

Управление морфологией и поверхностной энергией электрода для создания этанольных топливных элементов на основе пористого кремния, сформированного Pd-стимулированным травлением

О. В. Воловликова, С. А. Гаврилов

Исследована эволюция макро- и мезопористых слоев пористого кремния, сформированных Pd-стимулированным травлением с различной длительностью формирования и температурой раствора для травления от 25 до 75 °С, обладающих свойством электроокисления этанола. Показаны высокие значения скорости растворения пористого кремния при температуре 75 °С, приводящие к существенной потере толщины и удельной площади поверхности макро- и мезопористого слоя, соответственно. Полученные пористые слои с различной поверхностной энергией и площадью поверхности, показывают разные скорости дегидрирования этанола и количество дегидрированных молекул этанола, что позволяет управлять активностью материала-электрода для этанольных топливных элементов.

Ключевые слова: пористый кремний, металл-стимулированное травление, эволюция морфологии пористого кремния, площадь поверхности, поверхностная энергия пористого кремния, электроокисление этанола, дегидрирование этанола.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-7-10-22

Введение

Энергетическая безопасность России является на данный момент одним из важнейших национальных приоритетов государства. В связи с сокращающимися запасами углеводородов большое внимание со стороны представителей энергетической отрасли уделяется развитию возобновляемых источников энергии [1]. Наиболее перспективным на сегодняшний день направлением ресурсосберегающей энергетики является создание топливных элементов (ТЭ), обладающих следующими достоинствами: портативность, высокий КПД, малый уровень вредных выбросов, бесшумная работа [2]. Жидкостные топливные элементы (ЖТЭ) — один из типов топливных элементов, которым в настоящее время уделяется особое внимание из-за их преимуществ по сравнению с топливными элементами с мембраной из полимер-

ного электролита (PEMFC), связанных с простотой конструкции, низкой температурой эксплуатации, экологичности, отсутствием движущихся частей и конкурентоспособной мощностью, а также высокой плотности энергии.

Некоторые виды жидкого топлива, такие как дизельное или биодизель имеют недостатки, так как в холодную погоду становятся более вязкими, что может вывести топливный элемент из строя. Другие виды топлива — метанол или бензин, например, — могут быть токсичны для человека [3]. В настоящее время интересным и перспективным направлением в энергетике является использование этанола в качестве топлива ТЭ и источника энергии для генератора электрического тока [4, 5]. Преобразование в электроэнергию происходит за счет прямого окисления этилового спирта непосредственно в самой ячейке [6]. Этанольные топливные элементы представляют особый интерес,

поскольку они могут работать при температуре, близкой к комнатной. Кроме того, этанол как топливо обладает высокой объемной и гравиметрической плотностями энергии [7] и более высокой эффективностью. По сравнению с другими видами топлива его легко хранить и транспортировать.

Природа и структура материала электрода играют важную роль в адсорбции и электроокислении большинства органических молекул, используемых в топливных элементах, в частности этанола. В качестве катализатора для окисления этанола могут быть использованы различные высокодисперсные материалы, такие как сажа [8], и широкий спектр наноматериалов, включая углеродные нанотрубки [9], графен и оксид графена. Среди неуглеродных материалов могут быть использованы наноструктурированные оксиды металлов [10, 11], карбидов [12], пористого кремния и кремниевых нанопроволок [13 – 15].

Поскольку электрокатализ — это процесс на границе раздела раствор/катализатор, необходимо обеспечить максимальное значение активной поверхности последнего. Это условие может быть выполнено за счет увеличения удельной поверхности электродного материала. В целом, требования к материалу носителя топливного элемента (как жидкостного, так и газового) следующие: высокая пористость для обеспечения потока как газов-реагентов, так и продуктов, высвободившихся в результате реакции электроокисления воды и этанола; достаточные электро- и теплопроводности [16]. Этим условиям удовлетворяет пористый кремний [17]. Более того, поскольку *por-Si* может быть получен на поверхности кремниевых пластин, очевидным преимуществом этого материала является его совместимость со стандартными кремниевыми технологиями.

Параметрами пористого кремния — электрода для топливных элементов, требующих тщательного контроля, являются пористость [18], толщина [19] и удельная площадь поверхности, значения которых зависят от типа проводимости и удельного сопротивления исходной подложки [20, 21], ориентации пор [22], состава, длительности травления и температуры электролита для травления [23, 24], освещенности зоны реакции [25, 26], тип и форма металла, нанесенного на Si [27]. Но высокие значения удельной площади поверхности макро- и мезопористого кремния не всегда обеспечивают высокие значения дегидрированных молекул этанола, поскольку площадь контакта пористый кремний/раствор этанола зависит от природы раствора и поверхностной энергии *por-Si*, что в свою очередь

определяет смачивание и адсорбцию раствора пористым слоем. Поверхностной энергией пористого кремния можно легко управлять, изменяя морфологию его поверхности за счет изменения условий его формирования [28]. Перспективным методом, позволяющим формировать пористые слои с различной толщиной от десятков нанометров до сотен микрометров, диаметром пор от единиц нанометров до десятков микрометров и плотностью пор, является метод металл-стимулированного травления [22, 29 – 33]. Широкий спектр изменяемых параметров и простота исполнения метода делает возможным получение пористых слоев с различной удельной поверхностью и поверхностной энергией.

Важной задачей в работе с пористым кремнием был и остается управляемый рост пористого слоя определенной толщины и удельной поверхности за счет контроля скорости и глубины травления. Но контроль может быть нарушен из-за разрушения пористого слоя в следствие его перетрава или отрыва при длительном процессе травления. Кроме того, металл-стимулированное травление является экзотермическим процессом, в связи с чем происходит неконтролируемый рост температуры электролита, приводящий к отклонению от линейной зависимости толщины, площади поверхности от длительности травления. Температура раствора и длительность травления являются важными параметрами процесса, требующими контроля, поскольку их нарушение могут привести к существенному изменению морфологии поверхности пористого кремния. Исследование эволюции пористого слоя при различной температуре раствора и длительности процесса для контроля пористости и удельной поверхности пористого слоя является важной задачей для создания функционального материала топливного элемента.

Цель настоящей работы — создание и комплексное исследование функционального слоя для жидкостного топливного элемента прямого преобразования этанола на основе макро- и мезопористого кремния с различной поверхностной энергией и удельной площадью поверхности, сформированных металл-стимулированным травлением с использованием Pd при температурах от 25 до 75 °C.

Методика формирования и исследования образцов

В качестве исходной подложки для формирования образцов пористого кремния использовали монокристаллический кремний марки КДБ-0,01 (100) толщиной 450 ± 10 мкм. Перед формированием

пористого слоя образцы отмывали в перекисно-аммиачном растворе (ПАР), H_2O_2 (30 %)/ NH_4OH (водный, ч.д.а.)/ H_2O , в объемном соотношении компонентов 1/1/3. Для удаления естественного оксида кремния образцы погружали в раствор HF (40 %). Наночастицы Pd осаждали путем погружения образцов в водный раствор $\text{PdCl}_2 \cdot \text{HCl}$ (0,5 г/л PdCl_2 и 20 мл/л HCl) на 30 мин при 25 °С [19]. Формирование пористых слоев проводили в растворе HF (40 %): H_2O_2 (30 %): H_2O (25/10/4 по объему), при температурах 25, 50 и 75 °С. Длительность травления составляла 30, 45 и 60 мин.

