

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МИКРОМОЩНЫЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ<sup>1</sup>

© 2021 г. А. П. Антропов<sup>а</sup>, А. В. Рагуткин<sup>а</sup>, М. В. Лебедева<sup>а</sup>, Н. А. Яштулов<sup>а</sup> \*

<sup>а</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454 Россия

\*e-mail: YashtulovNA@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2019 г.

После доработки 17.06.2020 г.

Принята к публикации 24.06.2020 г.

Современные технологические методы и подходы к получению функциональных электродных материалов позволяют конструировать альтернативные источники энергии, в частности топливные элементы, с высокими удельными характеристиками. Углеродные нанотрубки и пористый кремний благодаря своим уникальным свойствам являются наиболее перспективными материалами для создания микромощных источников тока. Подложки на основе пористого кремния обладают высокой коррозионной и механической устойчивостью, а также имеют большую площадь поверхности пор. В связи с этим актуальной технологической задачей энергетики и электронной техники становится поиск оптимальных составов матриц-носителей с высокой активной поверхностью и металлов-модификаторов при их минимальной загрузке. Использование металлических наночастиц в катализаторе позволяет увеличить каталитическую активность в электрохимических реакциях, протекающих в топливных элементах, а также их коррозионную стойкость. Исследования электрохимического окисления водорода и муравьиной кислоты в топливных элементах представляются наиболее практически значимыми вследствие широких возможностей применения данных типов топлив. В настоящей работе рассматривается формирование наноконкомпозитных электродов с наночастицами металлов платиновой группы для топливных элементов в качестве микромощных автономных источников тока, применяемых в электронной технике. Описана технология формирования эффективных электродных материалов на основе пористого кремния и углеродных нанотрубок с наночастицами платины (Pt) и палладия (Pd) для низкотемпературных автономных источников энергии. Методами атомно-силовой, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследованы параметры наноконкомпозитных электродов в составе матриц-носителей. Приведены результаты испытаний макетов топливных элементов муравьиная кислота–воздух и водород–воздух. Установлены оптимальные значения загрузки металлов платиновой группы и размеры электродных наноконкомпозитов для достижения максимальных значений удельной мощности и плотности тока.

*Ключевые слова:* альтернативная энергетика, топливные элементы, наноконкомпозитные электроды, пористый кремний, углеродные нанотрубки, ватт-амперные характеристики

DOI: 10.1134/S0040363621010100

Энергоустановки нового поколения на базе альтернативных источников энергии (АИЭ), в том числе возобновляемых, которые интенсивно развиваются в последние десятилетия, вносят все больший вклад в генерацию электроэнергии с помощью водородсодержащих топлив и биомассы. В современном постиндустриальном обществе, согласно авторитетным экспертным оценкам, альтернативные источники энергии будут интенсивно развиваться, в том числе в виде малых гидро- и геотермальных электростанций, солнечных и пор-

тивных энергоустановок, биоэнергетических и ветровых комплексов, теплоснабжающих и аккумулирующих систем [1–28].

Разработками энергоустановок и материалов для их функционирования в нашей стране занимаются такие ведущие организации, как Институт сильноточной электроники (ИСЭ) СО РАН, Центральный научно-исследовательский институт судовой электротехники и технологии, лаборатория алюминодородной энергетики ОИВТ РАН, Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Завод электрохимических преобразователей (ООО ЗЭП), ракетно-космическая корпора-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Российской Федерации (грант № 0706-2020-0020).

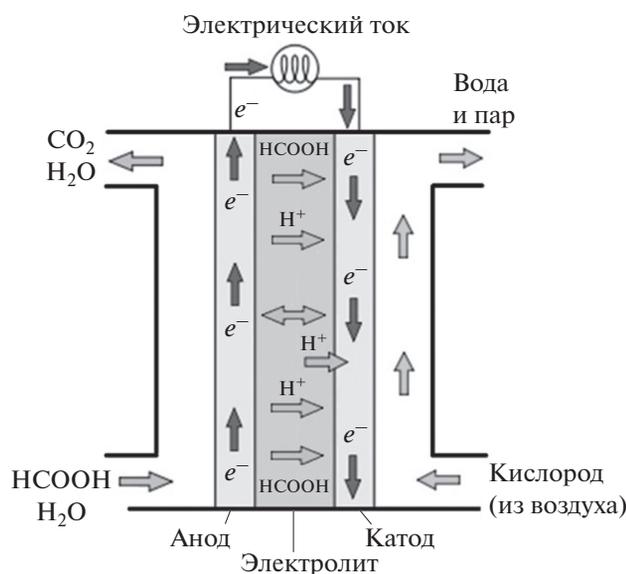


Рис. 1. Схема топливного элемента с прямым окислением муравьиной кислоты

ция “Энергия”, АТ Energy, “ИнЭнерджи” и др. В МИРЭА – Российском технологическом университете проводятся работы по разработке технологий АИЭ для электронной техники по программам Минобрнауки РФ и Минпромторга РФ, ориентированные на решение задач развития ТЭК страны, сформулированных в энергетической стратегии РФ и решениях Правительства России [6, 7, 9, 10, 16–18].

