ratio between the accumulation of hydrogen in the PS material and silicon losses in the etchant is determined to be optimal for the silicon porosity in the interval of 60–70%. When applying the produced hydrogen in fuel cells, the etching of silicon provides a growth of the output power, but reduces the total amount of the produced energy. Those mechanisms are analyzed to demonstrate the inexpediency of using the composites on the basis of pure nano-PS for the photocatalytic water dissociation.