Морфологию поверхности пористого кремния исследовали методами оптической микроскопии с использованием микроскопа Axiovert 40 MAT (CarlZeiss, Германия) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием установки Helios NanoLab 650 (FEI Company, США). Был проведен гравиметрический анализ образцов площадью S , сформированных в процессе Pd стимулированного травления. Образцы монокристаллического кремния взвешивали до растворения (m_1). Затем нерабочую сторону образца полностью покрывали химически стойким лаком (ХСЛ) и высушивали на воздухе в течение 3 ч. Затем образцы погружали во фторопластовую ячейку для травления с различной длительностью. После обработки образцы промывали в водном растворе этилового спирта для удаления остатков электролита, продуктов реакции травления и сушили на воздухе при температуре 25 °С. После сушки удаляли лак и взвешивали образцы (m_2). Массу растворенного кремния рассчитывали, как разность m_2 и m_1 . Далее проводили удаление пористого слоя путем растворения его в водном растворе NaOH до полного прекращения газовой выделенной, которое свидетельствует о растворении пористого слоя. Оставшуюся подложку монокристаллического кремния взвешивали в третий раз (m_3). Массу пористого слоя рассчитывали путем вычитания m_3 из m_2 .

Изотермы адсорбции – десорбции были получены с использованием прибора Quantachrome Nova 3200e (программное обеспечение NovaWin V.11.03 1994–2013 Quantachrome Instr., США). Удельную площадь поверхности рассчитывали по методу BET (Brunauer – Emmett – Teller). Интервал относительного давления составлял от 0,05 до 0,25. Метод ВЈН (Barrett – Joyner – Halenda) был использован для расчета распределения мезопор по размерам с использованием модели заполнения пор Кельвина [34].

Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли на гониометре ЛК-1, оснащенном

цифровой видеокамерой. Для измерения краевого угла смачивания использовали деионизованную воду (18,2 МОм), глицерин, этиленгликоль. Для обработки фотографий с гониометра использовали программное обеспечение DropShare. Полную свободную поверхностную энергию (γ_s) пористого слоя определили по контактными углам двух жидкостей на твердой поверхности с использованием уравнения Оуэнса и Вендта [35, 36]. Методика расчета подробно описана в предыдущей статье авторов [37].

Для исследования электроокисления использовали образцы por-Si/Pd площадью 2 см². Серную кислоту (H_2SO_4) добавляли к 10 об. % водно-этанольного раствора до достижения $\text{pH} = 2$ [19]. Токи короткого замыкания при электроокислении этанола регистрировали универсальным цифровым вольтметром V7 78/1 (Тайвань, Китай). Использованы противозлектрод Pt площадью 1 см², температура раствора 25 °С, измерения проводили в течение 1200 с. Площадь пористого кремния/Pd, погруженного в раствор, составляла 1 см².

Результаты

Эволюция пористого кремния

На рис. 1 представлены РЭМ изображения поверхности вид сверху и под углом 52° пористого кремния, сформированного при длительности травления 45 мин и температуре раствора 25 (a, b), 50 (c, d) и 75 °С (e, f).

По результатам микроскопии установлено, что пористый слой кремния содержит прямые макропоры квадратного сечения, стенки которых испещрены мезопорами. Механизм образования пористого слоя подробно описан в работе авторов [38] на кремнии р-типа проводимости с удельным сопротивлением от 0,01 до 12 Ом·см с использованием частиц Au различной плотности. С ростом длительности травления до 60 мин при температуре раствора 25 °С наблюдается сначала монотонный рост толщины макропористого слоя с 11,7 до 59 мкм, а затем снижение до 12 мкм. Происходит увеличение диаметра макропор с 0,9 до 2,7 мкм. В результате травления длительностью 30 мин при температуре раствора 50 °С наблюдается формирование пористого слоя толщиной 19,7 мкм. Дальнейшее растворение кремния приводит сначала к увеличению толщины слоя до 21 мкм, а затем к уменьшению до 18 мкм вследствие растворения слоя. Диаметры макропор увеличиваются с 1,12 до 3,3 мкм. В результате травления длитель-

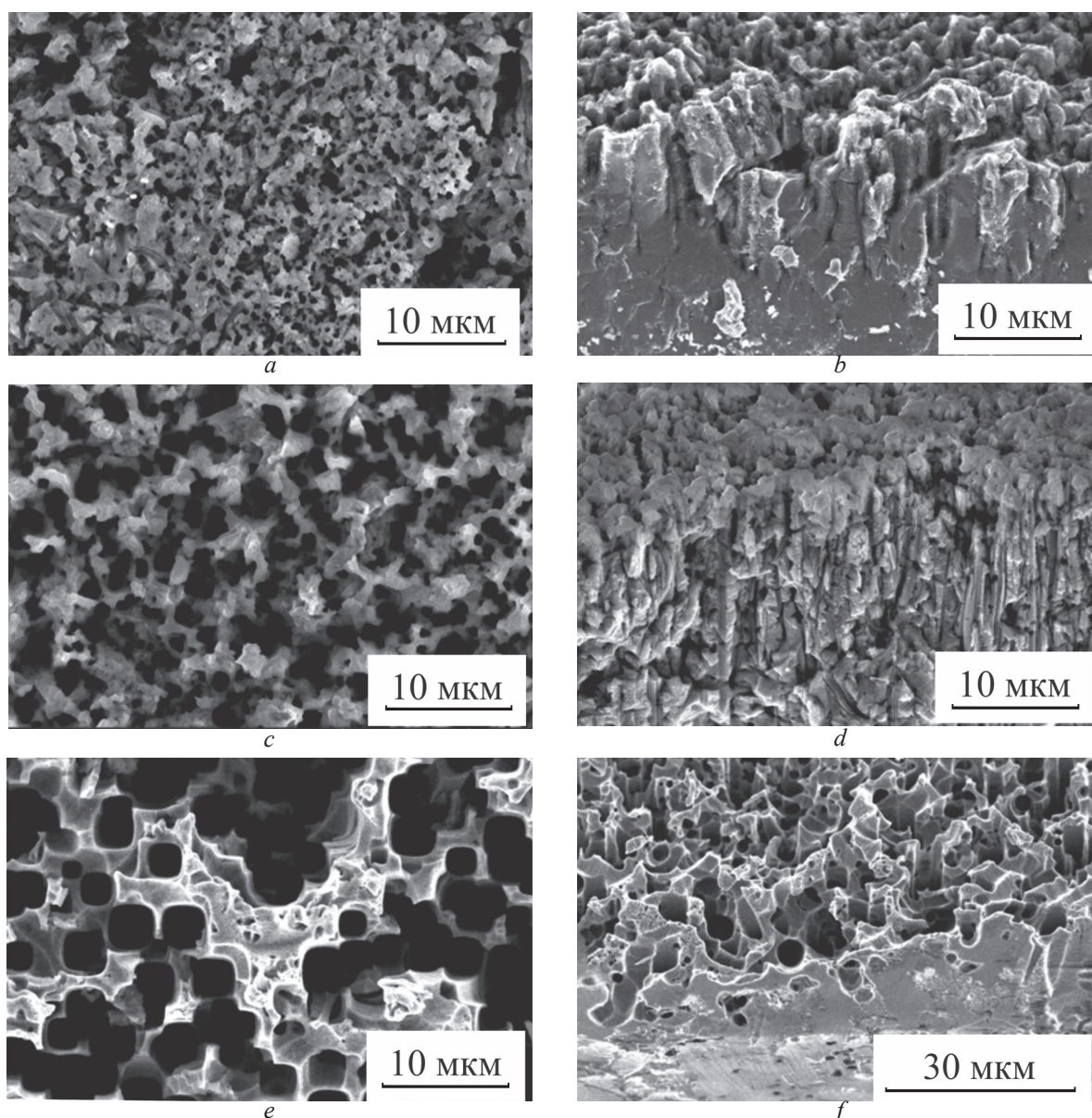


Рис. 1. РЭМ изображения пористого кремния: *a, c, e* — вид сверху, *b, d, f* — под углом 52°.

