

водниковому лазеру и, по существу, представляет собой лазер, работающий в обратном направлении, то можно в дальнейшем рассчитывать на такие же высокие коэффициенты преобразования. Современные оптические волокна способны пропускать значительные световые потоки, более 100 Вт, и имеют очень небольшие коэффициенты затухания, порядка  $0,1 \text{ Дб м}^{-1}$  [3].

Таким образом, предложенная схема дает возможность передавать электрическую энергию на небольшие расстояния с коэффициентом передачи 50 %. Надо заметить, что здесь речь идет о низковольтной линии передачи с напряжением порядка ширины запрещенной зоны полупроводника. Отличие рассматриваемого варианта преобразователя от широко применяемого фотоэлектрического элемента, имеющего весьма высокий КПД, заключается в использовании пространственной когерентности генерируемого лазером излучения, что дает возможность реализовать на входе в преобразователь высокую концентрацию мощности и, таким образом, размеры преобразователя оказываются малыми по сравнению с размерами обычных фотоэлектрических элементов.

По-видимому, можно попытаться сделать преобразователь в виде слоистой структуры, в которой излучение проходит последовательно через несколько слоев, постепенно поглощаясь, а электрическую связь между слоями следует осуществлять по последовательной схеме. Тогда такой преобразователь на выходе даст более высокое напряжение.

В заключение следует отметить, что рассмотренный здесь способ передачи электрической энергии может оказаться полезным в низковольтных линиях или в других случаях, когда существуют нежелательные посторонние электрические помехи в передающих линиях или устройствах коммутации цепей. Кроме того, их можно использовать, когда невозможно применение металлических проводников (например в высоковольтных устройствах), а также когда важно уменьшить весовые характеристики линий питания.

## Список литературы

1. Басов Н Г, Крохин О Н *ФТТ* **5** 2384 (1963)
2. Bugge F et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 1965 (2001); Pikhtin N A et al. *Electron. Lett.* **40** 1413 (2004)
3. Broderick N G R et al. *Opt. Fiber Technol.* **5** 185 (1999)

PACS numbers: **82.40.** – h, **82.45.** Yz, **82.47.** – a

## Физика, микро- и нанотехнологии портативных топливных элементов

А.Г. Забродский

### 1. Введение

В докладе представлен краткий обзор результатов исследований, ведущихся на базе Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе (ФТИ) и ряда других институтов РАН в области одного из направлений водородной энергетики, связанного с разработкой портативных топливных элементов (ТЭ).

Собственно, для ленинградского Физтеха проведение работ в области энергетики является традиционным.

Именно здесь А. Ф. Иоффе была создана отечественная школа в области термоэлектричества, начато его практическое использование для целей охлаждения. Здесь в 1930-е годы в лаборатории И. В. Курчатова при поддержке Иоффе разворачиваются ядерные исследования, в ходе которых молодые Г. Н. Флеров и К. А. Петржак открывают спонтанное деление ядер урана. С началом войны Г. Н. Флеров оказывается в школе авиационных техников и оттуда пишет свое известное письмо И. В. Сталину о необходимости безотлагательного начала работ над атомной бомбой, с которого началась история советского атомного проекта и ядерной энергетики, в которую много славных страниц было вписано физтеховцами. Именно в ФТИ под руководством В. Н. Тучкевича зародилось новое направление — силовая полупроводниковая электроника. Из развитого в ФТИ магистрального направления в физике, технологии и технике, связанного с именем Ж.И. Алферова и деятельностью созданной им научной школы в области полупроводниковых гетероструктур, можно выделить высокоэффективную солнечную энергетику на полупроводниковых гетероструктурах. Около полувека ФТИ активно участвует в программах физических исследований, создания и развития техники управляемого термоядерного синтеза на основе токамаков и в работах по диагностике горячей плазмы, а несколько лет назад были начаты физические исследования на созданной в Физтехе принципиально новой установке — сферическом токамаке "Глобус-М".

Сравнительно недавно ФТИ активно включился в работы по водородной энергетике в рамках программы совместных исследований РАН и ОАО ГМК "Норильский никель" (впоследствии — Национальная инновационная компания "Новые энергетические проекты"). Здесь мы будем говорить только о работах, связанных с разработкой новых типов портативных ТЭ. Представленный ниже материал иллюстрирует традиционный для ФТИ путь: от научных исследований — к базовым технологиям и далее, к разработке новой техники. В качестве "базовых технологий" в данном случае выступают технологии нанесения монодисперсных нанокатализаторов (раздел 3), а также кремниевые микро- и нанотехнологии (раздел 4), используемые для разработки портативных ТЭ (раздел 5). Обсуждается также возможный путь увеличения эффективности и удельной мощности ТЭ (раздел 5). Минимально необходимые сведения по водородной энергетике и ТЭ приведены в разделе 2.

