

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СОЗДАНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ИСТОЧНИКАХ ЭНЕРГИИ НА БАЗЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНА-ПАЛЛАДИЙ

Яштулов Николай Андреевич

*д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Московского технологического университета
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),
119571, РФ, г. Москва, пр. Вернадского, 86
E-mail: YashtulovNA@mail.ru*

Зенченко Виталий Олегович

*аспирант кафедры физической химии Московского технологического университета
(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова),
119571, РФ, г. Москва, пр. Вернадского, 86
E-mail: vitaly@mitht.ru*

THE CREATION OF ELECTRODE MATERIAL FOR USE IN ENERGY ON THE BASIS OF POROUS SILICON WITH NANOSCALE BIMETALLIC PARTICLES OF PLATINUM-PALLADIUM

Nicolay Yashtulov

*doctor of Chemical Sciences, Professor of physical chemistry Department,
Moscow technological university (Lomonosov institute of fine chemical technologies),
119571, Russia, Moscow, Vernadsky avenue, 86*

Vitaly Zenchenko

*postgraduate student of physical chemistry
Moscow technological university (Lomonosov institute of fine chemical technologies),
119571, Russia, Moscow, Vernadsky avenue, 86*

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (грант №16-38-00871-мол_а)

АННОТАЦИЯ

В ходе работы были сформированы электродные материалы для использования в химических источниках тока (ХИТ). Электродные материалы являются композитом на базе пористого кремния с равномерно распределенными наноразмерными частицами Pt-Pd на поверхности и в глубине пористого слоя матрицы-носителя. Наночастицы Pt-Pd в соотношении 1:1 и 1:5 были получены методом синтеза из обратного-эмульсионных растворов на основе системы 0.01М раствор (H₂[PtCl₆]+ [Pd(NH₃)₄]Cl₂)/АОТ/изооктан. Контролирование размера синтезируемых наноразмерных частиц осуществлялось при помощи изменения степени солюбилизации ($\omega = [H_2O]/[АОТ]$). Для стабилизации наночастиц использовались подложки пористого кремния n- и p-типа с размерами пор 15-50 нм. Методами АСМ и РЭМ было установлено, что наночастицы Pt-Pd имеют эллипсоидную форму со средним размером 4.7-8.5 нм. Аттестация композитного материала методом ЦВА показала высокую электрокаталитическую активность в реакциях окисления муравьиной кислоты (РОМК) и восстановления кислорода (РВК).

ABSTRACT

In the course of work were formed electrode materials for use in chemical current source (CCS). Electrode materials are composite based on a porous silicon with uniformly distributed nano particles of Pt-Pd on the surface and in the depth of the porous layer of the matrix carrier. Nanoparticles of Pt-Pd in a ratio of 1:1 and 1:5 was obtained by synthesis from back-emulsion solutions on the basis of a 0.01 M solution (H₂[PtCl₆]+ [Pd(NH₃)₄]Cl₂)/AOT/isooctane. Controlling the size of synthesized nano particles was carried out by changing the degree of solubilization ($\omega = [H_2O]/[AOT]$). For stabilization of nanoparticles was used the substrate of porous silicon n- and p-type with pore sizes of 15-50 nm. Methods

AFM and SEM it was found that nanoparticles of Pt-Pd have ellipsoidal form with an average size of 4.7-8.5 nm. Certification of the composite material by the method of CVA showed a high electrocatalytic activity in the oxidation reactions of formic acid (ROFA) and oxygen reduction (ROR).

Ключевые слова: наночастицы Pt-Pd, пористый кремний, электрокаталитическая активность, обратнo-эмульсионный метод синтеза.

Keywords: nanoparticles Pt-Pd, porous silicon, electrocatalytic activity, reverse emulsion synthesis method.

Введение

Быстрое развитие электронной портативной техники способствует созданию новых аппаратов с большими вычислительными мощностями. Но при увеличении вычислительных мощностей резко возрастает количество электрической энергии, потребляемой аппаратом, что приводит к быстрой разрядке автономных устройств. Для увеличения времени бесперебойного функционирования устройства перспективно использование водородно-воздушных топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТЭПЭ) – химических источников тока с нерасходуемыми электродами, в которых в качестве реагентов используются водород и кислород воздуха.