Особая роль в развитии АИЭ и, в частности, возобновляемых источников энергии принадлежит топливным элементам (ТЭ) и энергоустановкам на их основе – электрохимическим генераторам (ЭХГ). Большое внимание уделяется картриджным возобновляемым элементам питания на основе ТЭ. Возобновляемый режим работы осуществляется заменой (или перезарядкой) топливных картриджей, что обеспечивает длительный срок эксплуатации таких источников тока.

В качестве одного из перспективных направлений развития АИЭ рассматривается разработка гибридных энергетических комплексов на основе возобновляемых источников энергии, совместимых с ТЭ. Топливо (например, водород) может генерироваться с помощью возобновляемых источников энергии (например, электролизом воды) в режиме аккумуляции энергии и дальнейшей конвертации энергии топлива в электроэнергию. К настоящему времени известно множество работ по конструированию ЭХГ на основе ТЭ [3, 5, 9, 10, 12–21]. Подобные генераторы обладают такими важными достоинствами, как высокой КПД, экологическая безопасность, возможность использовать различные виды топлива, совместное производство тепла и воды, быстрый монтаж и простота

обслуживания. В настоящее время наиболее актуальными источниками тока для электронной аппаратуры являются микромощные, совместимые с кремниевыми микрочипами элементы питания, а именно водород–воздух и муравьиная кислота–воздух (рис. 1). Микромощные ТЭ представляют собой источники тока малых размеров с высокими удельными характеристиками (плотность тока, удельная мощность) [25–28]. По сравнению с другими источниками, например аккумуляторными батареями, они имеют более высокое напряжение, широкий температурный интервал и длительный срок эксплуатации, высокие значения плотности тока, удельной мощности и энергии.

Топливные элементы на основе прямого окисления муравьиной кислоты характеризуются рядом преимуществ по сравнению с другими видами установок на водородсодержащем топливе:

- имеют более высокое значение напряжения разомкнутой цепи;

- муравьиная кислота является нетоксичным жидким топливом;

- в отличие от, например, метанола, возможно использование высококонцентрированной муравьиной кислоты в качестве топлива с высокой удельной энергией;

- муравьиная кислота является электролитом, поэтому она может облегчить перенос протонов внутри анодного пространства [14, 20–24].

Разработка новых электродов с повышенной активностью и стабильностью, а также устойчивостью к отравляющему воздействию электрокаталитических ядов (например, монооксида углерода CO) является одной из важнейших задач для коммерциализации топливных элементов на основе водорода и муравьиной кислоты [5, 14, 20–24]. На платиновых электродах реакция электроокисления муравьиной кислоты происходит преимущественно с образованием монооксида углерода в качестве промежуточного продукта. Его молекулы блокируют активные центры платинового катализатора. К настоящему времени установлено, что в процессе работы топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты (см. рис. 1) наночастицы палладия обладают более высокой электрокаталитической активностью и стабильностью по сравнению с аналогичными электродами на основе платины [14, 20–24].

Принципиально улучшить характеристики источников тока можно путем использования новейших достижений нанотехнологии с применением углеродных и пористых матриц-носителей с высокой площадью удельной поверхности, наноструктурированных твердополимерных мембран, пористого кремния и т.д., модифицированных наночастицами электрокатализаторов. Известно, что применение углеродных структур (графена, фуллеренов, углеродных нановолокон и нанотру-

бок) в качестве носителей катализаторов позволяет не только заметно повысить удельные характеристики источников тока, но и дополнительно снизить расход катализатора и увеличить срок его службы [10, 14–18, 29, 30]. В предыдущих работах авторского коллектива были сформированы композитные электродные материалы с катализаторами платины и палладия на полимерных носителях, а также на пористом кремнии [9, 10, 16–18]. Была предложена новая технология формирования и стабилизации электрокаталитически активных слоев платиновых металлов для конструирования мембранно-электродных блоков низкотемпературных ТЭ. Проведена оценка электрокаталитической активности и стабильности катализаторов платины и палладия в реакции окисления водорода и муравьиной кислоты [9, 10, 16–18].

Для одной из исследуемых матриц-носителей был выбран наноструктурированный пористый кремний (ПК) с высокоразвитой активной поверхностью. Его уникальные свойства позволяют разрабатывать автономные микроэлектронные источники тока, совместимые с компонентами микроэлектронной аппаратуры, обладающие высоким ресурсом работы, устойчивостью к вибрациям и радиационному воздействию [16, 17].