### 2. Водородная энергетика и топливные элементы

Интерес к водородной энергетике стимулируется постепенным истощением запасов ископаемых видов топлива<sup>1</sup> и экологическими проблемами, а также

<sup>1</sup> Заметим, что наши представления об истощении запасов нефти формируются в основном из динамики роста цен на нефть и бензин. Эти цены сильно зависят от инфляции мировой валюты и политической стабильности в основных регионах нефтедобычи. Резкий взлет цен сопровождается революционными событиями и войнами в этих регионах. Абсолютный же рекорд цены нефти с учетом инфляции приходится вовсе не на настоящее время, а на период революции в Иране на рубеже 1970–1980-х годов. Тем не менее факт значительного истощения природных запасов топлива, в первую очередь нефти, действительно имеет место и беспокоит правительства стран-импортеров.

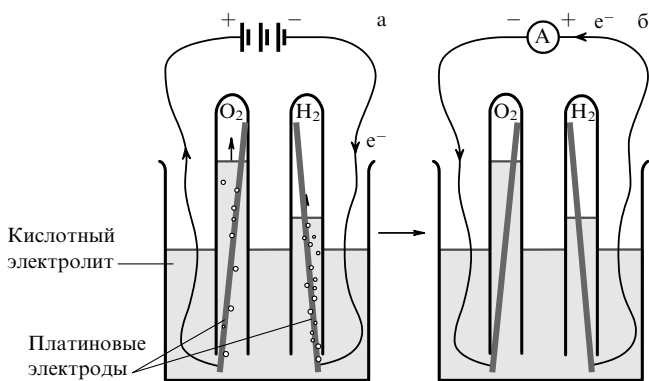


Рис. 1. Электрохимическая ячейка в режиме электролиза (а) и ТЭ (б).

необходимостью повышения эффективности преобразования энергии.

Привлекательность водорода как энергоносителя обусловлена, с одной стороны, многообразием источников его получения, к числу которых относятся уголь, природный газ, биомасса, солнечная, тепловая и фотоэлектрическая энергетика, гидроэнергетика, энергия ветра, ядерная электроэнергетика (последние четыре — через электролиз) и ядерная теплоэнергетика. С другой стороны, достоинства водорода наиболее полно проявляются при использовании его как энергоносителя в ключевых устройствах водородной энергетике — топливных элементах различного назначения, перекрывающих широкий диапазон мощностей: от нескольких мегаватт до нескольких десятков милливатт.

Первый ТЭ был разработан В. Р. Гроувом в 1839 г. на основе электрохимической ячейки с платиновыми электродами (рис. 1 [1]). При подключении внешнего источника тока эта ячейка могла работать в режиме электролиза. При замыкании же внешней цепи по ней шел ток и она работала в режиме ТЭ.

Гроув также первым установил, что эффективность работы ТЭ определяется "узким" местом — границей трех фаз (газообразное топливо, электролит, электрод), потратил много усилий на поиск эффективных электролитов и электродов, понял важность водорода как альтернативы дровам и углю.

Схема работы планарного ТЭ вместе с основными электрохимическими реакциями в анодных и катодных частях показана на рис. 2. Скорость реакций, как выяснилось, растет при увеличении температуры и эффективной поверхности электродов, а также при использовании катализатора (не показан на рис. 2 —

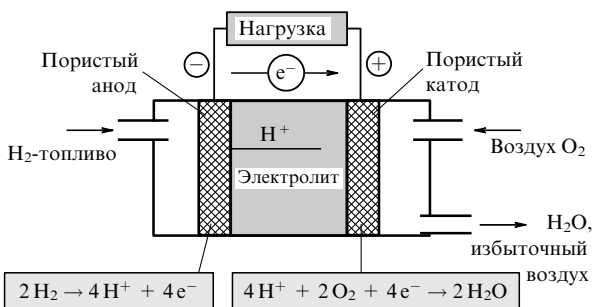


Рис. 2. Схема работы ТЭ.

обычно его располагают у поверхности электрод – электролит, см. рис. 6). Заметим, что в настоящее время широкое применение в ТЭ получили твердые электролиты: ТЭ с твердополимерной мембраной и твердооксидные ТЭ. Основное требование к таким электролитам — высокая протонная или ионная проводимость наряду с низкой электронной.

