



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109308** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**C25B 5/00**  
**H01L 25/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2016 00978</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Стиров Владислав Володимирович (UA),</b> <b>Сімченко Сергій Володимирович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>08.02.2016</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.08.2016</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>БЕРДЯНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ</b> <b>ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,</b> вул. Шмідта, 4, м. Бердянськ, 71100 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.08.2016, Бюл.№ 16</b>	

**(54) СПОСІБ ПРЯМОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ ХІМІЧНОЇ ЕНЕРГІЇ В ЕЛЕКТРИЧНУ ПРИ ПРОТІКАННІ ГЕТЕРОГЕННИХ РЕАКЦІЙ НА НАПІВПРОВІДНИКАХ**

**(57) Реферат:**

Спосіб перетворення хімічної енергії в електричну, що включає створення атомно-молекулярної суміші або суміші радикалів у газовій фазі, компоненти якої можуть вступати в екзотермічну хімічну реакцію; поміщення в цю суміш напівпровідникового пристрою, поверхня якого в контакті з такою сумішшю ініціює на поверхні гетерогенну хімічну реакцію між компонентами суміші, що супроводжується появою в напівпровідниковому пристрої електричного струму і виділенням електричної енергії на зовнішньому навантаженні цього пристрою.

UA 109308 U



Корисна модель належить до способів прямого перетворення хімічної енергії в електричну. Вона заснована на застосуванні напівпровідникових р-n-переходів або подібних їм напівпровідникових структур [1]. Можливість використання напівпровідників для вирішення цієї задачі розглянута нами в роботах [1-3], в цих же роботах обговорюються механізми хемогенерації нерівноважних електронно-діркових (e-h) пар.

Відомим способом прямого перетворення хімічної енергії палива в електричну є паливні елементи [4]. Але донині ККД таких пристроїв не достатньо високий, а використання в їх конструкції благородних каталітичних металів (Pt, Pd) підвищують вартість отримання 1 Ватт електричної енергії. Найбільш близький спосіб прямого перетворення хімічної енергії в електричну пов'язаний з відкриттям генерації "гарячих" електронів в металевій плівці, що входить до складу діода Шотткі, на поверхні якої протікає каталітична хімічна реакція. При нанометровій товщині плівки (зазвичай <20 нм) гарячі електрони з енергією 1-3 електрон-вольта (eV) балістично, тобто без втрати енергії, досягають бар'єру Шотткі, долають його за рахунок своєї кінетичної енергії і, входячи в напівпровідник, утворюють електричний струм у зовнішньому ланцюзі. Даний спосіб детально описаний в [5]. Однак перспективи практичного використання цього явища поки не ясні через малу ефективність утворення гарячих електронів ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  електронів на хімічний акт) і, отже, недостатній ефективності перетворення хімічної енергії в енергію гарячих електронів і електричний струм.

Суть запропонованої нами корисної моделі така.

Пропонується спосіб перетворення енергії гетерогенної хімічної реакції в електричну на напівпровідникових структурах з р-n переходом, заснований на хемовольтаїчному ефекті і генерації хемоструму. Фізичний принцип, який лежить в основі способу, наступний.

При протіканні екзотермічної хімічної реакції на "лицьовій" поверхні напівпровідникової структури, зазвичай планарної, в останній генеруються електронно-діркові (e-h) пари за рахунок вивільнюваної хімічної енергії. Пари дифундують до області р-n-переходу, і компоненти пари розділяються його електричним полем, утворюючи хеміелектричний струм у зовнішньому ланцюзі (chemicurrent), а в розімкненому ланцюзі - хемо-ерс.

Явище цілком аналогічно за своїм походженням генерації фото-ерс або фотоструму в напівпровідникових структурах і отримало за аналогією назву хемо-ерс або хемо-струм (префікс хемо-, як і фото-, підкреслює нетермічне походження явища). Сам ефект називають хемовольтаїчним ефектом або хемовентильним ефектом.

Поставлена задача була вирішена наступним чином.

Як матеріал для перетворювачів хімічної енергії в електричну взяті стандартні промислові зразки кремнієвих сонячних батарей, але без захисного лицьового пасивуючого покриття.