Цель данной работы состояла в проведении испытаний макетов топливных элементов муравьиная кислота–воздух и водород–воздух на базе композитных электродов с наночастицами платиновых металлов на пористом кремнии и углеродных нанотрубках.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы платины и палладия были синтезированы с использованием анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) марки АОТ ( $C_{20}H_{37}SO_7Na$ , Sigma Aldrich, США) методом восстановления тетрагидроборатом натрия  $NaBH_4$  (Merck, Германия) в растворах обращенных микроэмульсий [9, 10, 16, 17]. Методика приготовления растворов состояла в следующем: изготовители (Sigma Aldrich, США) готовили водно-органические растворы солей платины  $H_2PtCl_6$  и палладия  $[Pd(NH_3)_2]Cl_2$ . Для создания микроэмульсионной среды использовали раствор АОТ с концентрацией 0.15 моль/л в изооктане (Merck, Германия). Затем к данному раствору при ультразвуковом воздействии в течение 2–3 мин добавляли микроэмульсию аналогичного состава, содержащую водный раствор восстановителя – соли  $NaBH_4$  с концентрацией 0.1 моль/л. Объемное соотношение было следующим, %: растворы солей металлов (или раствор восстановителя) : ПАВ : изооктан 30 : 15 : 55. Мольное соотношение вода/ПАВ (степень солюби-

**Таблица 1.** Концентрация платины и палладия в растворах обращенных микроэмульсий

Мольное соотношение $\omega$	Концентрация, моль/л	
	платины	палладия
1.5	$1.5 \times 10^{-4}$	$7.9 \times 10^{-5}$
3.0	$3.0 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$
5.0	$4.9 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-4}$
8.0	$6.1 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$

зации  $\omega$ ) в экспериментах варьировали от 1.5 до 8.0 (табл. 1).

В целях предотвращения деструкции наночастиц под воздействием света растворы микроэмульсий хранили при комнатной температуре в темном помещении.

Матрицы пористого кремния со степенью пористости от 40 до 80% получали анодным электрохимическим травлением пластин из пористого кремния *n*- и *p*-типа. Плотность тока травления варьировалась от 20 до 60 мА/см<sup>2</sup> [16, 17]. Диаметр каналов пор ПК *p*-типа составлял 5–20, *n*-типа – 10–40 нм. В качестве электролита применялся водно-спиртовой раствор плавиковой кислоты с массовым содержанием HF 25%.

Для формирования углеродных наноконструктивов в работе применялись одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ) (Sigma Aldrich, США). Диаметр одностенных нанотрубок составлял 1.3–2.3 нм, многостенных – 110–170 нм. Навеску углеродных нанотрубок (УНТ), предварительно солюбилизованных в воде, помещали в кювету с водно-органическим раствором наночастиц и подвергали ультразвуковому воздействию на диспергаторе Ultrasonics Cleaner UD 150SH-6L (Eumax, Германия) в течение 5 мин при температуре  $25 \pm 1^\circ C$ . Для очистки электродов от следов ПАВ и растворителя образцы УНТ и ПК с наночастицами промывали в изооктане, этаноле и дистиллированной воде. Морфологию поверхности наноконструктивов на ПК и УНТ исследовали методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) на приборе Zeiss Libra 200FE (Carl Zeiss, Германия). Каталитическую активность и плотность тока оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) на приборе IPC-PRO M (“Техноприбор”, Россия). Плотность тока  $j$ , А/м<sup>2</sup>, которую определяют по соотношению  $j = I/S$  (где  $I$  – сила тока,  $S$  – площадь поверхности электрода), пропорциональна скорости электродной реакции. Потенциодинамические кривые снимали в смеси растворов  $HClO_4$  и  $HCOOH$  с концентрацией 0.5 моль/л. Ватт-амперные испытания сформированных электродных материа-

**Таблица 2.** Распределение по размерам, нм, наночастиц Pt и Pd, полученное методом атомно-силовой микроскопии

Наночастицы	Степень солиubilизации $\omega$			
	1.5	3.0	5.0	8.0
Pt	2.6–3.4	3.6–4.2	4.5–6.8	5.9–8.1
Pd	5.0–6.5	6.3–7.7	7.9–9.1	9.3–10.7

лов проводили на установке Fuel Cell Test System 850C (Scribner Associates Inc., США).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования размеров и форм наночастиц платины и палладия выполняли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Наночастицы анализировали на слюде, которая является стандартной подложкой для подобных измерений. В табл. 2 представлена оценка размеров наночастиц платины и палладия в зависимости от степени солиubilизации  $\omega$ . Наночастицы палладия имеют как эллипсоидную, так и сферическую форму (размер от 5 до 11 нм), а наночастицы платины – только сферическую (размер от 3 до 8 нм).

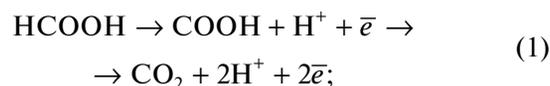
Методы получения наночастиц металлов в водно-органических растворах с последующим формированием нанокompозитов на функциональных матрицах-подложках привлекают особое внимание благодаря возможности контроля и стабилизации размеров наночастиц на различных этапах синтеза. Углеродные нанотрубки имеют довольно большую площадь поверхности и поэтому являются наиболее эффективными матрицами-носителями для формирования композитных материалов с наночастицами металлов. На основе композитов платиновых металлов с УНТ конструируются источники тока с повышенными удельными характеристиками [10, 14, 15].