К достоинствам ТЭ относят:

а) потенциально высокий КПД, так при комнатной температуре

$$\text{КПД}_{\max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 91\%, \quad \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O},$$

$$\Delta H = -242 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(процесс сгорания: энтальпия образования  $U + pV$ ),

$$\Delta G = -220 \text{ кДж моль}^{-1}$$

(полученная электрическая энергия — энергия Гиббса  $U - TS$ );

б) возможность использования высокоэнергоемкого топлива (водород, углеводороды, с удельной энергоемкостью в десятки раз выше, чем у Li-ионных батарей);

в) экологичность;

г) отсутствие движущихся частей и бесшумность (для портативных ТЭ).

Важно, что помимо водорода ТЭ может использовать и другие газообразные (биогаз, природный газ и другие) или жидкие (метанол, этанол и прочее) виды топлива. С точки зрения сфер применения ТЭ часто делят на три больших группы: стационарные, для транспорта, а также для бытовой техники и электроники.

В таблице приводятся для ориентира характерные параметры относящихся к последней группе так называемых портативных ТЭ, важными сферами приложения которых является питание мобильных телефонов и ноутбуков. Понятно, что интерес рынка к портативным ТЭ обусловлен быстро возрастающим объемом продаж малогабаритной электронной техники. Нас далее будут интересовать наиболее компактные и миниатюрные портативные ТЭ. Обычно в таких ТЭ в качестве электролита используют твердополимерную мембрану. Электроды разрабатывают на основе пористых углеродных или кремниевых материалов. Вот, кратко, и вся исходная информация, имевшаяся в распоряжении к началу наших исследований. Наш подход состоял в использовании развитых технологий микроэлектроники и микроэлектромеханики для изготовления пористых кремниевых электродных структур, а также в применении разработанной в ФТИ технологии получения монодисперсных наноматериалов методом лазерной электродисперсии для нанесения каталитических покрытий. Решались также задачи изготовления водородосепарирующей

Таблица

Сферы применения	Мобильные телефоны	Ноутбуки
Габариты, см	2–5	5–20
Мощность, Вт	~ 0,1	10–20
Энергоемкость, Вт ч	1–5	40–150
Основные типы	Метанольный, воздушно-водородный	Метанольный, воздушно-водородный

мембраны на основе кремния и "расширения" зоны реакции с помощью разрабатываемого материала со смешанной электронно-протонной проводимостью.

### 3. Технология нанесения монодисперсных нанокатализаторов

Большой расход платины в катализаторах современных ТЭ (примерно  $1 \text{ г кВт}^{-1}$ ), как известно, рано или поздно ограничит возможности развития водородной энергетики. Поэтому чрезвычайно важно ставить и решать задачу разработки высокоэффективного катализатора с небольшим расходом платины.

С этой целью в наших работах использовался метод лазерной абляции [2], сопровождающейся процессом самоорганизующегося деления капель мишени, схема которого иллюстрируется на рис. 3.

Параметры лазерного пучка ( $1,06 \text{ мкм}$ ,  $1 \text{ гВт см}^{-2}$ ,  $25 \text{ нс}$ ) выбирались так, чтобы инициировать процесс каскадного деления капель субмикронного размера, выплескиваемых из мишени. Неоднородное электрическое поле ( $\sim 1 \text{ кВ см}^{-1}$ ) собирает наночастицы на подложку и сепарирует их.

Физическая основа метода — рэлеевская неустойчивость заряженных капель в плазме, которая приводит к их каскадному делению. Соответствующая задача рассмотрена, например в [3]. Изначально стабильная сферическая капля радиусом  $R$  становится неустойчивой относительно процесса деления, если приобретаемый ею в плазме заряд  $Q$  превосходит критическую величину  $Q_{\text{cr}}$ , определяемую соотношением

$$Q > Q_{\text{cr}} = 8\pi(\epsilon_0 \alpha R^3)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Выполненные в ФТИ опыты показали, что интуитивное представление о делении капли на две соизмеримые части не соответствует действительности: одна из дочерних капель оказывается много меньше другой, что ускоряет процесс их измельчения. Именно такая схема деления показана на рис. 4а. Ее экспериментальное подтверждение было получено при осаждении капель на подложку, располагаемую вблизи мишени. Этой геометрии опыта соответствует рис. 4б, где на некоторых из материнских капель ясно видны зародыши маленьких дочерних капель.