Fig. 1. SEM images of porous silicon: *a, c, e* — top view, *b, d, f* — at an angle of 52°.

ностью 30 мин при температуре раствора 75 °С, формируется пористый слой толщиной 23,6 мкм, при длительности 45 мин — 19,5 мкм. При 60 мин растворения отмечается снижение толщины пористого слоя до 13,4 мкм, что также обусловлено растворением por-Si. Диаметр пор достигает наибольших значений — 6,3 мкм. Таким образом, увеличение длительности травления и температуры раствора приводит к росту диаметра макропор, а также к снижению толщины макропористого слоя. Экспериментально установлено, что после 60 мин

травления светло-рыжий пористый слой растворяется, оставляя на поверхности темно-коричневый пористый кремний.

Для исследования эволюции морфологии пористого кремния был проведен расчет пористости слоев двумя способами. Первый способ заключался в расчете пористости с использованием гравиметрического анализа по формуле [39]:

$$P_1 = \frac{\Delta m_{\text{Si}}}{m_{\text{por-Si}}} \cdot 100\% = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_3} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_1 — масса образца до травления, m_2 — масса образца после травления, m_3 — масса образца после растворения пористого слоя.

Второй способ определения пористости заключается в расчете пористости по формуле:

$$P_2 = 1 - \frac{\rho_{\text{por-Si}}}{\rho_{\text{Si}}}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{por-Si}}$ — плотность пористого кремния, ρ_{Si} — плотность кремния.

Плотность пористого кремния можно рассчитать:

$$\rho_{\text{por-Si}} = \frac{m_{\text{por-Si}}}{h \cdot S}, \quad (3)$$

где $m_{\text{por-Si}}$ — масса пористого кремния, S — площадь пористого слоя, h — толщина слоя.

Из результатов гравиметрического анализа установлено, что при температуре 25 °С происходит увеличение массы растворенного кремния Δm_{Si} в 2,37 раз при повышении длительности травления с 30 до 60 мин. При температуре 50 °С замечен рост массы растворенного Si в 3,8 раза при повышении длительности травления с 30 до 60 мин. При температуре 75 °С наблюдается увеличение массы растворенного кремния в 3,2 раза при повышении длительности травления с 30 до 45 мин.

В то же время с ростом длительности травления происходит снижение массы пористого кремния $m_{\text{por-Si}}$. Так при 25 °С масса пористого кремния равна $11 \cdot 10^{-3}$ и $6 \cdot 10^{-3}$ г на поверхности 1 см² при 30 и 60 мин травления, соответственно. Наименьшей массой пористого слоя, равной 10^{-4} г и $2 \cdot 10^{-4}$ г, обладают образцы, сформированные при 75 °С. Падение массы пористого кремния с ростом длительности травления и температуры раствора обусловлено растворением уже сформированного пористого слоя.

Расчеты пористости P_1 , основанные на изменении массы растворенного и пористого слоев показали значения, превышающие 100 %, что противоречит физическому смыслу пористости. Высокие значения P_1 характеризуют образцы, как перетравленные, то есть потерявшие часть пористого слоя, ранее сформированного в процессе травления. Наибольший перетрав отмечается для образцов, сформированных при 75 °С. Величина P_1 достигает значения 16394 %, что свидетельствует о практически полном растворении монокристаллического и пористого кремния. В связи с чем P_1 нельзя принимать за пористость образца, следует использовать данное значение как отношение массы растворенного к пористому слою кремния. С

учетом массы и толщины пористого слоя была рассчитана плотность $\rho_{\text{por-Si}}$ согласно формуле (3). В то время как плотность монокристаллического кремния составляет 2,33 г/см³, слои, сформированные при длительности 30 и 45 минут при 75 °С, обладают наименьшей плотностью 0,11 и 0,06 г/см³, соответственно. Наибольшей плотностью 0,97 г/см³ обладают пористые образцы, сформированные при 30 мин травления при 25 °С. Значения пористости P_2 находятся в диапазоне значений от 58 до 90 % при 25 °С, от 82 до 87 % при 50 °С, от 95 до 97 % при 75 °С. Несмотря на сильное растворение пористого слоя при длительности травления 45 и 60 мин при 25 °С и при длительности 30 и 45 мин при 75 °С наблюдается рост как толщины, так и P_2 слоев. Этот факт может быть обусловлен тем, что скорость формирования пористого кремния превышает скорость его растворения. При 50 °С наблюдается падение пористости образцов с 87 % до 82 %, что связано с растворением пористого слоя с большей пористостью и ростом слоя с меньшей пористостью.

Исходя из результатов РЭМ о толщине пористого слоя, диаметре и форме макропор, их плотности на единицу площади 1 см², была рассчитана площадь поверхности макропор:

$$S_{\text{por}} = (4S_{\text{wall}} + S_{\text{bottom}}) \cdot N, \quad (4)$$

где S_{wall} — площадь стенки поры, имеющей форму трапеции, S_{bottom} — площадь дна поры, имеющего форму квадрата, N — количество пор на единице площади образца 1 см².

С учетом геометрии стенок и дна поры формула (4) была преобразована:

$$S_{\text{por}} = [2h(D_h + D_l) + D_l^2] \cdot N, \quad (5)$$

где D_h — диаметр верхней части поры, D_l — диаметр нижней части поры, h — толщина пористого слоя.

На рис. 2 представлены зависимости площади поверхности макропор S_{por} на образце площадью 1 см² от длительности травления для трех температур раствора 25, 50 и 75 °С. При температуре 25 °С и длительности травления 30 мин значение площади пор принимает значение на порядок выше, чем при 75 °С, а при длительности травления 45 мин значения отличаются на два порядка величины, в связи с тем, что S_{por} в наибольшей степени зависит от толщины пористого слоя и плотности пор.