Нанокompозиты платины и палладия на пористом кремнии и углеродных нанотрубках были сформированы в растворах микроэмульсий с

анионным ПАВ (АОТ) при контакте с матрицей-носителем. В табл. 3 представлены данные по оценке размеров наночастиц платины и палладия в составе ПК, а также многостенных и одностенных углеродных нанотрубок методом ВРПЭМ. Поскольку диаметр одностенных углеродных нанотрубок меньше 2 нм, наночастицы концентрируются на поверхности. Для многостенных углеродных нанотрубок характерна фиксация частиц как на поверхности, так и в объеме углеродного носителя (рис. 2).

Таким образом, по данным табл. 3 можно сделать вывод, что минимальный размер наночастиц платины и палладия в составе как ПК, так и УНТ достигается при наименьшей степени солиubilизации  $\omega = 1.5$ . Данный факт можно объяснить лучшей стабилизацией наночастиц в объеме МУНТ благодаря наличию нескольких углеродных слоев [10, 14, 15].

Для топливных элементов с прямым окислением муравьиной кислоты реакция электроокисления может протекать двумя путями: прямым окислением без образования монооксида углерода (реакция 1) и непрямым окислением с образованием промежуточного продукта – адсорбированных молекул  $\text{CO}_{\text{адс}}$  (реакция 2):



Процесс окислительной дегидрогенизации муравьиной кислоты (реакция 1) характерен, главным образом, для палладиевых катализаторов. Для катализаторов на основе платины преобладающим является не прямое окисление (реакция 2).

В настоящей работе были проведены испытания нанокompозитных электродов на подложках из пористого кремния, а также многостенных и одностенных углеродных нанотрубок методом ЦВА. По полученным данным была построена зависимость плотности тока от степени солиubil-

**Таблица 3.** Распределение по размерам, нм, нанокompозитов на основе МУНТ, ОУНТ и пористого кремния (*n*-типа) с наночастицами Pd и Pt при различных значениях  $\omega$

Подложка	Наночастицы	Степень солиubilизации $\omega$			
		1.5	3.0	5.0	8.0
МУНТ	Pd	5.4–6.9	7.0–8.3	8.4–9.7	9.8–11.2
ОУНТ		5.8–7.3	7.5–9.0	8.9–10.2	10.4–11.6
МУНТ	Pt	3.1–4.2	4.4–5.0	5.3–7.4	6.6–7.9
ОУНТ		3.8–4.7	5.1–6.3	5.7–8.2	7.0–8.6
ПК	Pd	5.0–6.5	6.3–7.7	7.9–9.1	9.3–10.7
ПК	Pt	2.7–3.6	3.7–4.2	4.5–6.8	5.5–7.1

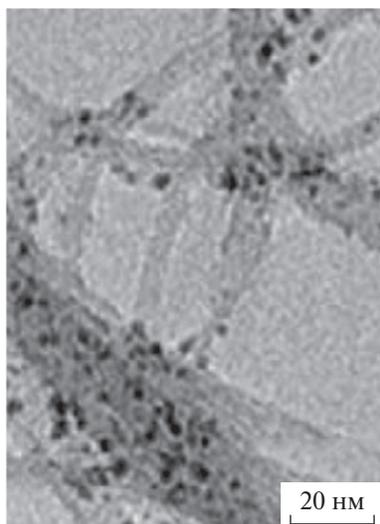


Рис. 2. Микрофотография ВРПЭМ наноконкомпозитов Pt/МУНТ,  $\omega = 1.5$

зации  $\omega$  (рис. 3). Из этого рисунка видно, что максимальная плотность тока характерна для электродов, сформированных на ПК при степени солюбилизации  $\omega = 1.5$ .

Для анализа энергетических характеристик композитов были проведены испытания макетов источников энергии муравьиная кислота–воздух на основе композитов на углеродных нанотрубках и пористом кремнии, модифицированных наночастицами палладия. Мембранно–электродный блок состоял из полимерной мембраны Нафюн-115,

спрессованной при температуре 85°C между анодом (на основе палладия) и катодом (на основе платины) на базе УНТ и ПК [16, 17]. Макеты исследовались при температуре  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ . На анод подавалась HCOOH с концентрацией 5 моль/л (3 мл/мин). Скорость подачи воздуха на катод составляла 300 мл/мин. Вольтамперограммы регистрировались в интервале напряжения от 0.05 до 0.6 В со скоростью сканирования 20 мВ/с.