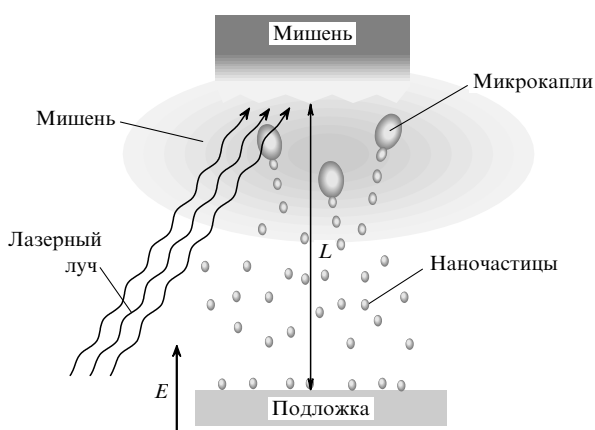


Рис. 3. Схема метода получения монодисперсного нанокатализатора.

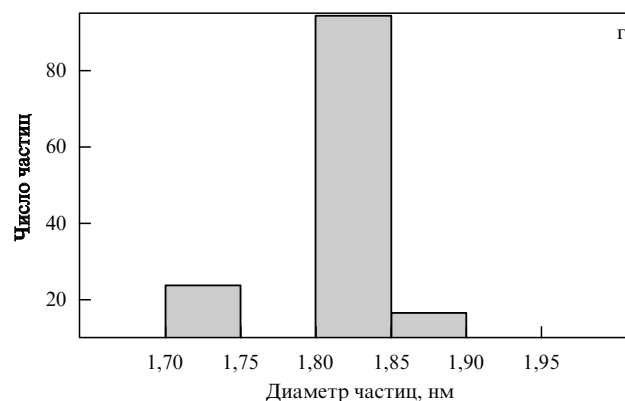
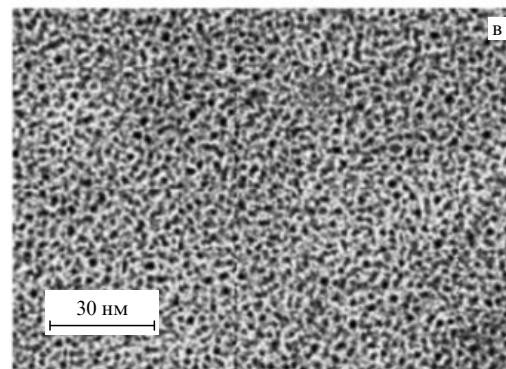
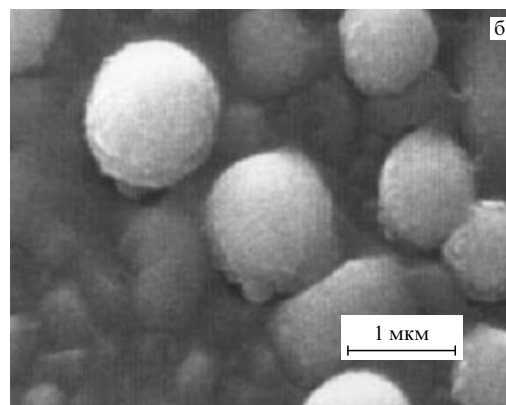
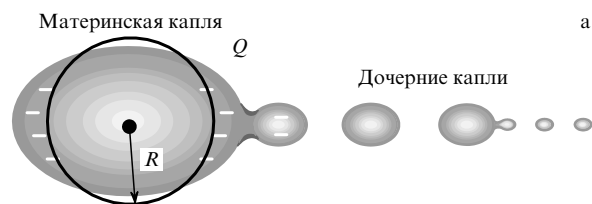


Рис. 4. (а) Процесс деления заряженных капель в плазме. (б) Материнские капли на подложке, установленной вблизи мишени ( $L = 0,5 \text{ см}$ ). (в) Распределение наночастиц по поверхности подложки, установленной вдали от мишени ( $L = 5 \text{ см}$ ). (г) Распределение наночастиц по размерам.

Если электронная температура плазмы лазерного факела превышает  $30 \text{ эВ}$ , то капли всех размеров оказываются неустойчивыми относительно процесса деления. Это иллюстрируется на рис. 4а.

Тем не менее процесс каскадного деления все же останавливается из-за резкого возрастания эмиссии электронов из капель и их быстрого разряда при уменьшении размера  $d$  дочерних капель до некоторой мини-

мальной величины. Как можно показать [4],

$$d_{\min} \approx 8 \times 10^{-7} \varepsilon \alpha^{-3}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — работа выхода.

В частности, для платины  $d_{\min}$  составляет порядка 2 нм (рис. 4в) при минимальной дисперсии диаметра частиц (рис. 4г). Весьма важно, что именно этот размер оказывается оптимальным для эффективной работы каталитических покрытий.