Для анализа удельной поверхности мезопористого кремния было проведено исследование образцов методом капиллярной конденсации азота. На рис. 3а представлены изотермы адсорбции

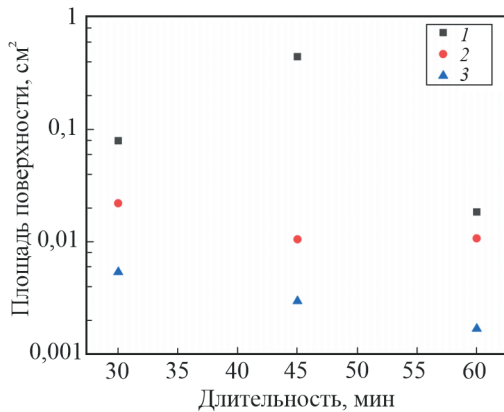


Рис. 2. Зависимость площади поверхности макропористого кремния от длительности травления для температур 25 (1), 50 (2) и 75 °C (3).

Fig. 2. Dependence of the surface area of macroporous silicon on the duration of etching for temperatures 25 (1), 50 (2) and 75 °C (3).

– десорбции азота при 77 К пористого кремния, сформированного в растворе при температурах 25 – 75 °C длительностью от 30 до 60 мин. На изотермах имеются капиллярно-конденсационные гистерезисы, что подтверждает наличие мезопор в пористом кремнии. Распределения пор по размерам, рассчитанные методом ВЖН, представлены на рис. 3b.

Установлено, что с увеличением длительности растворения кремния с 30 до 60 мин при температуре раствора 25 °C наблюдается рост как удель-

ной поверхности мезопор S_{sp} с 106 до 176 м²/г, и объема пор V_{sp} — с 0,389 до 0,609 см³/г, в связи с увеличением количества пор с диаметром 6 нм. Наибольшее значение удельной поверхности (196 м²/г) и объема мезопор (0,699 см³/г) наблюдается у пористых слоев, сформированных в течении 30 мин при 50 °C. Дальнейшее травление длительностью 45 и 60 минут приводит к снижению удельной поверхности и объема пор пористого слоя в 3 раза вследствие растворения стенок пор и как следствие — к уменьшению количества пористого кремния с диаметром пор 6 нм. Увеличение температуры раствора до 75 °C ведет к снижению удельной поверхности пористого слоя, объема пор в 12 – 19 раз и их диаметра до 4 нм по сравнению с температурой 25 °C, при 60 мин травления мезоразмерных пор не остается.

Комплексное исследование пористого кремния методами растровой электронной микроскопии, гравиметрии, капиллярной конденсации азота позволили наблюдать эволюцию как макро- так и мезопористых слоев. На рис. 4 представлена временная и температурная эволюция пористого кремния, сформированного в диапазоне температур от 25 до 75 °C и длительности травления от 30 до 60 мин.

Травление пористого кремния при 25 °C приводит к линейному росту толщины макропористого кремния и удельной поверхности мезопористого кремния. Длительное растворение кремния при температурах 50 и 75 °C ведет к росту диаметра макропор за счет растворения уже сформированно-

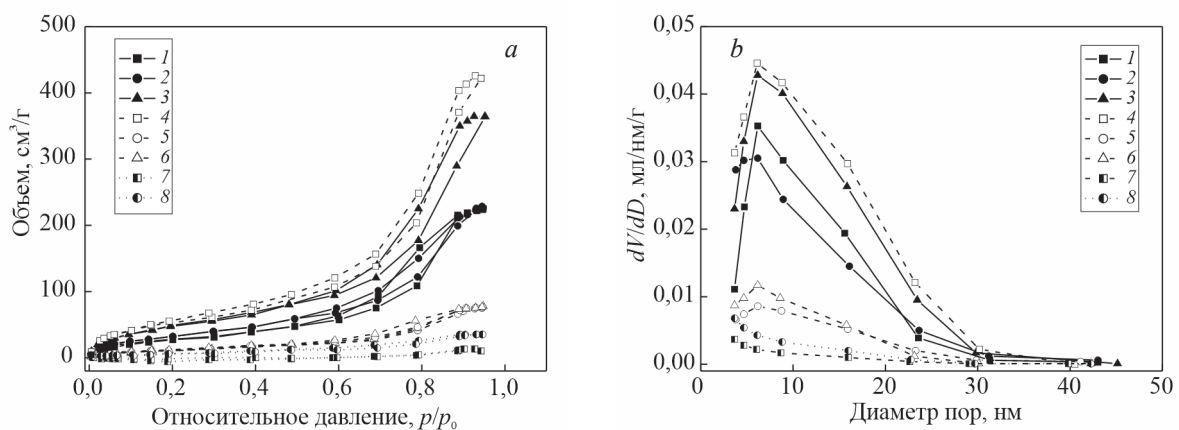


Рис. 3. Изотермы адсорбции – десорбции азота (a) и распределение мезопор по размерам (b) в пористом кремнии, сформированном при 25 (1 – 3), 50 (4 – 6), 75 °C (7, 8), при длительности воздействия 30 (1, 4, 7), 45 (2, 5, 8) и 60 мин (3, 6).

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and mesopore size distribution (b) in porous silicon formed at 25 (1 – 3), 50 (4 – 6), 75 °C (7, 8), with exposure duration 30 (1, 4, 7), 45 (2, 5, 8) and 60 min (3, 6).

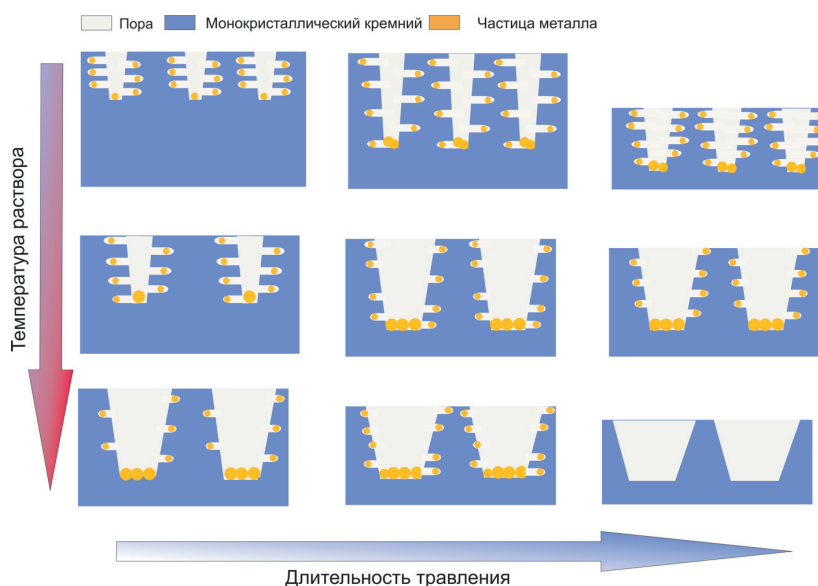


Рис. 4. Эволюция пористого кремния.

Fig. 4. Evolution of porous silicon.

го мезо- и макропористого Si. Не линейный рост диаметра пор и растворение уже сформированного слоя обусловлен неконтролируемым ростом температуры раствора. Каталитическое разложение H_2O_2 на частицах Pd в процессе травления кремния является экзотермической реакцией, в связи с чем температура раствора для травления растет. Температура раствора, содержащего HF и H_2O_2 , монотонно повышается с 28 до 36 °C, а затем постепенно снижается. При использовании растворов с повышенными температурами, ее максимальное значение будет выше, что и приводит к неконтролируемому изменению параметров процесса травления и перетраву пористого кремния.