Зразки були надані нам ВАТ "Квазар-Мікро" (Україна, м. Київ). Верхній n-шар р-n переходу формується шляхом дифузії фосфору, а нижній р-шар легований бором. Омичні контакти були виготовлені шляхом вправлення срібла. Зразок представляв собою планарний кремнієвий р-n перехід площею поверхні  $\sim 1 \text{ см}^2$ . Товщина "верхнього" n-шару була близько 50-70 мкм і "нижнього" р-шару  $\sim 200 \text{ мкм}$ .

Для збільшення ККД перетворення хімічної енергії в електричну на лицьову поверхню сонячного елемента додатково наносився каталізатор у вигляді кластерів платини.

Морфологія поверхні зразків з нанесеним каталізатором досліджувалася на растровому електронному мікроскопі REM-109 і представлена на фіг. 1.

Зразок в кристалотримачі містився у вакуумну камеру, яку відкачували магніторозрядним насосом НОРД-250 (залишковий тиск  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Па), радикали отримували шляхом дисоціації спиртово-кисневої суміші з використанням ВЧ розряду (40 МГц) в трубці Вуда.

Виміри проводилися в інтервалі температур зразка 350-400 К і тисків, в реакційній камері 200-1500 Па. Для вимірювання хемо-ерс і хемоструму нами розроблена вимірювальна система, що складається з блоку посилення сигналів і блоку реєстрації. Блок посилення розроблений на основі інструментального підсилювача AD620, а також двох наступних підсилювальних каскадів і активного фільтра (каскади і фільтр побудовані з використанням операційних підсилювачів ОР-07). Блок реєстрації зібраний на мікропроцесорі C8051F342. Сигнал відображався на екрані комп'ютера в реальному часі і одночасно записувався у файл на жорсткому диску з можливістю його подальшої обробки та аналізу (фіг. 2).

Кінетика наростання струму мала форму, типову для хемоструму, який генерується в р-n переходах при рекомбінації на поверхні радикалів типу -CO, -O, -H та ін. [6]. При включенні подачі атомів хемострум наростав до стаціонарного значення 0,5 мА за час 3-7 секунд, а при виключенні спадав до нуля за 2-5 секунд (фіг. 3).

Генерація хемоструму в solar cell з початком хімічної реакції на його лицьовій поверхні (n-шар), а також інерційні характеристики хемоструму свідчать про генерацію електронно-діркових

(e-h) пар в кремнії при протіканні поверхневої хімічної реакції. Як наслідок, в даній структурі виникає хемовентильний ефект, тобто генерується хемо-ерс і хемострум. Хемогенерація струму в досліджуваному зразку, на поверхні якого протікає гетерогенна екзотермічна хімічна реакція, надає можливість використання таких структур для створення пристроїв для прямого перетворення енергії хімічної реакції в електричну, а також хімічних сенсорів для реєстрації атомів і радикалів в газах.

Даний ефект може використовуватися для створення наногенераторів (для портативних автономних джерел енергії та для живлення мікро і наносхем), а також для створення поновлюваних автономних переносних джерел енергії (для зарядки мобільних телефонів, персональних комп'ютерів і т.д.).

Джерела інформації:

1. Стыров В.В., Симченко С.В. //Письма в ЖЭТФ. - 2012. - Т. 96 (5). - С. 343-346.

2. Кабанский А.Е., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. //Письма в ЖТФ. - 1978. - Т. 5(14). - С. 833-836.

3. Стыров В.В., Симченко С.В. //Поверхность, рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. - 2015. - Т.5. - С. 90-99.

4. S.M. Haile //Materials Today. -2003. - V. 18. - P. 24-29.

5. Georgen B., Nienhaus H., Weinberg W.H., McFarland E. //Science. - 2003. - V. 294. - P. 2521-2523.

6. Стыров В.В., Симченко С.В. //Доклады национальной академии наук Украины. - 2013. - № 5. - С. 80-86.

Перелік схем та рисунків

1. Морфологія поверхні зразка з нанесеним каталізатором.

2. вимірювання хемострумів на solar cell (1 - мікропіч -нагрівач, 2 - зразок, 3 - столик для зразків, 4 - інструментальний підсилювач, 5 - аналогово-цифровий перетворювач, 6 - температурний контролер, 7 - комп'ютер).

