

06;12

Электрокаталитическая активность поверхностных атомов платины на кремнии

© Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2009 г.

С использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучено влияние матрицы-носителя на электрокаталитические свойства наноразмерных частиц платины по отношению к реакции окисления метанола в кислой среде. Изучена электрокаталитическая активность поверхностных атомов частиц платины на углеродной саже (коммерческий катализатор типа E-TEK), кристаллическом кремнии *p*-типа проводимости с различным удельным сопротивлением и мезопористом кремнии как носителях. Показано, что активность поверхностных атомов частиц платины, находящихся на кремниевом носителе, выше, чем у частиц платины на углеродной саже. При этом увеличение удельного сопротивления кремния способствует увеличению поверхностной каталитической активности платины, а матрица мезопористого кремния производит наибольший эффект.

Актуальность разработки каталитических систем устройств преобразования энергии, таких как топливные элементы (ТЭ), диктуется активным развитием альтернативной энергетики. Эффективность работы таких систем в большой степени определяется работой катализатора. Особо высокие требования предъявляются к катализаторам низкотемпературных ТЭ. Такие системы в основном строятся на использовании платины. Развитие научно-технических решений при создании высокоэффективных каталитических систем может быть построено на создании новых типов катализаторов. Хорошо известна роль носителя катализаторов в работе всей системы. Для более глубокого понимания механизмов электрокатализа на физическом уровне необходимо изучение работы платины на уровне поверхностных атомов.

В работе [1] рассмотрено межкластерное взаимодействие платины на различных подложках, высказано предположение о влиянии

матрицы-носителя на каталитическую активность наночастиц платины, особо выраженное в случае, если носитель обладает полупроводниковыми свойствами.

Цель представляемой работы — изучение влияния кремния как носителя частиц платины на ее электрокаталитическую активность.

В качестве носителя использовали три типа кремния — кристаллический кремний типа КДБ-0.01, КДБ-20 и мезопористый кремний. В качестве кристаллического кремния использовали полированные пластины и шлифованные алмазной пастой № 7. Мезопористый кремний (me-Si) получали путем электрохимического травления полированных пластин кремния типа КДБ-0.01, ориентированных в плоскости (100), в растворе на основе плавиковой кислоты и этанола. Толщина мезопористых слоев составляла около $10\ \mu\text{m}$.

Платинирование проводили в электрохимической ячейке, изображенной на рис. 1.

Кремниевый образец помещали на шайбу из нержавеющей стали, зажимали при помощи резиновой прокладки и фторопластового вкладыша на резьбе и использовали в качестве рабочего электрода, в качестве

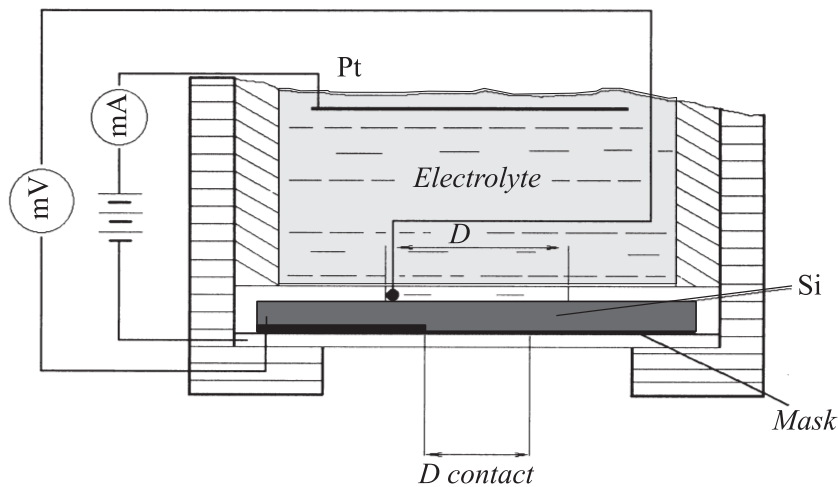


Рис. 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка. D — диаметр контакта Si/электролит, D_{contact} — диаметр контакта Si/металлическая шайба.

вспомогательного электрода использовали платиновую проволочку. Разность потенциалов между кремнием и электролитом определяли при помощи хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве раствора электролита использовали водный раствор 0.5 М по H_2SO_4 , 1 М по CH_3OH , содержащий $50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ Pt в виде $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. В качестве управляющего прибора использовали потенциостат типа IPC-Pro. Платинирование проводили в циклическом режиме при циклировании в области потенциалов $-150 - +300 \text{ mV}$ со скоростью развертки потенциала 50 mV/s . Циклический режим выбран для того, чтобы ионы платины успевали диффундировать внутрь пор me-Si .