Актуальность использования ТЭПЭ заключается в высокой эффективности при эксплуатации в температурном диапазоне от 10 до 60°C и высоком ресурсе бесперебойной работы. Кроме этого, КПД ТЭПЭ достигает 70%, а при поглощении выделяемого тепла, возможно, его увеличение до 80%. Обычно основными продуктами реакции, образующимися в процессе работы ТЭПЭ, являются газообразные вода и углекислый газ, поэтому использование ТЭПЭ незначительно влияет на окружающую среду. Использование в качестве электролита твердополимерной мембраны позволяет избежать процесса регенерации электролита, при этом контакт наночастиц катализатора с полимером не приводит к уменьшению каталитической активности электродного материала.

Обычно электроды топливных элементов изготавливают на базе коммерческих саж, выполняющих роль подложки. Несмотря на их распространенность, они имеют ряд существенных недостатков, основными из которых являются: образование каталитического яда – монооксида углерода, за счет окислительных процессов на катоде, а также сложность интеграции таких материалов в электронику. Также важно отметить, что плотная структура, свойственная коммерческим сажам, затрудняет диффузию реагентов и продуктов электрокаталитической реакции, что приводит к уменьшению мощностных характеристик ТЭПЭ. Для устранения этих недостатков актуально использование электродов на базе пористого кремния, за счет высокой механической и коррозионной стойкости, а также возможности совмещения на одной кремниевой пластине функционального устройства и топливного элемента [1-7].

Получение пористого кремния обычно осуществляется методом анодного электрохимического травления монокристаллического кремния в водных и водно-спиртовых растворах плавиковой кислоты [2]. Данный метод позволяет получать слои пористого кремния толщиной до нескольких микрометров, а

также при помощи изменения значений плотности тока и времени анодирования возможно варьирование структуры и параметров пор. Большое влияние на получаемые подложки оказывает тип проводимости кремния, т.к. в процессе травления необходима высокая концентрация «дырок» на поверхности пластины.

Обычно вторым компонентом электрода являются наноразмерные частицы платины, стабилизированные на матрице-подложке. Платина обладает исключительными каталитическими свойствами, усиление которых происходит при переходе от объемного металла к наноразмерным частицам, за счет увеличения количества нескомпенсированных атомов на поверхности катализатора. Однако, несмотря на это, использование платины затруднено в следствии блокировки активных центров молекулами CO, который присутствует в техническом водороде, а так же является интермедиатом при окислении органических топлив. Для решения этой проблемы актуально использование биметаллических наночастиц Pt-Pd благодаря бифункциональному механизму, при котором происходит окисление молекулы CO до CO₂. Сочетание уникальных физико-химических свойств пористого кремния и наночастиц платиновых металлов при использовании в электродном материале позволяют получать высокие мощностные характеристики и делают возможным оптимизацию массогабаритных характеристик аппаратов на их основе. Однако трудность в использовании такого катализатора заключается в труднодоступности платины и палладия, поэтому полученные наночастицы должны иметь высокую удельную площадь и высокий ресурс работы.

Существует множество способов синтеза наночастиц, но их условно можно разделить на две больших группы: физические и химические. Обычно при помощи физических методов синтеза возможно получение большого количества наночастиц за коротких промежутков времени, но такой способ не позволяет эффективно стабилизировать полученные наночастицы из-за чего происходит их быстрая агрегация. Также сложность использования физических методов синтеза заключается в необходимости использования дорогостоящего оборудования. Главным недостатком использования химических методов синтеза является влияние природы реагентов и побочных продуктов на синтезированные наночастицы. Однако при использовании обратнo-эмульсионного метода синтеза с использованием в качестве восстановителя тетрагидробората натрия (NaBH₄) возможно минимизировать влияние среды на синтезированные наночастицы. Метод синтеза в обратных эмульсиях позволяет получать наноразмерные частицы в узком интервале распределения размеров, что крайне важно

при создании композитных материалов, где от степени однородности композита напрямую зависит ресурс работы электрода.