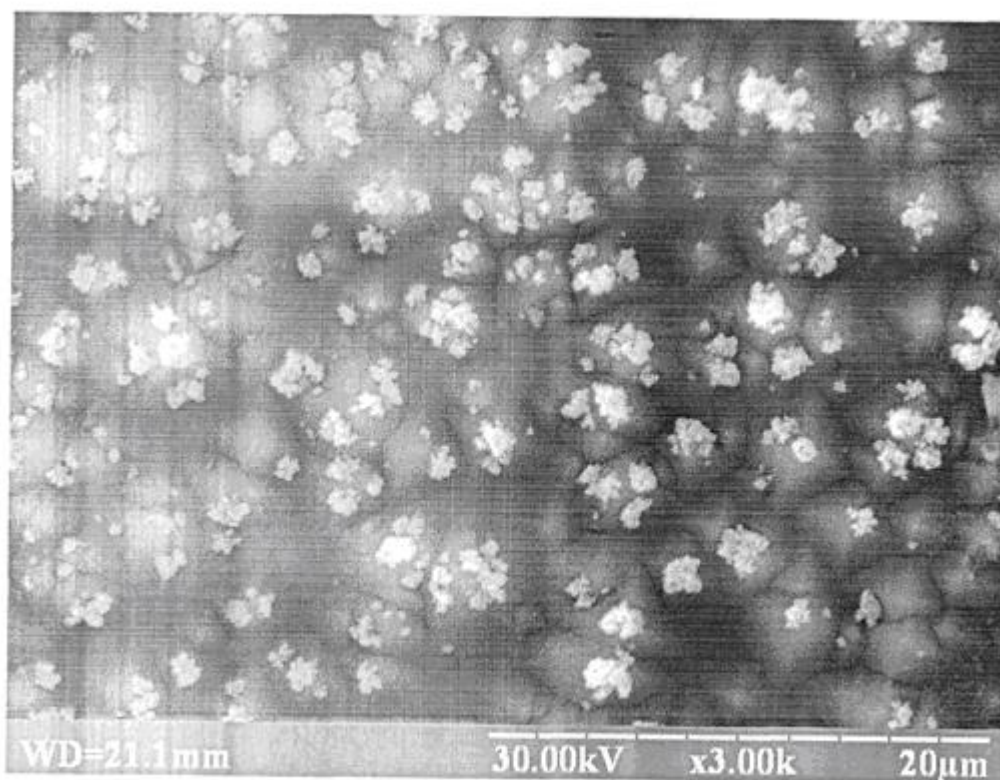
3. Кінетика хемоструму, що генерується в зразку solar cell при протіканні на його поверхні каталітичної реакції ( $T = 375 \text{ K}$ ,  $P \sim 900 \text{ Па}$ ).

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

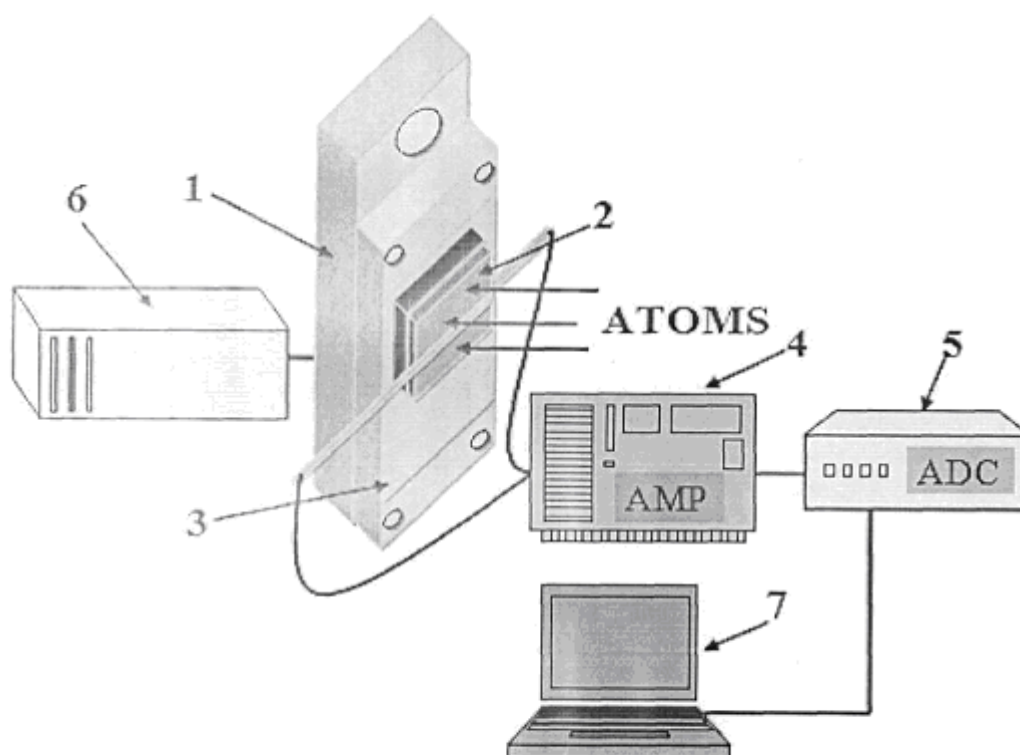
1. Спосіб перетворення хімічної енергії в електричну, що включає створення атомно-молекулярної суміші або суміші радикалів у газовій фазі, компоненти якої можуть вступати в екзотермічну хімічну реакцію; поміщення в цю суміш напівпровідникового пристрою, поверхня якого в контакті з такою сумішшю ініціює на поверхні гетерогенну хімічну реакцію між компонентами суміші, що супроводжується появою в напівпровідниковому пристрої електричного струму і виділенням електричної енергії на зовнішньому навантаженні цього пристрою.