*Исследование ватт-амперных характеристик композитов на основе палладия в условиях работы ТЭ муравьиная кислота–воздух*

Для исследования ватт-амперных зависимостей на основе УНТ были изготовлены макеты четырех типов с концентрацией муравьиной кислоты 5 моль/л при варьируемой нагрузке катализаторов, разной степени солюбилизации и различном типе УНТ (табл. 4).

В табл. 5 и на рис. 4 представлены результаты определения ватт-амперных характеристик макетов № 1–4. В этой же таблице приведены параметры образцов на ПК для электродов ТЭ муравьиная кислота–воздух при концентрации топлива 5 моль/л.

Из этих данных следует, что макеты № 3 и 4 обладают наименьшими удельными характеристиками по сравнению с макетами № 1 и 2, разработанными на основе многостенных углеродных нанотрубок. Подобное различие в энергетических параметрах может быть объяснено разной электронной структурой ОУНТ и МУНТ, а имен-

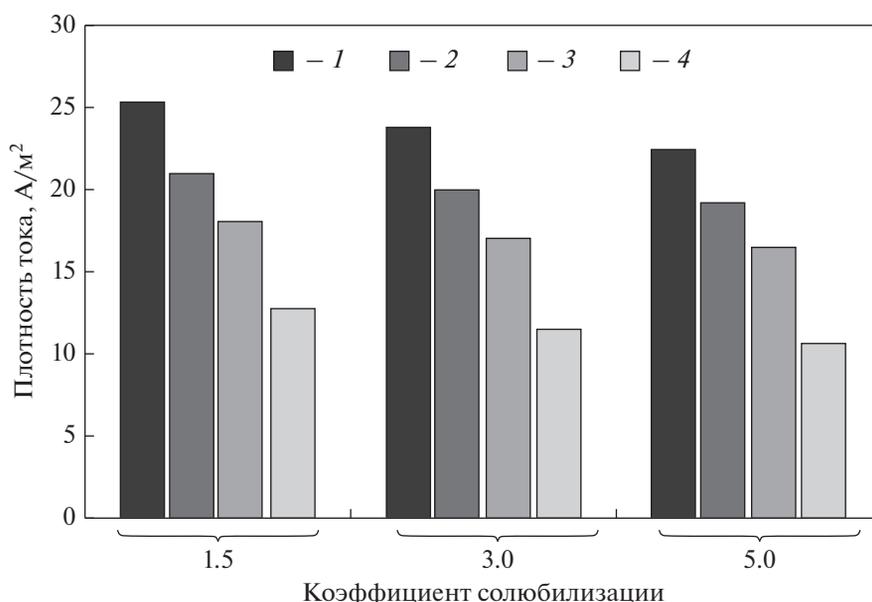


Рис. 3. Плотность тока в зависимости от степени солюбилизации  $\omega$  для наноконкомпозитов Pd (загрузка 2 мг/см<sup>2</sup>) в реакции окисления муравьиной кислоты (данные получены методом циклической вольтамперометрии). Наноконкомпозит: 1 – ПК n-типа; 2 – ПК p-типа; 3 – МУНТ; 4 – ОУНТ

**Таблица 4.** Характеристики макетов для исследования ватт-амперных зависимостей при концентрации муравьиной кислоты 5 моль/л

Номер макета	Содержание катализатора (палладия), мг/см <sup>2</sup>	Средний диаметр наночастиц, нм	Подложка
1	2.0	5–7	МУНТ
2	1.3	7–8	
3	2.0	6–7	ОУНТ
4	1.3	7–9	

**Таблица 5.** Характеристики ТЭ муравьиная кислота–воздух (при комнатной температуре)

Номер макета	Подложка	Диаметр наночастиц, нм	Максимальная удельная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>
1	МУНТ	5–7	71.5	138
2		7–8	58.3	122
3	ОУНТ	6–7	37.1	120
4		7–9	35.0	90
5	ПК	5–6	89.0	146

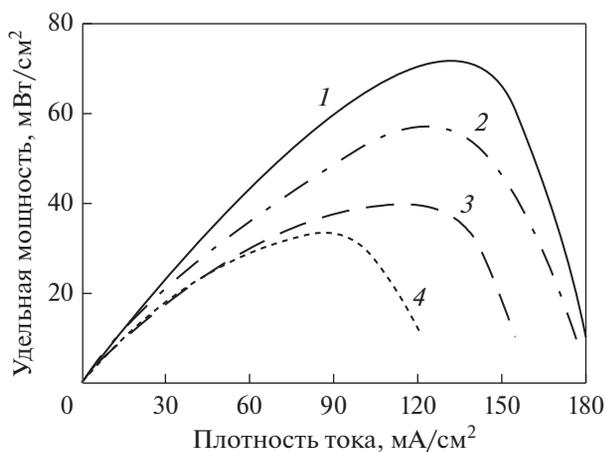
но степенью локализации в них  $\pi$ -электронов, которые играют важную роль при взаимодействии углеродных структур с наночастицами платиновых металлов [10, 14, 15]. В этих работах установлено, что в матрице МУНТ наблюдается более высокая степень делокализации  $\pi$ -электронов по сравнению с ОУНТ. Повышенная делокализация электронной плотности усиливает связь МУНТ с металлами-катализаторами и увеличивает удельные характеристики катализаторов. Таким образом, наилучшие энергетические характеристики из

макетов четырех вариантов топливных элементов на УНТ были получены при использовании электродов на базе МУНТ и загрузке платиновых катализаторов 2 мг/см<sup>2</sup>. Максимальная плотность тока составила 135–145 мА/см<sup>2</sup> в диапазоне рабочих напряжений 0.4–0.6 В.