Для проведения обратного-эмульсионного синтеза формируются две обратные-эмульсионные системы неполярный растворитель/ПАВ/соПАВ/водный раствор реагента (рис. 1). В качестве реагента I выступает водный раствор соли металла, а в качестве второго реагента – NaBH_4 . В качестве ПАВ чаще всего используют анионные (АПАВ) и неионогенный ПАВ (НПАВ), но наибольшее распространение получили

АПАВ благодаря тому, что мицеллярная оболочка, сформированная при их использовании, крайне стабильна, за счет чего возможно хранение частиц без изменения в течении нескольких месяцев. Кроме того, при использовании АПАВ стабильность системы не требует использования соПАВ, что позволяет уменьшить влияние исходных реагентов на синтезированные наночастицы. При помощи изменения степени солубилизации $\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$ возможно контролируемое изменение размера получаемых наночастиц.

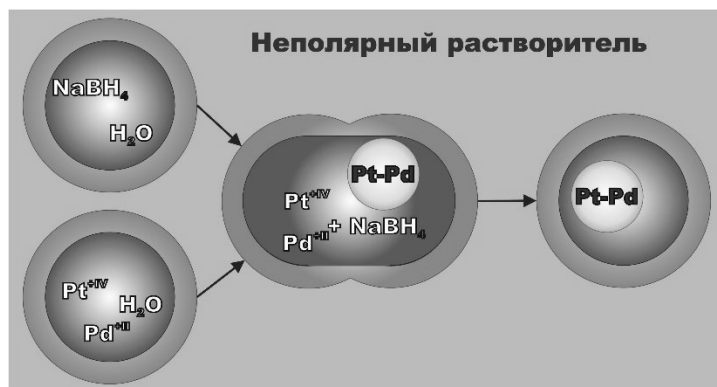


Рисунок 1. Схема синтеза наночастиц платины в обратном-эмульсионном растворе

Обратно-эмульсионный метод получил большое распространение при синтезе наночастиц металлов и кластеров различных соединений. При помощи данного метода было получено множество монометаллических и биметаллических наноразмерных структур с использованием в качестве восстановителя N_2H_4 и NaBH_4 [1,3,5,7]. Также этот метод наиболее перспективен при синтезе би- и полиметаллических наночастиц благодаря спонтанному восстановлению ионов металлов, что способствует равномерному распределению атомов металлов в соответствии с их молярным соотношением. В том числе данные структуры были получены для использования в качестве катализаторов в ХИТ. Особое место среди таких структур занимают наночастицы Pt-Pd благодаря их высокой каталитической активности и высокой коррозионной стойкости, в том числе к CO, что позволяет использовать в качестве топлива для ТЭПЭ муравьиновую кислоту [3,5,7].

Исходя из выше описанных данных, цель данной работы заключается в формировании высокоэффективного композитного материала на базе пористого кремния с наночастицами Pt-Pd, синтезированными из обратных-эмульсионных растворов, для создания электродного материала ТЭПЭ, используемого в портативной электронной технике.

Экспериментальная часть

Для достижения цели работы на первом этапе работы были сформированы слои пористого кремния, полученные на монокристаллических пластинах n- и p-типа методом электрохимического анодного травления на пластинах КЭС – 001 и КДБ – 001, соответственно. Плотности токов варьировались от 15 до 75 mA/cm^2 . Состав электролита включал в себя плавни-

ковую кислоту, дистиллированную воду и изопропиловый спирт в соотношении 1:3:1. Для образцов p-типа, за счет низкой концентрации «дырок» на поверхности были использованы более высокие значения плотности тока, при меньшем времени воздействия, чем для пластин p-типа.