Так, получаемые с помощью разработанного метода наночастицы платины в большинстве имеют один и тот же размер  $d = 1,8$  нм. Вследствие высокой скорости охлаждения ( $dT/dt > 10^7$  К с<sup>-1</sup>) они аморфны и не коагулируют. Разработанная технология позволяет наносить на узлы ТЭ строго дозированно слои (и части слоев) монодисперсных частиц высокоактивного катализатора (не только платины) размером 2–3 нм и тем самым существенно уменьшить расход металлов платиновой группы, примерно до 0,1 г кВт<sup>-1</sup>.

#### 4. Создание электродных структур из макропористого кремния. Формирование электродов с 10-нанометровой мембраной для очистки водорода

Использование технологий получения пористого кремния<sup>2</sup> позволяет решать проблему перехода к микро- и нанотехнологиям для миниатюризации компонентов портативных ТЭ. Микроструктурирование кремния позволяет создать:

- каналы подачи топлива, окислителя и отвода продуктов реакции;
- пористые электроды (анод и катод) с высокоразвитой активной поверхностью, которая может быть использована для нанесения катализатора;
- радиаторы для отвода тепла.

Использование технологий современной кремниевой электроники и микроэлектромеханики позволило разработать способы создания многофункциональных электродных структур из пористого кремния. Изготавливаемые на их основе электроды с размерами пор 1–100 мкм<sup>3</sup> обеспечивают существенное уменьшение размеров и необходимую удельную эффективность ТЭ.

В качестве примера на рис. 5а показана регулярная канальная структура электрода из макропористого кремния, полученная методом фотоэлектрохимического травления [5]. Упрощенная разновидность этой технологии позволяет получать нерегулярные канальные структуры с хаотическим распределением каналов без использования масок на основе эффекта самоорганизации.

На рисунке 5б показано сечение многофункционального монолитного анода метанольного ТЭ, изготовленного на основе макропористого кремния в Институте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН [6].

Для решения задачи формирования пористых электродов и очистки водорода на основе разработанной в ФТИ РАН технологии получения мезопористого кремния (диаметр пор 20 нм) методом двухстороннего анодного травления разработана методика изготовления электродов с 10-нанометровой водородосепарирующей кремниевой мембраной, эффективно работающих при комнатной температуре (рис. 5в).