Поверхностная энергия пористого кремния

Краевой угол смачивания (КУС) различных жидкостей на исследуемой поверхности является

одним из самых распространенных методов косвенной оценки поверхностной энергии любых твердых материалов, в том числе пористых [35]. Поверхностная энергия пористого кремния рассчитывается на основе краевого угла смачивания поверхности различными жидкостями, в частности водой, этиленгликолем, глицерином [36]. Стоит отметить, что на всех исследуемых образцах краевой угол смачивания этиленгликоля составил 1°. В табл. 1 представлены значения краевого угла смачивания воды, глицерина, этиленгликоля на поверхности пористого кремния, сформированного при различных режимах формирования.

Значения краевого угла смачивания воды на пористом кремнии, превышающие 150°, позволяют отнести его к супер-гидрофобному материалу. Высокие значения КУС обусловлены наличием пустот на границе пористый кремний/вода. При осаждении капель они задерживаются на верхних

Таблица 1

Значения краевого угла смачивания воды (В), глицерина (Гл), этиленгликоля (ЭГ) на поверхности пористого кремния

Table 1

Values of the wetting angle of water (W), glycerol (Gl), ethylene glycol (EG) on the surface of porous silicon

Время, мин	Краевой угол смачивания, град. при температурах (°C)								
	25			50			75		
	В	Гл	ЭГ	В	Гл	ЭГ	В	Гл	ЭГ
30	137	42	1	135	130	1	172	142	1
45	142	40	1	145	135	1	172	147	1
60	140	127	1	140	136	1	172	145	1

частях бугорков поверхности и таким образом захватывают воздух в изолированные впадины ниже себя. Это условие известно, как состояние Касси – Бакстера [40]. На образцах, сформированных при 75 °С, имеющих максимальные значения макропор от 3,6 до 6,3 мкм, краевой угол смачивания воды составил 172°. Влияние диаметра пор на значения КУС описано в работах [41, 42].

Поверхностную энергию пористых слоев рассчитывали по известному уравнению Оуэнса и Вендта [36]:

$$1 + \cos \theta = \frac{2(\gamma_s^D)^{1/2} (\gamma_{lv}^D)^{1/2}}{\gamma_{lv}} + \frac{2(\gamma_s^P)^{1/2} (\gamma_{lv}^P)^{1/2}}{\gamma_{lv}}, \quad (6)$$

где γ_s^D и γ_s^P — дисперсионная и полярная составляющая свободной поверхностной энергии твердого тела, γ_{lv}^D и γ_{lv}^P — дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии жидкостей, θ — угол смачивания поверхности жидкостью.

Общая поверхностная энергия твердого тела определяется суммой этих составляющих $\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P$. Для глицерина γ_{lv}^D и γ_{lv}^P принимали равными 34 и 30 мДж/м², для воды — 22 и 50,2 мДж/м², для этиленгликоля — 29,3 и 19 мДж/м². В табл. 2 представлены значения γ_s , γ_s^D и γ_s^P для исследуемых образцов.

Таблица 2

Значения поверхностной энергии пористого кремния и ее составляющих для образцов, сформированных при различной длительности и температурах раствора

Table 2

The values of the surface energy of porous silicon and its components for samples formed at different durations and temperatures of the solution

Температура, °С	Время, мин	γ_s^D , мДж/м ²	γ_s^P , мДж/м ²	γ_s , мДж/м ²
25	30	479	172	651
	45	511	192,70	703,70
	60	7,95	0,45	8,40
50	30	2,18	0,26	2,45
	45	3,86	0,14	4,00
	60	1,24	0,21	1,45
75	30	8,77	3,65	12,42
	45	4,95	2,02	6,98
	60	6,29	2,59	8,89

Минимальное значение полной энергии наблюдается у пористого кремния, на котором краевой угол смачивания воды принимает значение от 135 до 145°, а глицерина — от 130 до 136°, что соответствует образцам, сформированным при 50 °С. Наибольшее значение поверхностной энергии у образцов, сформированных при 25 °С и длительности травления 30 и 60 мин, при этом КУС воды составил 137° и 140°, соответственно, а глицерина — 42° и 127°. При значениях диаметра 0,9 и 1,17 мкм поверхностная энергия слоя достигает максимального значения и составляет 651 и 703,7 мДж/м². Затем с ростом диаметра до 3,3 мкм γ_s снижается до 1,45 мДж/м² и снова растет, достигая значения 8,89 мДж/м² при $d = 6,3$.

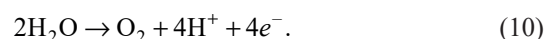
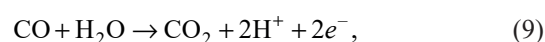
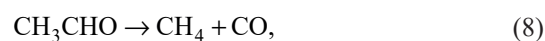
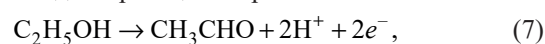
Таким образом, показано, что диаметр макропор кремния определяет значение поверхностной энергии пористого слоя, что влияет на краевой угол смачивания как водой, так и глицерином.

Электроокисление этанола пористым кремнием

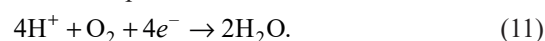
На рис. 5 представлены хронамперометрические кривые, полученные на пористом кремнии различной морфологии, в процессе электроокисления этанола.

Хронамперометрические зависимости имеют типичный вид, характерный для процесса электроокисления этанола — резкий подъем до максимального значения J_{max} , затем монотонный спад, переходящий в стабильное значение J_{ss} . Согласно представлениям о механизме хемосорбции низкомолекулярных спиртов, возникновение нестационарного тока (J_{max}), связано главным образом с ионизацией водорода, образовавшегося вследствие дегидрирования спирта в соответствии с реакцией (7), которая является первым этапом электроокисления этанола:

Анодные реакции на por-Si/Si:



Катодные реакции на Pt:



Поскольку ионизация водорода является задомо быстрой реакцией, величина J_{max} определяется скоростью хемосорбции и, соответственно, скоростью дегидрирования. Была определена за-

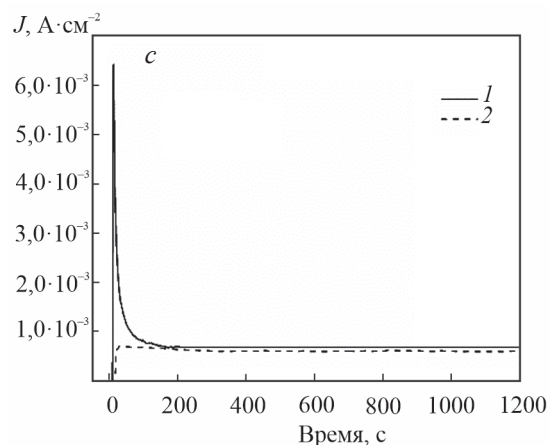
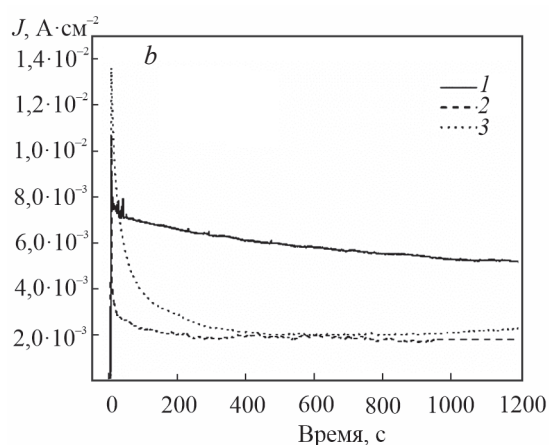
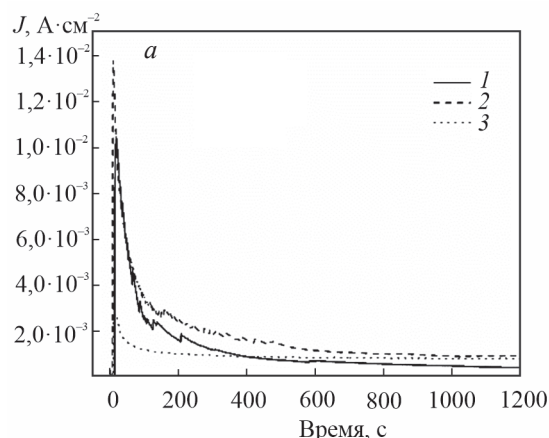