В ходе второго этапа работы, производилось получение наночастиц Pt-Pd с использованием обратного-эмульсионной системы 0.01M раствора гексахлороплатината (IV) водорода ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) и хлорида тетраамминпалладия(II) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2/\text{AOT}/\text{изооктана}$ при различных значениях степени солубилизации ($\omega = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$) и молярных соотношениях металлов (Pt:Pd = 1:1, 1:5). Эмульсия восстановителя имела аналогичный состав за исключением полярной фазы, которая представляла собой 0,1M водный раствор тетрагидробората натрия (NaBH_4). После формирования общей обратного-эмульсионной системы значения солубилизации составили 1.5, 5, 8.

Следующий этап работы заключался в модифицировании слоев пористого кремния обратного-эмульсионным раствором, содержащим наночастицы Pt-Pd. Данный процесс проводился при погружении пластины ПК в обратное-эмульсионную систему, при этом для интенсивного проникновения мицелл вглубь пористого слоя использовалась кратковременная ультразвуковая обработка. Проведение отмывки способствовало удалению остатков обратного-эмульсионного раствора с поверхности и глубины пор ПК. Разрушение и удаление мицеллярной оболочки производилось последовательным отжигом, отмывкой и сушкой образцов. На заключительном этапе работы для определения каталитических характеристик полученные образцы композитного материала тестировались при помощи метода циклической вольтамперометрии.

Результаты и обсуждения

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) поверхности ПК средний диаметр пор для образцов n-типа составил 15-30 нм, а для образцов р-типа – 20-45 нм со степенью пористости $\Pi = 68\%$ и

64%, соответственно. По данным РЭМ скола ПК было обнаружено, что образованные поры имеют древовидную структуру с глубиной пор до 1 мкм (рис. 2).

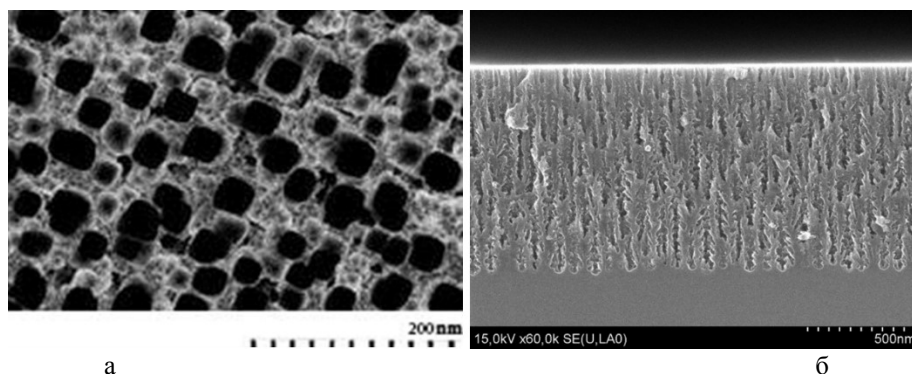


Рисунок 2. РЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) образцов ПК, сформированных на пластинах n-типа

Аттестация наночастиц Pt-Pd, полученных обратнo-мицеллярным методом синтеза проводилась методом АСМ, по данным которого была доказана эффективность методики удаления остатков ПАВ и мицеллярной оболочки с поверхности наночастиц (рис. 3). Кроме этого было установлено, что для наночастиц Pt-Pd характерна эллипсоидная форма частиц близкая к сферической. Повышение доли атомов Pd в составе наночастиц приводило к укрупнению размера наночастиц и увеличению радиуса кривизны эллипсоида. Также была найдена зависимость между увеличением среднего размера наночастиц при увеличении степени сольубилизации (табл. 1).

Для получения информации о распределении наночастиц на поверхности и в глубине композитного материала был использован метод ВРПЭМ, по данным которого было обнаружено, что полученные наночастицы равномерно распределены на поверхности и внутри пористого слоя на глубину более 200 нм. Также важно отметить, что в процессе модификации пористого слоя наночастицами платины средний диаметр наночастиц не претерпел значительных изменений.

Исследование электрокаталитической активности методом ЦВА позволили определить электрокаталитическую активную область композита, плотность тока и оценить средний эффективный диаметр наночастиц (табл. 1). По этим данным было обнару-

жено, что максимальные электрокаталитические характеристики имеют композиты с минимальным значением степени сольубилизации $\omega = 1.5$ при соотношении Pt-Pd=1:5. Также выявлено, что образцы на подложка кремния n-типа проявляют каталитическую активность выше, чем образцы р-типа, за счет более эффективного смещения электронной плотности наночастиц.