Электрохимическое платинирование кремния происходило весьма трудно. В нескольких последовательно платинированных образцах восстановленная платина легко отделялась от поверхности кремния в виде темной взвеси. Полированную поверхность кристаллического кремния платинировать по использованной методике не удалось. Однако после создания матовой поверхности платина удерживалась на кремнии и проявляла себя как катализатор в реакции электроокисления метанола. Платинирование me-Si проходило также не всегда удачно вследствие плохой адгезии платины к кремнию. Однако в ряде случаев удалось получить структуру, содержащую частицы платины в матрице мезопористого кремния.

В случае исследования платинированной сажи типа E-TEK готовили каталитические чернила из коммерческого продукта путем смешивания порошка E-TEK (20 mass.% Pt) с изопропанолом и 5%-ным этанольно-водным раствором нафiona, ультразвуковой обработки с целью гомогенизации и намазывания на углеродную бумагу типа Toya TGRH-060. Содержание нафiona в полученном слое по закладке составляло около 20 mass.%.

Каталитическую активность платины исследовали методом ЦВА по индикаторной реакции электроокисления метанола в сернокислой среде (0.5 М H_2SO_4 , 1 М CH_3OH).

Площадь поверхности частиц платины, доступной для реагентов, определяли по десорбции водорода [2]. После проведения ЦВА измерений в образце определяли общее содержание платины путем фотометрического анализа [3]. После этого вычисляли поверхностную электрокаталитическую активность платины как частное от деления максимального тока окисления метанола на площадь поверхностных атомов платины и массовую электрокаталитическую активность пла-

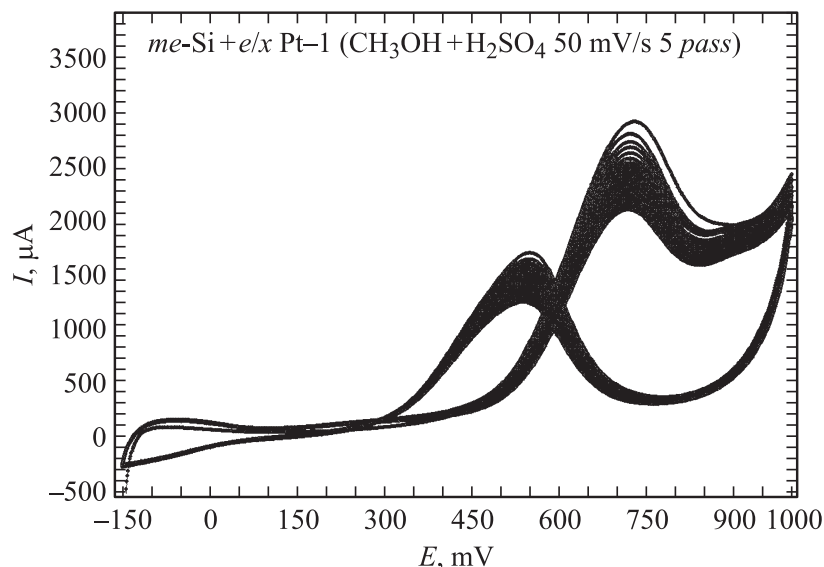


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы образца Pt/me-Si.

тины как частное от деления максимального тока окисления метанола на массу платины в образце (рис. 2). По мере циклирования электрокаталитическая активность образца и количество поверхностных атомов платины уменьшались (рис. 3, *a*). При этом поверхностная каталитическая активность платины менялась и имела максимум (рис. 3, *b*). Возможные причины — зарастание поверхности частиц платины оксидом кремния и/или образование оксидной прослойки между поверхностью кремния и платиновыми частицами, отделяющей платину от кремния, рекристаллизация платины с укрупнением частиц, растворение платины. Поскольку поверхность кремния при анодном потенциале окисляется с образованием плохо растворимого оксида, первая причина представляется обоснованной и наиболее вероятной.