Из рис. 4 также видно, что с увеличением плотности тока наблюдается максимум удельной мощности для всех четырех макетов мембранно-электродных блоков топливных элементов. При этом максимальная удельная мощность электродов на базе МУНТ составила  $71 \pm 2$  мВт/см<sup>2</sup> при плотности тока  $133 \pm 5$  мА/см<sup>2</sup>. С увеличением плотности тока до 100 мА/см<sup>2</sup> происходило резкое снижение удельной мощности, связанное с увеличением поляризационных потерь, характерных для топливных ячеек с прямым окислением муравьиной кислоты [21, 23].

При увеличении загрузки катализаторов до значения 2.1 мг/см<sup>2</sup> наблюдается рост каталитической активности в реакции окисления муравьиной кислоты, что отражается как на плотности тока (она повышается), так и на мощности топливных элементов. Дальнейшее увеличение загрузки катализаторов на углеродных нанотрубках более 2.4 мг/см<sup>2</sup> приводит к росту размера наночастиц палладия до 15 нм и вызывает существенное уменьшение плотности тока и мощности.

Как видно из данных табл. 5, наивысшими удельными значениями мощности и плотности тока обладают электроды, сформированные именно на пористом кремнии (макет № 5), что объясняет



**Рис. 4.** Ватт-амперные характеристики лабораторных макетов № 1–4 мембранно-электродных блоков топливных элементов муравьиная кислота–воздух на основе электродов из углеродных носителей с палладием. Номера линий соответствуют номерам макетов

ся большой площадью активной поверхности данной подложки. Нанопористая структура кремния ограничивает агломерацию наночастиц палладия в соответствии с размером нанопор, выполняя функцию стабилизатора, что способствует достижению повышенных параметров активности и стабильности данных материалов.

*Проведение ватт-амперных испытаний композитов на основе платины в условиях работы ТЭ водород–воздух*

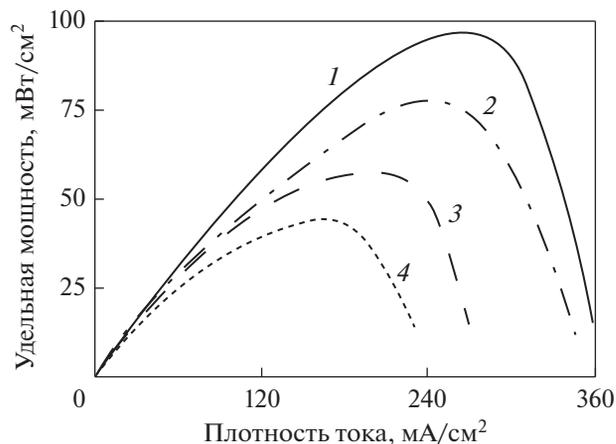
Испытания макетов водородно-воздушных топливных элементов на основе полученных композитных электродов на пористом кремнии с платиной проводились при температуре  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , давлении водорода 0.1 МПа (1 атм) и влажности 100%. Анодом и катодом служили электроды с наночастицами платины. Для проведения лабораторных испытаний были изготовлены четыре макета на ПК *n*-типа (загрузка платинового катализатора составляла  $0.2 \text{ мг/см}^2$ ) (табл. 6).

Результаты испытаний представлены на рис. 5. Из этого рисунка можно сделать вывод, что при увеличении плотности тока удельная мощность проходит через максимум для макетов топливных элементов всех четырех вариантов. Наилучшие энергетические характеристики получены при использовании электродов на базе ПК *n*-типа со степенью пористости 64% и температуре  $25^\circ\text{C}$ . Максимальная удельная мощность макета № 5 составила  $88 \pm 3 \text{ мВт/см}^2$  при плотности тока  $275 \pm 10 \text{ мА/см}^2$ . При повышении плотности тока более  $280 \text{ мА/см}^2$  удельная мощность этого макета резко снижается, вероятно, вследствие существенного увеличения поляризационных потерь, что характерно при использовании водорода в качестве топлива.