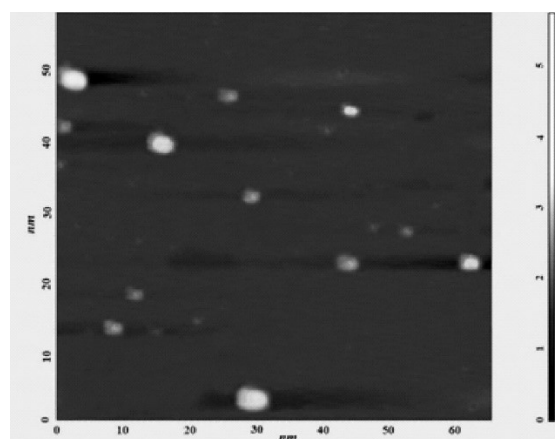


Рисунок 3. АСМ-изображение наночастиц Pt-Pd, синтезированных при $\omega = 1.5$

Таблица 1.

Данные ЦВА и АСМ нанокompозитов Pt/ПК при загрузке металлов $m_s(\text{Pt-Pd}) = 0.08 \text{ мг/см}^2$

Pt:Pd	ω	Средний размер частиц, нм	j , мА/см^2	
			n-тип ПК	p-тип ПК
1:5	1.5	5.4	13.9	12.0
	5	6.3	13.5	11.6
	8	8.5	12.3	11.1
1:1	1.5	4.7	8.1	6.1
	5	5.8	7.4	5.7
	8	7.6	6.5	5.1

Выводы

В ходе работы были получены и изучены композитные материалы на базе пористого кремния с наночастицами Pt-Pd, синтезированными из обратно-эмульсионного раствора. Наименьший размер частиц (4.7 нм) был характерен при использовании растворов с наименьшим значением степени солубилизации ($\omega=1.5$). Изучение электрокаталитических характеристик композита показало, что максимальные зна-

чения плотности тока (93 A/m^2) характерны для образцов на подложках ПК n-типа с минимальным значением степени солубилизации ($\omega=1.5$) соотношением Pt-Pd=1:5.

Полученные данные показывают, что при сочетании уникальных свойств ПК и наночастиц Pt-Pd, синтезированных из обратно-эмульсионных растворов, возможно создание высокоэффективного электродного материала для конструирования портативных электронных аппаратов на базе ТЭПЭ.

Список литературы:

1. Зенченко В.О. Получение и стабилизация наночастиц платиновых металлов методом синтеза в микрореакторах // Успехи современной науки. – 2016. – Т.6. №11. – С. 187-192.
2. Трегулов В.В. Пористый кремний: технология, свойства, применение. – Рязань – 2011. – 121 с.
3. Яштулов Н.А., Зенченко В.О., Кулешов Н.В., Флид В.Р. Синтез и каталитическая активность нанокompозитов платина/пористый кремний // Известия АН. Сер. Хим. – 2016. – Т. 65, №10. – С. 2369–2374.
4. Ozoemena K.I., Chen S. (Eds) // Nanomaterials for fuel cell catalysis. Springer. – 2016. – 583 p.
5. Szumelda T., Drelinkiewicz A., Kosydar R., G'oral-Kurbiel M., Gurgul J., Duraczy'nska D. Formation of Pd-group VIII bimetallic nanoparticles by the «water-in-oil» microemulsion method // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 529. – P. 246-260.
6. Tilli M., Motooka T., Airaksinen V.-M., Franssila S., Paulasto-Krockel M., Lindroos V. // Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies (Second Edition). – Elsevier. – 2015. – 826 p.
7. Winjobi O., Zhang Z., Liang C., Li W Carbon nanotubes supported platinum-palladium nanoparticles for formic acid oxidation // Electrochem. Acta. – 2010 – Vol. 55. – P. 4217–4221.