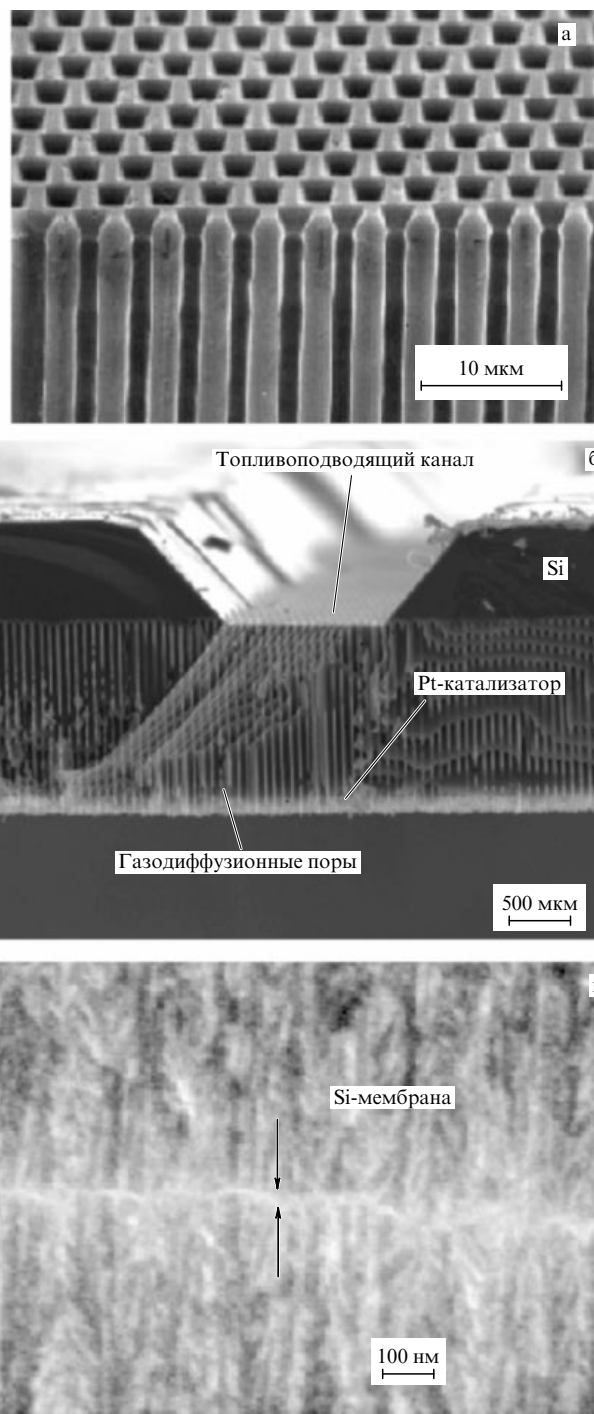


Рис. 5. (а) Регулярная канальная электродная структура макропористого кремния. (б) Сечение анодной части ТЭ. (в) Изображение поперечного сечения 10-нанометровой Si-мембраны, полученное с помощью просвечивающего микроскопа. Сверху и снизу от мембраны располагаются каналы диаметром примерно 20 нм.

щей кремниевой мембраной, эффективно работающих при комнатной температуре (рис. 5в).

#### 5. Использование развитых технологий при создании портативных ТЭ. Путь возможного увеличения эффективности и удельной мощности ТЭ

Описанные выше технологии были задействованы при разработке ряда конструкций портативных ТЭ [7]. На рисунке 6 приведена схема одной из таких конструкций с

<sup>2</sup> Изначально развитие этих технологий в Физтехе было связано с другими задачами, в частности, касающимися применения так называемых фотонных кристаллов.

<sup>3</sup> Такой материал называют "макропористым".

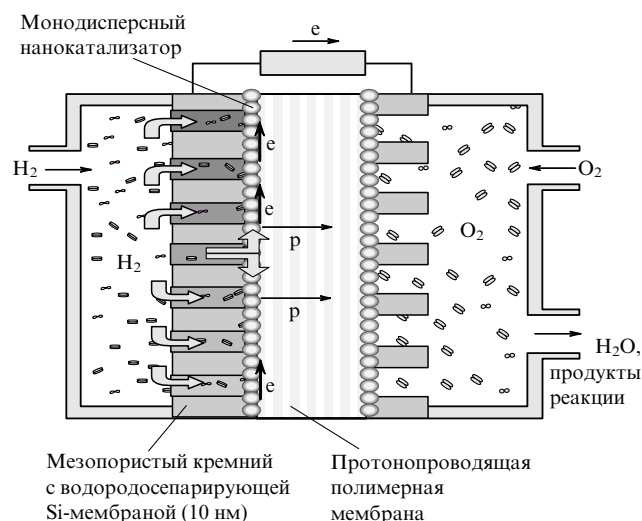


Рис. 6. Одна из разрабатываемых схем конструкций портативного ТЭ.

протонопроводящей полимерной мембраной, в которой используется технология нанесения монодисперсного нанокатализатора на электродную структуру из мезопористого кремния с водородосепарирующей 10-нанометровой Si-мембраной.

С целью увеличения реакционной зоны ТЭ в ФТИ РАН и Институте высокомолекулярных соединений РАН были разработаны промежуточные композитные слои на основе полимеров и нанотрубок [8]. Структура слоев показана на рис. 7. Они обладают смешанной электронно-протонной проводимостью. Их использование в электродных структурах позволяет рассчитывать на "расширение" зоны реакции и, следовательно, на повышение эффективности ТЭ.

## 6. Заключение

В настоящем докладе мы не касались вопросов разработки портативных ТЭ, выходящих за рамки темы этого доклада, т.е. не относящихся к микро- или нанотехнологиям, но также являющихся предметом наших исследований. К ним относится, например, задача оптимизации топлива для ТЭ. Дело в том, что наиболее широко применяемое ввиду его высокой энергоемкости топливо для портативных твердополимерных ТЭ — метанол — обладает рядом существенных недостатков, что заставляет изучать возможность его замены [9].

Если говорить о принципиальных трудностях на пути разработок, то к ним следовало бы отнести сопряжение элементов, изготавливаемых в разных технологических процессах, например совмещение твердополимерной мембраны с электродами из пористого неорганического материала.

Тем не менее выполненные исследования, включая описанное в докладе развитие наших базовых микро- и нанотехнологий, часть которых уже вышла на уровень лучших мировых аналогов<sup>4</sup>, позволяют рассчитывать на успешное решение задачи разработки эффективных портативных ТЭ в целом.

<sup>4</sup> Например, результаты, достигнутые по монодисперсному нанокатализатору, и вовсе представляются уникальными.