2. Спосіб перетворення хімічної енергії в електричну за п. 1, який **відрізняється** тим, що напівпровідниковий пристрій - перетворювач включає в себе один або кілька р-п переходів (зазвичай планарних), у яких одна або обидві поверхні знаходяться в контакті з газовою сумішшю і здатні ініціювати гетерогенну хімічну реакцію між компонентами цієї суміші, що викликає генерацію нерівноважних електронів і дірок у напівпровіднику з їх подальшим розділенням полем р-п переходу і утворенням різниці потенціалів (ЕРС).

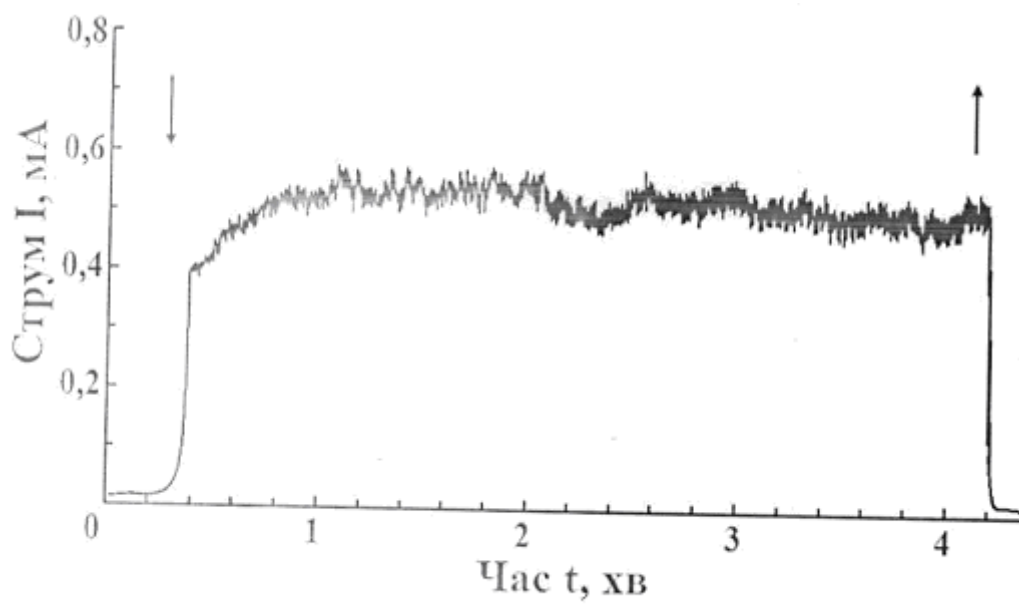
3. Спосіб перетворення хімічної енергії в електричну за п. 1, який **відрізняється** тим, що підвищення здатності поверхні планарного р-п переходу ініціювати та/або прискорювати гетерогенну хімічну реакцію досягається нанесенням на неї каталізатора.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фіг. 3

---

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601