Рис. 5. Хроноамперометрические кривые, полученные на пористом кремнии, сформированном в процессе электроокисления этанола длительностью от 30 (1), 45 (2) и 60 мин (3) и температурах 25 (а), 50 (b) и 75 °С (с).

Fig. 5. Chronoamperometric curves obtained on porous silicon formed during the electrooxidation of ethanol with a duration of 30 (1), 45 (2) and 60 min (3) and temperatures of 25 (a), 50 (b) and 75 °C (c).

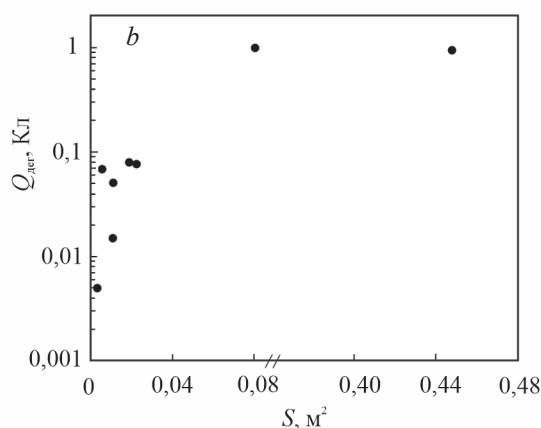
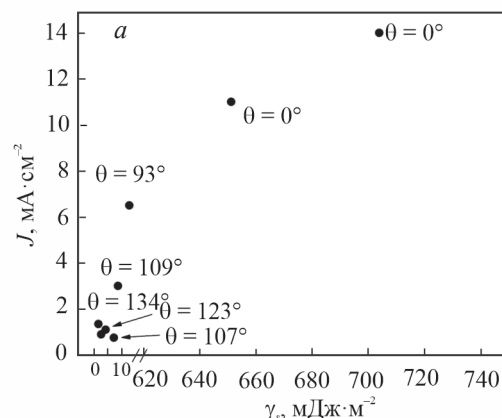


Рис. 6. Зависимость максимального значения тока от поверхностной энергии пористого кремния (а), зависимость величины заряда, соответствующая протеканию процесса дегидрирования этанола, $Q_{\text{дег}}$ от площади поверхности пористого слоя (b).

Fig. 6. Dependence of the maximum current value on the surface energy of porous silicon (a), Q_{deg} on the surface area of the porous layer (b).

висимость максимального тока от поверхностной энергии пористого кремния (рис. 6а).

Установлено, что J_{max} имеет прямую зависимость от поверхностной энергии пористого материала. Наибольшая скорость дегидрирования этанола достигается при максимальных значениях поверхностной энергии γ_s . Как видно из табл. 2, значения дисперсионных составляющих γ_s образцов пористого кремния преобладают над полярными составляющими, что обусловлено увеличением вклада дисперсионных взаимодействий в результате гидрофобизации поверхности за счет роста макропор. Так как электролит для электроокисления содержит 90 % воды по объему и 10 % этанола, то гидрофобность поверхности оказывает существен-

ное влияние на адсорбцию раствора на пористом кремнии. С использованием уравнения Оуэнса и Вендта (6) с учетом экспериментально установленных значений поверхностной энергии пористого кремния γ_s (табл. 2), а также литературных данных о поверхностном натяжении водного раствора этанола [43], были рассчитаны значения КУС раствора для электроокисления этанола (ЭОЭ). Показано, что наличие 10 % этанола в воде способствует снижению КУС со 137° до 0° и со 172° до 93° . Низкие значения КУС раствора на поверхности пористого кремния с высокими значениями γ_s свидетельствуют о растекании раствора по поверхности и росту скорости адсорбции его на пористом слое. Высокие значения КУС замедляют адсорбцию раствора пористым кремнием с низкой γ_s .

Эффективная площадь поверхности пористый катализатор/раствор, а следовательно, и количество дегидрированных молекул этанола, определенно будут зависеть от площади поверхности пористого кремния, причем как от макропористого, так и мезопористого слоя в случае адсорбции слоем раствора. Для расчета величины заряда, соответствующей протеканию процесса дегидрирования этанола $Q_{\text{дег}}$, из общего количества электричества, прошедшего через систему за время до стабилизации значения тока, вычитали заряд, соответствующий протеканию стационарного процесса [44].

Зависимости максимальных величин количества электричества, расходуемого на дегидрирование этанола от площади поверхности макропористого кремния представлены на рис. 6b. Для исследуемых пористых образцов наблюдается повышение $Q_{\text{дег}}$ с ростом площади поверхности макропористого слоя, что обусловлено увеличением активных центров электроокисления этанола на внутренней поверхности стенок пор кремния, а также скорости адсорбции раствора пористым кремнием с высокими значениями $S_{\text{уд}}$ [45]. Влияние удельной площади поверхности мезопористого кремния на $Q_{\text{дег}}$ в явном виде не было выявлено, поскольку значение $Q_{\text{дег}}$ сначала растет до 1 Кл, что соответствует удельной площади поверхности пористого слоя $139,3 \text{ м}^2/\text{г}$, а затем падает до $0,077 \text{ Кл}$, хотя $S_{\text{уд}}$ в этом случае имеет максимальное значение $255,7 \text{ м}^2/\text{г}$. В связи с этим можно предположить, что в процессе электроокисления этанола пористым кремнием, содержащим как макро-, так и мезопоры, происходит адсорбция раствора этанола только макропористым слоем.

Пористый кремний, сформированный Pd-стимулированным травлением в широком диапазоне температур раствора и длительностей травления,

является перспективным материалом-электродом топливных элементов с различной активностью, зависящей от поверхностной энергии и площади поверхности макропор.

Выводы

Исследована эволюция пористого кремния, сформированная металл-стимулированным травлением с использованием Pd, в диапазоне температур от 25 до 75°C и длительности от 30 до 60 мин. Увеличение длительности травления до 60 мин и температуры раствора до 75°C приводит к росту диаметра макропор до $6,3 \text{ мкм}$, а также к снижению толщины макропористого слоя до $13,4 \text{ мкм}$, а также площади поверхности как макро- так и мезопор за счет неконтролируемого растворения уже сформированных стенок пористого слоя.