Таким образом, выбор оптимального содержания катализатора при функционировании мембранно-электродного блока водород–воздух и муравьиная кислота–воздух и уменьшение размеров

**Таблица 6.** Характеристики макетов для исследования ватт-амперных зависимостей мембранно-электродных блоков топливных элементов водород–воздух на основе электродов из пористого кремния с платиной (загрузка платинового катализатора составляла  $0.2 \text{ мг/см}^2$ , мембрана – Нафюн 115)

Номер макета	Степень пористости кремния, %	Средний диаметр наночастиц платины, нм
6	64	3–4
7	42	3–4
8	64	4–5
9	42	4–5



**Рис. 5.** Ватт-амперные характеристики водородно-воздушных лабораторных макетов № 5–8 мембранно-электродных блоков топливных элементов водород–воздух на основе электродов из пористого кремния с платиной. Номер макета: 1 – 5; 2 – 6; 3 – 7; 4 – 8

наночастиц металлов платиновой группы способствует увеличению удельной мощности топливного элемента при данной плотности тока.

**ВЫВОДЫ**

1. Для топливных элементов муравьиная кислота–воздух на основе пористого кремния максимальная мощность составила  $89 \pm 5 \text{ мВт/см}^2$  при плотности тока  $146 \pm 7 \text{ мА/см}^2$ , а для макетов, исследованных в условиях работы водородно-воздушного топливного элемента из пористого кремния с платиной, была получена максимальная удельная мощность  $88 \pm 3 \text{ мВт/см}^2$  при плотности тока  $275 \pm 10 \text{ мА/см}^2$ .

2. Представленные характеристики макетов топливных элементов на пористом кремнии и углеродных нанотрубках позволяют сделать заключение о перспективности конструирования на их основе микромощных источников тока для электронной техники с повышенными удельными характеристиками.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Mudryk K., Werle S.** Renewable energy sources: engineering, technology, innovation. Springer, 2018.
2. **Zerrahn A., Schill W.-P., Kemfert C.** On the economics of electrical storage for variable renewable energy sources // European Econ. Rev. 2018. V. 108. P. 259–279. <https://doi.org/10.1016/j.euroecorev.2018.07.004>
3. **Попель О.С., Тарасенко А.Б., Филиппов С.П.** Энергоустановки на основе топливных элементов: современное состояние и перспективы // Теплоэнергетика. 2018. № 12. С. 5–23. <https://doi.org/10.1134/S004036361812007X>