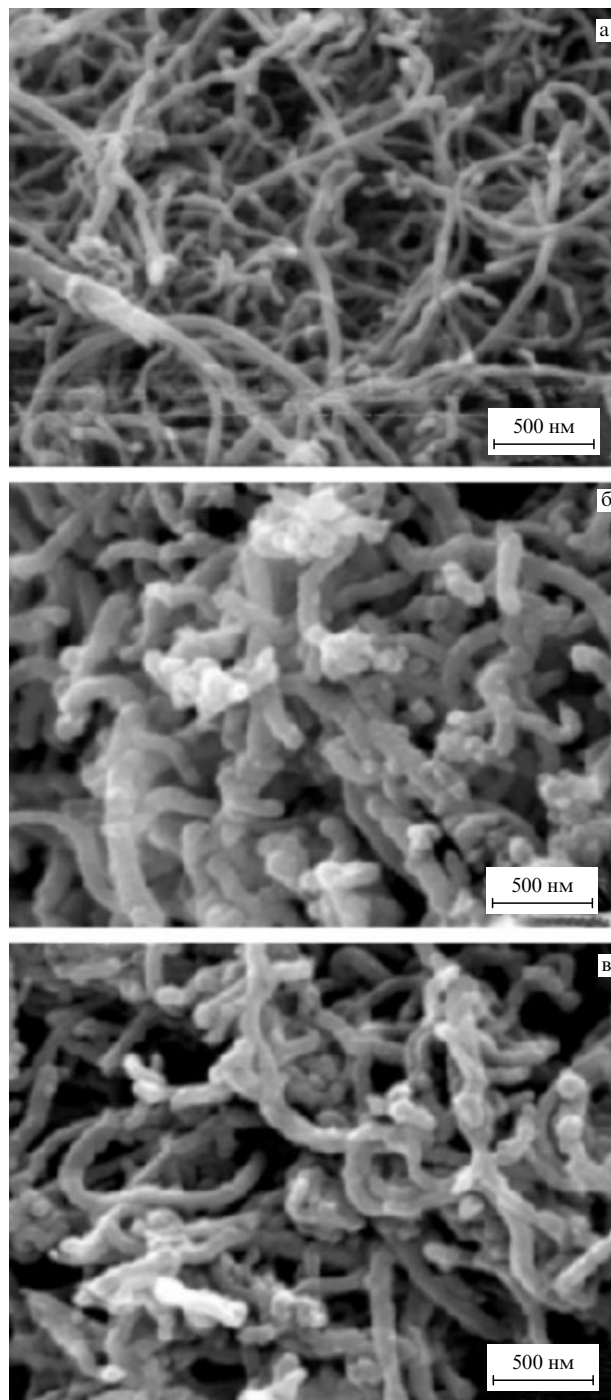


Рис. 7. Исходные углеродные нанотрубки (а); нанотрубки, покрытые полианилином (б, в), при 70 и 90 вес. % полианилина соответственно.

## Список литературы

1. Larminie J, Dicks A *Fuel Cell Systems Explained* 2nd ed. (Chichester, WS: J. Wiley, 2003)
2. Кожевин В М и др. Докл. РАН **387** 785 (2002)
3. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Гостехиздат, 1957)
4. Kozhevina V M et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1402 (2000)
5. Astrova E V et al. *J. Micromech. Microeng.* **14** 1022 (2004)
6. Vyatkin A et al. *J. Electrochem. Soc.* **149** G70 (2002)
7. Астрова Е В и др., в сб. *Международ. форум "Водородные технологии для производства энергии"*, Москва, 2005, Тезисы докладов (М., 2006) с. 188

8. Компан М Е, Сапурина И Ю, Стейжжал Я, в сб. *1 Российская конф. по физическим проблемам водородной энергетики, Санкт-Петербург, 2004*, Тезисы докладов (СПб., 2004) с. 23
9. Горячев Д Н, Малышкин В Г, Забродский А Г, в сб. *Международ. форум "Водородные технологии для производства энергии", Москва, 2005*, Тезисы докладов (М., 2006) с. 147

PACS numbers: **28.70.+y**, **47.90.-x**, **62.50.+p**

## Физические исследования при ядерных взрывах

Е.Н. Аврорин, В.А. Симоненко, Л.И. Шибаршов

### 1. Введение

Ядерные заряды ("атомные и водородные бомбы") — одни из самых наукоемких технических устройств, созданных человечеством. Они потребовали концентрации знаний по широкому кругу областей науки и привлечения огромных технических и финансовых ресурсов. В свою очередь, создание ядерных зарядов стимулировало изучение физических процессов, происходящих в условиях, недостижимых в лабораторных экспериментах.