Диаметр макропор кремния определяет значение поверхностной энергии пористого слоя, что влияет на краевой угол смачивания как водой, глицерином, так и этанольным раствором. Минимальное значение полной энергии наблюдается у пористого кремния, на котором краевой угол смачивания воды принимает значение от 135 до 145° , а глицерина — от 130 до 136° , что соответствует образцам, сформированным при 50°C . Наибольшее значение поверхностной энергии наблюдается у образцов, сформированных при 25°C и длительности травления 30 и 60 мин, при этом КУС воды составил 137 и 140° , соответственно, а глицерина — 42° и 127° . При значениях диаметра $0,9$ и $1,17 \text{ мкм}$ поверхностная энергия слоя достигает максимального значения и составляет 651 и $703,7 \text{ мДж}/\text{м}^2$. Затем с ростом диаметра до $3,3 \text{ мкм}$ γ_s снижается до $1,45 \text{ мДж}/\text{м}^2$ и снова растет, достигая значения $8,89 \text{ мДж}/\text{м}^2$ при $d = 6,3$.

Все сформированные образцы обладают свойством электроокисления этанола, причем количество и скорость дегидрирования этанола имеют прямую зависимость от поверхностной энергии и площади поверхности макропористого слоя.

Авторы выражают благодарность Пепеляевой Анастасии Игоревне — аспирантке НИУ МИЭТ за подготовку образцов для исследования и измерения краевого угла смачивания на исследуемых образцах, Дудину Александру Александровичу — начальнику отдела структурного анализа и метрологии ИНМЭ РАН за проведение исследований методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием установки Helios NanoLab 650 (FEI Company, США).

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2020–2022 г. № FSMR-2020–0018.

Литература/References

1. Miesse C. M., Jung W. S., Jeong K.-J., Lee J. K., Lee J., Han J., Yoon S. P., Nam S. W., Lim T.-H., Hong S.-A. Direct formic acid fuel cell portable power system for the operation of a laptop computer. *J Power Sources*, 2006, v. 162, pp. 532 – 540.
2. Bromley B.P. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. Health Phys., 2002, v. 82, p. 401.
3. Nikoo M.H., Arjangzadeh A., Pakfetrat M., Boogar S.S., Mohammadkarimi V., Ostovan V.R., Khodamoradi Z., Roozbeh J., Khalili M., Shirazi F.K.H., Kouhi P., Heydari S.T., *Electrocardiographic findings of methanol toxicity: A cross-sectional study of 356 cases in Iran*. *BMC Cardiovasc Disord*, 2020, v. 20, art. 415.
4. Murdoch M., Waterhouse G.I.N., Nadeem M.A., Metson J.B., Keane M.A., Howe R.F., Llorca J., Idriss H. The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO₂ nanoparticles. *Nat Chem*, 2011, v. 3, pp. 489 – 492.
5. Tu K., Li G., Jiang Y.X. Effect of temperature on the electrocatalytic oxidation of ethanol. *Wuli Huaxue Xuebao, Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, v. 36, pp. 1 – 8.
6. Zheng Y., Wan X., Cheng X., Cheng K., Dai Z., Liu Z. Advanced catalytic materials for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells, *Catalysts*, 2020, v. 10, art. 166.
7. Hoogers G. *Fuel cell technology handbook*. Boca Raton, CRC Press, 2002, 360 p.
8. Choi J., Yi T., Kim H. Combustion of a dilute carbon black/ethanol nanofuel droplet in elevated pressure conditions. *Fuel*, 2021, v. 292, art. 120376.
9. Thomas J.E., Bonesi A.R., Moreno M.S., Visintin A., Castro Luna A.M., Triaca W.E. Carbon nanotubes as catalyst supports for ethanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010, v. 35, pp. 11681 – 11686.
10. Petkovic L.M., Rashkeev S.N., Ginosar D.M. Ethanol oxidation on metal oxide-supported platinum catalysts. *Catal Today*, 2009, v. 147, pp. 107 – 114.
11. Brasil L.M.M., Malfatti C.F., Cuña A., Cadorin M., Ries L.A.S. Use of commercial TiO₂ as direct ethanol fuel cell electrocatalyst support. *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 2019, v. 17, pp. 480 – 482.
12. Hu F., Cui G., Wei Z., Shen P.K. Improved kinetics of ethanol oxidation on Pd catalysts supported on tungsten carbides/carbon nanotubes. *Electrochem commun*, 2008, v. 10, pp. 1303 – 1306.
13. Pichonat T., Gauthier-Manuel B. Development of porous silicon-based miniature fuel cells. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2005, v. 15, S179 – S184.
14. Dzhafarov T.D., Yuksel S.A. Porous silicon-based direct hydrogen sulphide fuel cells. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, v. 11, pp. 9012 – 9015.
15. Miao F., Tao B., Chu P.K. Preparation and electrochemistry of Pd–Ni/Si nanowire nanocomposite catalytic anode for direct ethanol fuel cell. *Dalton Transactions*, 2012, v. 41, art. 5055.
16. Sammes N. *Fuel cell technology*. Springer London, 2006, 298 p.
17. Gautier G., Kouassi S. Integration of porous silicon in microfuel cells: a review. *Int J Energy Res*, 2015, v. 39, pp. 1 – 25.
18. Tang D., Xu G., Han Y. Numerical analysis and experimental research on cathode pore-forming characteristics and mass transfer performance of direct ethanol fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2022, v. 47, pp. 5486 – 5498.
19. Volovlikova O., Silakov G., Gavrilov S., Maniecki T., Dudin A. Investigation of the Pd nanoparticles-assisted chemical etching of silicon for ethanol solution electrooxidation. *Micromachines*, 2019, v. 10 (12), art. 872.
20. Pyatilova O.V., Gavrilov S.A., Shilyaeva Y.I., Pavlov A.A., Shaman Y.P., Dudin A.A. Influence of the doping type and level on the morphology of porous Si formed by galvanic etching. *Semiconductors*, 2017, v. 51, pp. 173 – 177.
21. Zegrya G.G., Ulin V.P., Zegrya A.G., Ulin N.V., Mikhailov Yu.M. Effect of Conductivity type and doping level of silicon crystals on the size of formed pore channels during anodic etching in hydrofluoric acid solutions. *Technical Physics*, 2019, v. 64, pp. 1492 – 1500.
22. Huang Z., Geyer N., Werner P., de Boor J., Gösele U. Metal-assisted chemical etching of silicon: A review. *Advanced Materials*, 2011, v. 23, pp. 285 – 308.
23. Solanki C.S., Bilyalov R.R., Poortmans J., Celis J.-P., Nijs J. Effect of the composition of electrolyte on separation of porous silicon film by electrochemical etching. *Physica status solidi (A)*, 2003, v.197, pp. 507 – 511.
24. Balagurov L.A., Loginov B.A., Petrova E.A., Sapelkin A., Unal B., Yarkin D.G., Formation of porous silicon at elevated temperatures. *Electrochim Acta*, 2006, v. 51, pp. 2938 – 2941.
25. Thönissen M., Berger M.G., Arens-Fischer R., Glück O., Krüger M., Lüth H. Illumination-assisted formation of porous silicon. *Thin Solid Films*, 1996, v. 276, pp. 21 – 24.
26. Volovlikova O.V., Gavrilov S.A., Sysa A.V., Savitskiy A.I., Berezkina A.Yu. Ni-activated photoelectrochemical formation of por-Si in HF/H₂O₂/H₂O solution. *Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017*, 2017, pp. 1213 – 1216.
27. Tamarov K., Kiviluoto R., Swanson J.D., Unger B.A., Ernst A.T., Aindow M., Riikonen J., Lehto V.-P., Kolasinski K.W. Low-load metal-assisted catalytic etching produces scalable porosity in Si powders. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, v. 12, pp. 48969 – 48981.