4. **Филиппов С.П.** Новая технологическая революция и требования к энергетике // Форсайт. 2018. Т. 12. № 4. С. 20–33.
5. **Dicks A., Rand D.A.J.** Fuel cell systems explained. L.: Wiley, 2018.
6. **Сигов А.С., Матюхин В.Ф., Мельников В.М.** Космические солнечные лазерные электростанции для энергоснабжения северных регионов России // Энергетическая политика. 2016. № 4. С. 65–73.
7. **Кудж С.А., Цветков В.Я., Фролов В.В.** Многоуровневая подготовка специалистов в области энергосбережения и энергоэффективности // Дистанционное и виртуальное обучение. 2014. № 12 (90). С. 13–22.
8. **Дильман М.Д., Филиппов С.П.** Требования к топливной эффективности перспективных когенерационных установок // Изв. РАН. Энергетика. 2017. № 5. С. 102–111.
9. **Antropov A.P., Ragutkin A.V., Yashtulov N.A.** Micropower composite nanomaterials based on porous silicon for renewable energy sources // Int. J. Elect. Comp. Energ. Electron. Commun. Eng. 2016. V. 10. P. 1346–1349.  
<https://doi.org/10.5281/zenodo.1127490>
10. **The electrode materials based on carbon nanotubes and polymer matrix modified with platinum catalysts for chemical power sources / M.V. Lebedeva, A.P. Antropov, A.V. Ragutkin, N.A. Yashtulov // Int. J. App. Eng. Res. 2018. V. 13. № 24. P. 16774–16777.**
11. **Мальшенко С.П., Счастливцев А.И.** Анализ системы водородного аккумулирования электроэнергии в сравнении с другими системами аккумулирования // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 538–543.
12. **Попель О.С., Тарасенко А.Б.** Сравнительный анализ систем длительного аккумулирования энергии для источников резервного и аварийного питания, а также энергоустановок на возобновляемых источниках энергии // Теплоэнергетика. 2012. № 11. С. 61–68.
13. **Системные свойства гибридных энергокомплексов на основе возобновляемых источников энергии / В.С. Афонин, А.Г. Васильков, Г.В. Дерюгина, М.Г. Тягунов, Т.А. Шестопалова // Энергобезопасность и энергосбережение. 2012. № 2. С. 20–27.**
14. **A novel central composite design based response surface methodology optimization study for the synthesis of Pd/CNT direct formic acid fuel cell anode catalyst / A. Caglar, T. Sahan, M.S. Cogenli, A.B. Yurtcan, N. Aktas, H. Kivrak // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 11002–11011.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.208>**
15. **An ascorbate fuel cell with carbon black nanoparticles as anode and cathode / O. Muneeb, I. Chino, A. Saenz, J.L. Haan // J. Power Sources. 2019. V. 413. P. 216–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.042>**
16. **Электродные материалы на основе пористого кремния с наночастицами платины для химических источников тока / Н.А. Яштулов, М.В. Лебедева, А.В. Рагуткин, Н.К. Зайцев // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 2. С. 232–237.**
17. **Функциональные характеристики электродов на основе пористого кремния для микромощных источников тока / Н.А. Яштулов, А.В. Рагуткин, С.Е. Смирнов, М.В. Лебедева // Цветные металлы. 2017. № 5. С. 58–63.**
18. **Яштулов Н.А., Лебедева М.В.** Водородная энергетика возобновляемых источников тока // Рос. техн. журн. 2017. Т. 5. № 3. С. 58–73.
19. **Wang J., Wang H., Fan Y.** Techno-economic challenges of fuel cell commercialization // Energy 2018. V. 4. Is. 3. P. 352–360.  
<https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.007>
20. **Performance of a direct formic acid fuel cell fabricated by ultrasonic spraying / A.M. Zainoodin, T. Tsujiguchi, M.S. Masdar, S.K. Kamarudin, Y. Osaka, A. Kodama // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. Is. 12. P. 6413–6420.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.024>**
21. **Stable palladium hydride as a superior anode electrocatalyst for direct formic acid fuel cells / J. Zhang, M. Chen, H. Li, Y. Li, J. Ye, Z. Cao, M. Fang, Q. Kuang, J. Zheng, Z. Xie // Nano Energy. 2018. V. 44. P. 127–134.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.11.075>**
22. **Mert S.O., Reis A.** Exergoeconomic analysis of a direct formic acid fuel cell system // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 2981–2986.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.029>
23. **Size-controllable synthesis of dendritic Pd nanocrystals as improved electrocatalysts for formic acid fuel cells' application / T. Ma, C. Li, T. Liu, Q. Yuan // J. Saudi Chem. Soc. 2018. V. 22. Is. 7. P. 846–854.  
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.01.007>**
24. **A complementary study on novel PdAuCo catalysts: synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and exergy analysis / H. Kivrak, D. Atbas, O. Alal, M.S. Çögenli, A. Bayrakceken, S.O. Mert, O. Sahin // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. Is. 48. P. 21886–21898.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.135>**
25. **Arsalis A.** A comprehensive review of fuel cell-based micro-combined-heat-and-power systems // Renewable Sustainable Energy Rev. 2019. V. 105. P. 391–414.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.013>
26. **Bachmann T.M., Carnicelli F., Preiss P.** Life cycle assessment of domestic fuel cell micro combined heat and power generation: exploring influential factors // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. Is. 7. P. 3891–3905.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.076>
27. **Liu J., Choi H.J., Meng L.-Y.** A review of approaches for the design of high-performance metal/graphene electrocatalysts for fuel cell applications // J. Indust. Eng. Chem. 2018. V. 64. P. 1–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.021>
28. **Ultralow Pt loading on CVD graphene for acid electrolytes and PEM fuel cells / M.S. Yazici, M.A. Azder, O. Salihoglu, B.F.G. San // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. Is. 40. P. 18572–18577.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.020>**

## Nanocomposite Micropower Alternative Power Sources for Electronic Technology

A. P. Antropov<sup>a</sup>, A. V. Ragutkin<sup>a</sup>, M. V. Lebedeva<sup>a</sup>, and N. A. Yashtulov<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

\*e-mail: YashtulovNA@mail.ru

**Abstract**—Modern process methods and approaches to production of useful electrode materials make it possible to design alternative power sources, in particular, fuel cells with high specific characteristics. Owing to their unique properties, carbon nanotubes and porous silicon are the most promising materials for developing micropower current sources. Substrates based on porous silicon have high corrosion and mechanical resistance, and they also feature a large pore surface area. Hence, the search for the best composition of matrix carriers with a large active surface and modifier metals with their minimum load is becoming an urgent process problem in power and electronic engineering. The use of metal nanoparticles in a catalyst can increase the catalytic activity in electrochemical reactions occurring in fuel cells and their corrosion resistance. Investigations into electrochemical oxidation of hydrogen and formic acid in fuel cells seem to be the most important for practice due to a wide application range of these types of fuels. This work deals with the formation of nanocomposite electrodes with nanoparticles of platinum group metals for fuel cells to be used as self-contained micropower current sources in electronic engineering. A process is described for forming effective electrode materials based on nanotubes with nanoparticles of platinum (Pt) and palladium (Pd) for low-temperature self-contained power sources. Parameters of nanocomposite electrodes in matrix-carriers are investigated by the methods of atomic-force, high-resolution transmission electron microscopy. The results from tests of formic acid–air and hydrogen–air fuel cell models are presented. The optimal loading of platinum group metals and dimensions of electrode nanocomposites giving maximum specific power and current density are found.

*Keywords:* alternative power engineering, fuel cells, nanocomposite electrodes, porous silicon, carbon nanotubes, watt-ampere characteristics