При ядерных взрывах реализуются давления до нескольких миллиардов атмосфер, температуры до нескольких сотен миллионов градусов, возникают интенсивные потоки электромагнитных излучений в диапазоне от радиочастот до частот жестких гамма-квантов и нейтронов с энергией от нескольких долей электрон-вольта до нескольких десятков мегавольт. В процессе взрыва имеют место разнообразные физические процессы: ударные и детонационные волны, кумуляция, турбулентность, фазовые превращения, радиационный перенос энергии, диссоциация и ионизация, ядерные и термоядерные реакции.

Таким образом, ядерные взрывы открывают уникальные возможности для фундаментальных и прикладных научных исследований, к сожалению, не полностью использовавшиеся.

Отметим те направления, по которым велись достаточно широкие исследования и были получены значительные результаты.

1. Изучение термодинамических свойств веществ, уравнений состояния, фазовых превращений.
2. Измерение оптической (интегральной и спектральной) прозрачности плотной плазмы.
3. Исследования термоядерного горения и термоядерной детонации.
4. Исследования электромагнитных излучений, сопровождающих ядерные взрывы.
5. Изучение радиационного воздействия на материалы и технологические элементы.
6. Получение далеких трансурановых элементов.
7. Измерения нейтронных сечений.
8. Создание мощных оптических и рентгеновских лазеров.

Эти исследования проводились в СССР и США как в специальных опытах с использованием ядерного взрыва, так и попутно с испытаниями зарядов и некоторыми промышленными применениями.

В исследованиях по большинству указанных направлений в нашей стране определяющей была роль двух ядерных центров, которые сейчас носят названия: Рос-

сийский федеральный ядерный центр (РФЯЦ) "Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики" (ВНИИЭФ) (г. Саров) и РФЯЦ "Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е.И. Забабахина" (ВНИИТФ) (г. Снежинск). По отдельным направлениям существенный вклад внесли другие отраслевые и академические институты. В этих работах участвовали также многочисленные организации, обеспечивающие подготовку и проведение взрывов. В проведение конкретных экспериментов важный вклад вносили полигоны и их службы.

### 2. Измерения пробегов излучения — первый специализированный физический опыт (1957 г.)

На определенных этапах ядерного взрыва преобладающим механизмом переноса энергии является лучистая теплопроводность. Важная роль процессов переноса энергии путем лучистой теплопроводности сначала была осознана применительно к звездам. Теория таких процессов начала создаваться в 1930-х годах. В составе вещества подавляющего большинства звездных объектов преобладают элементы с малыми атомными номерами. При этом основными механизмами взаимодействия квантов излучения с веществом являются тормозное взаимодействие и комптоновское рассеяние.

При ядерных взрывах возникают плотности энергии, величины которых сопоставимы со значениями, характерными для звездных объектов. Однако в случае ядерных взрывов положение осложняется тем, что в зарядах находятся вещества с большими атомными номерами. При высоких температурах они подвергаются многократной ионизации и имеют сложные энергетические спектры. В таких условиях существенный вклад во взаимодействие излучения с веществом начинают вносить переходы между возбужденными состояниями, процессы ионизации. Набор энергетических уровней, их состояние существенно зависят также от термодинамических условий. Получение этих данных даже сейчас представляет собой весьма сложную задачу, а в те далекие времена не была даже ясна важность роли этих процессов. Однако результаты испытаний уже первых систем, использующих радиационное обжигание, косвенно указывали на неточность имеющихся в то время данных по переносу излучения.

Поэтому в 1950-х годах одной из важнейших задач стало получение экспериментальной информации по пробегам излучения в веществах с высоким атомным номером. В 1956 г. для этой цели по инициативе руководителей ВНИИЭФ Я.Б. Зельдовича, А.Д. Сахарова, Ю.Б. Харитона был подготовлен и проведен физический опыт (ФО-1) с полномасштабным ядерным взрывом. Однако по методическим причинам (недостаточный учет воздействия радиационных потоков на средства регистрации) экспериментальную информацию получить не удалось. В 1957 г. аналогичный опыт (ФО-3) взялся провести молодой коллектив второго советского ядерного центра (ВНИИТФ). Схема установки, использованной в ФО-3, показана на рис. 1 (высота установки около 5 м, поперечный размер около 2 м).

Основные участники ФО-3:

Исходное предложение — Я.Б. Зельдович, А.Д. Сахаров.