28. Pastukhov A.I., Belorus A.O., Bukina Y.V., Spivak Y.M., Moshnikov V.A. Influence of technology conditions on the surface energy of porous silicon using the method of contact angle Proceedings of the 2017 IEEE Russia Section Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference, ElConRus 2017. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. 2017, pp. 1183 – 1185.
29. Yae S., Morii Y., Fukumuro N., Matsuda H. Catalytic activity of noble metals for metal-assisted chemical etching of silicon. *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, v. 7, art. 352.
30. Huang Z.P., Geyer N., Liu L.F., Li M.Y., Zhong P. Metal-assisted electrochemical etching of silicon. *Nanotechnology*, 2010, v. 21, art. 465301.
31. Lipinski M., Cichoszewski J., Socha R.P., Piotrowski T. Porous silicon formation by metal-assisted chemical etching. *Acta Phys. Pol. A*, 2009, v. 116, pp. S117 – S119.
32. Li X., Bonn P.W. Metal-assisted chemical etching in HF/H₂O₂ produces porous silicon. *Appl Phys Lett*, 2000, v. 77, pp. 2572 – 2574.
33. Geyer N., Fuhrmann B., Huang Z., de Boor J., Leipner H.S., Werner P. Model for the mass transport during metal-assisted chemical etching with contiguous metal films as catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, v. 116, pp. 13446 – 13451.
34. Weidemann S., Kockert M., Wallacher D., Ramsteiner M., Mogilatenko A., Rademann K., Fischer S.F. Controlled pore formation on mesoporous single crystalline silicon nanowires: Threshold and mechanisms. *J Nanomater*, 2015, v. 2015, art. 672305, pp. 1 – 11.
35. Friess B.R., Hoorfar M. Measurement of internal wettability of gas diffusion porous media of proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*, 2010, v. 195, pp. 4736 – 4742.
36. Kinloch A.J. *Adhesion and adhesives*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1987, 442 p.
37. Volovlikova O.V., Gavrilov S.A., Silakov G.O., Zheleznyakova A.V., Dudin A.A. Preparation of hydrophobic porous silicon by metal-assisted etching with Pd-catalyst. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2019, v. 12, pp. 1186 – 1195.
38. Volovlikova O., Shilyaeva Y., Silakov G., Fedorova Y., Maniecki T., Gavrilov S. Tailoring porous/filament silicon using the two-step Au-assisted chemical etching of p-type silicon for forming an ethanol electro-oxidation layer. *Nanotechnology*, 2022, v. 33, art. 235302.
39. Maniya N.H. Recent advances in porous silicon based optical biosensors. *Reviews On Advanced Materials Science*, 2018, v. 53, pp. 49 – 73.
40. Zhang X.T., Sato O., Fujishima A. Water ultrarepellency induced by nanocolumnar ZnO surface. *Langmuir*, 2004, v. 20, pp. 6065 – 6067.
41. Guo C., Wang X., Yuan Z. Pore diameter-dependence wettability of porous anodized aluminum oxide membranes. *Journal of Porous Materials*, 2013, v. 20, pp. 673 – 677.
42. Shimanovich D.L., Vorobjova A.I., Tishkevich D.I., Trukhanov A.V., Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, v. 9, pp. 1423 – 1436.
43. Sharma M., Roy P.K., Barman J., Khare K. Mobility of aqueous and binary mixture drops on lubricating fluid-coated slippery surfaces. *Langmuir*, 2019, v. 35, pp. 7672 – 7679.
44. Корчагин О.В., Тарасевич М.Р., Давыдова Е.С., Модестов А.Д., Новиков В.Т. Исследование процесса электроокисления этанола в щелочной среде на катализаторах Ru-MOX (M = V, Ni)/C. *Альтернативная энергетика и экология*, 2011, №10, с. 117 – 126.
- Korchagin O.V., Tarasevich M.R., Davydova E.S., Modestov A.D., Novikov V.T. Issledovaniye protsesssa elektrookisleniya etanola v shchelochnoy srede na katalizatorakh Ru-MOX (M = V, Ni)/C [Research of ethanol electrooxidation process in alkaline media on catalysts Ru-MOX (M = V, Ni)/C]. *Альтернативная энергетика и экология [Alternative energy and ecology]*, 2011, no. 10, pp. 117 – 126.
45. Pérez C.A., Contreras M.S., Léonard A., Blacher S., Olivera-Fuentes C.G., Pirard J.-P., Job N., Effect of CO₂ activation of carbon xerogels on the adsorption of methylene blue. *Adsorption*, 2012, v. 18, pp. 199 – 211.

Статья поступила в редакцию — 17.11.2022 г.
после доработки — 29.11.2022 г.
принята к публикации — 30.11.2022 г.

Воловликова Ольга Вениаминовна — НИУ Московский институт электронной техники (124498 Москва, Зеленоград, площадь Шокина, 1), кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, специалист в области формирования и исследования пористого кремния. E-mail: 5ilova87@gmail.com.

Гаврилов Сергей Александрович — НИУ Московский институт электронной техники (124498 Москва, Зеленоград, площадь Шокина, 1), доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе МИЭТ, специалист в области технологии наноматериалов. E-mail: rnd@miee.ru.

The electrode morphology and surface energy controlling for formation of the ethanol fuel cells based on porous silicon formed by Pd-assisted etching

O. V. Volovlikova, S. A. Gavrilo

The evolution of macro- and mesoporous layers of porous silicon formed by Pd-assisted etching with different duration of formation and temperature of the etching solution from 25 to 75 °C, which have the property of ethanol electrooxidation, has been studied. High values of the dissolution rate of porous silicon at a temperature of 75 °C are shown, leading to a significant loss of thickness and specific surface area of the macro- and mesoporous layer, respectively. The obtained porous layers with different surface energy and surface area, show different rates of ethanol dehydrogenation and the number of dehydrogenated ethanol molecules, which allows you to control the activity of the electrode material for ethanol fuel cells.

Keywords: porous silicon, metal-assisted etching, evolution of porous silicon morphology, surface area, porous silicon surface energy, ethanol electrooxidation, ethanol dehydrogenation.

***Volovlikova Olga** — National Research University of Electronic Technology MIET (Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, 124498 Moscow), PhD, associate professor, senior researcher, scientist in the field of porous silicon formation and research. E-mail: 5ilova87@gmail.com.*

***Gavrilo Sergey** — National Research University of Electronic Technology MIET (Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, 124498 Moscow), PhD, professor, vice-rector for research at MIET, scientist in the field of nanomaterial technologies. Email: rnd@miee.ru.*