Результаты исследования образцов сведены в таблицу, из которой видно, что электрокаталитическая активность поверхностных атомов платины в случае кремниевой матрицы выше, чем в Е-ТЕК (углерод-

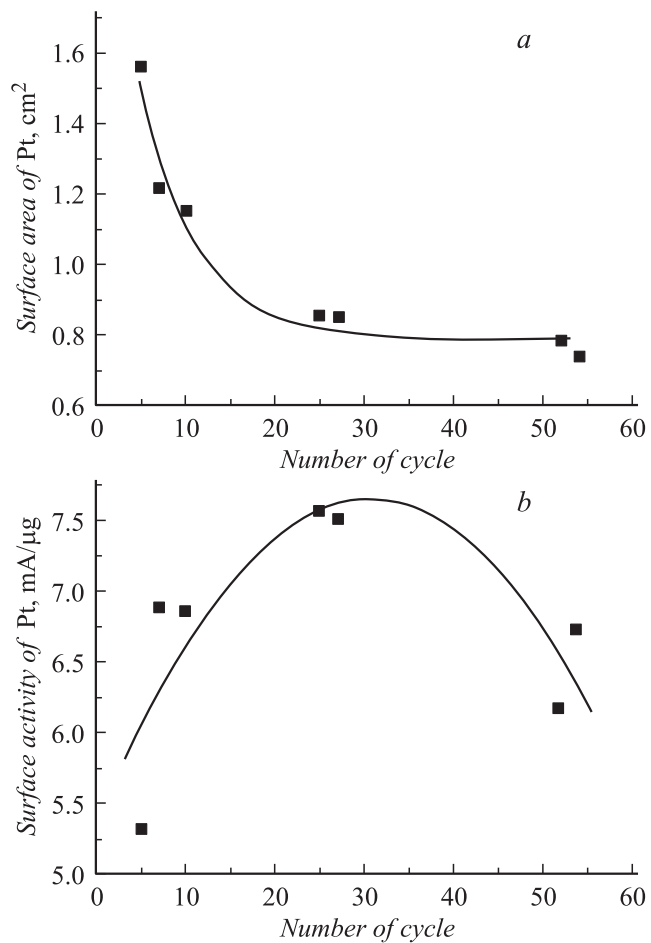


Рис. 3. Изменение характеристик платины в процессе циклирования: *a* — изменение истинной площади поверхности платины в процессе циклирования; *b* — изменение поверхностной активности Pt в процессе циклирования.

ная матрица). Более того, сравнение показывает, что каталитическая активность поверхностных атомов платины на кремнии с удельным сопротивлением $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ существенно отличается от активности

Характеристика электродокаталитической активности платины на различных носителях

Образец	Каталитическая активность поверхностных атомов платины, mA/ μ g	Массовая каталитическая активность платины, mA/ μ g
Pt/травленный в щелочи Si (КДБ-0.01)	2.1	0.11
Pt/полированный Si (КДБ-20)	Нет адгезии платины	Нет адгезии платины
Pt/шлифованный Si (КДБ-20)	4.3	0.032
Pt/me-Si	7.6	0.059
Pt/C(E-ТЕК)	1.6	0.082

платины в матрице me-Si. В мезопористом кремнии платина ведет себя значительно активнее. Одной из возможных причин такого поведения может быть создание электрического поля высокой напряженности на границе платина/кремний, как предполагается в [1]. Возникающее электрическое поле способствует поляризации молекул метанола и снижает энергию активации процесса окисления.

Таким образом, изучено поведение поверхностных атомов платины в матрицах кремния дырочного типа проводимости с разным удельным сопротивлением, мезопористого кремния и углеродной сажи. Показано, что матрица-носитель в исследованных системах оказывает существенное влияние на электродокаталитические свойства платины. Подтверждено предположение об увеличении электродокаталитической активности поверхностных атомов платины в случае контакта с полупроводником. Использование полученных результатов при создании каталитических систем топливных элементов должно способствовать повышению эффективности катализа в топливных элементах.

Авторы благодарят Г.В. Федулову за предоставление образцов мезопористого кремния для исследования.

Работа выполнена при поддержке ФАНИ ГК № 02.740.11.0051 по теме: „Твердополимерные топливные элементы с повышенной удельной мощностью на основе высокоэффективных композитных нанокатализаторов“ в рамках федеральной целевой программы „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг., научно-исследовательские работы по лоту 13 „Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров в области водородной энергетики“, гранта Правительства Санкт-Петербурга 2009 г. для студентов, аспирантов вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, программы РАН П-03 „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces*. V. 34 (Thin Films and Nanostructures) / Eds Leonid I. Trakhtenberg, Sheng H. Lin, Olusegun J. Pegbusi. Academic Press, 2007. 804 p.
- [2] *Дамаскин Б.Б.* Практикум по электрохимии. М.: Высш. школа, 1991. С. 198.
- [3] *Нечитайлов А.А., Астрова Е.В.* // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 2. С. 66–71.