

06

Каталитические слои для топливных элементов на основе полианилина и композитных слоев α -C(Pt), полученных магнетронным распылением

© А.А. Нечитайлов, Е.В. Астрова, Д.Н. Горячев, Т.К. Звонарева,
В.И. Иванов-Омский, А.Д. Ременюк, И.Ю. Сапурина,
О.М. Сресели, В.А. Толмачев

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

Поступило в Редакцию 8 января 2007 г.

Показана возможность формирования каталитической системы полианилин — α -C(Pt) магнетронным сораспылением платины и графита на тонкую (~ 100 nm) пленку полианилина, полученную методом окислительной полимеризации анилина на поверхности кремния. Зафиксирована каталитическая активность полученной системы в водород-кислородной топливной ячейке с удельной активностью платины на катоде 0.43 и на аноде 0.29 mW/ μ g платины.

PACS: 82.47.Nj, 36.20.Kd

Попытки использовать каталитические свойства полианилина (pani) для частичной замены платины встречаются в ряде современных публикаций [1–3]. Одним из проблемных моментов является технология введения в полимер наночастиц металлического катализатора. При химических методах введения (Red-Ox реакции, ионный обмен) продукты реакции могут дезактивировать каталитическую систему. Интересным подходом является использование чисто физических методов, например метода магнетронного распыления. Однако использование физических методов ограничено жесткостью воздействия на матрицу полимера и неустойчивостью полимера в условиях процесса. Разработанный в [4,5]

метод магнетронного сораспыления металлов и углерода имеет ряд достоинств, основными из которых являются:

небольшая энергия осаждаемых частиц (единицы eV) и соответственно низкое температурное и механическое воздействие на подложку;

возможность получения мелкодисперсных (наноразмерных) частиц металла в углеродной матрице, что дает возможность существенно увеличить поверхность металла–катализатора;

возможность изменения состава и структуры получаемого композита и свойств углеродной матрицы при изменении режима распыления;

высокая скорость роста пленок;

хорошая адгезия и однородность пленок.

В данной работе исследована возможность использования метода магнетронного распыления для создания каталитических слоев $\text{rapl}-\alpha\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$ на подложках из кремния, который в последнее время используется в качестве электродов топливных элементов (ТЭ) [6].

В качестве образцов использовали тонкие (~ 100 nm) пленки полианилина на полированных пластинах монокристаллического кремния марки КЭФ-5, ориентированных в плоскости (100). Композитные слои $\alpha\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$ были получены методом магнетронного сораспыления на постоянном токе графитовой и платиновой мишеней в аргоновой плазме. Энергия осаждаемых частиц составляла несколько электронвольт. Температура подложки в процессе осаждения не превышала 60°C . В камере распыления предварительно создавался вакуум 10^{-6} mm Hg. Осаждение пленок производилось в потоке аргона при давлении 10^{-2} mm Hg и плотности ионного тока 10^{-1} A/cm². Скорость роста пленки в наших экспериментах составляла 4–9 nm/min. Как было показано ранее, слои $\alpha\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$, полученные магнетронным распылением, содержат монодисперсные частицы Pt размером около 2 nm [7], а углеродная матрица пористая [8] и имеет столбчатую структуру [4]. Количество Pt в пленке определяли фотометрически по окраске желтого комплекса Pt со SnCl_2 в солянокислой среде по специально разработанной методике [9].

Толщину и оптические константы пленок $\alpha\text{-C}\langle\text{Pt}\rangle$, а также их однородность по площади оценивали эллипсометрически на кремниевых подложках без слоя rapl . Измерения проводились с помощью нуль-эллипсометра ЛЭФ-3М ($\lambda = 632.8$ nm) при трех углах падения $\varphi = 55, 60, 65^\circ$ [10]. Для расчетов использовалась модель: внешняя

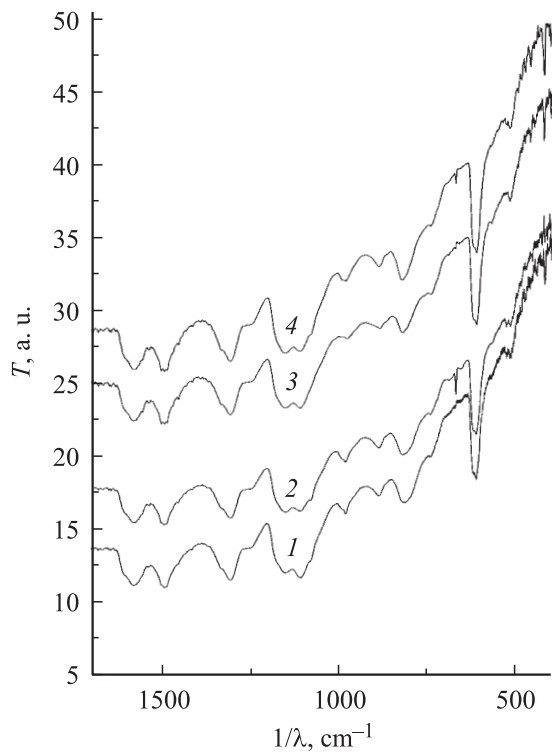
Параметры слоев α -C(Pt), полученных магнетронным распылением на кремниевую подложку

Образец	Время распыления, min	Поверхностная концентрация Pt, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Толщина пленки Pt/C, nm
952	3	0.71	24
953	9	1.1	49
954	15	1.4	60

среда—однородная изотропная пленка—подложка. Показатель преломления n , коэффициент экстинкции k и толщину пленки d вычисляли путем поиска неизвестных параметров с расчетом функции ошибки F по методу наименьших квадратов [11]. Полученные значения толщин пленок в зависимости от времени распыления представлены в таблице. Значения n для пленок с различными d оказались равными 1.67–1.76 (погрешность определения $\delta n = 0.002$), а значения k были близки к 0, что соответствует ранее полученным данным для пленок аморфного углерода [4]. Для оценки однородности пленок кроме измерений в центре образца проводили измерения и в других точках. Разброс по толщине не превышал 1 nm, а по значению n — в пределах 0.015.

Устойчивость полимерных пленок $\text{rap}i$ в процессе магнетронного распыления на них слоев α -C(Pt) оценивали из сравнения ИК-спектров пропускания образцов до и после каждого распыления разной длительности (см. рисунок). В спектре отчетливо видны характерные для полианилина полосы поглощения при 870, 990, 1070, 1160, 1230, 1310, 1480, 1500 и 1590 cm^{-1} [12]. Как видно из рисунка, спектры в области полос характерного поглощения $\text{rap}i$ идентичны, что свидетельствует о сохранении его состава и структуры. Поскольку пленки углерода в рассматриваемой области спектра практически прозрачны [13], а содержание Pt в них мало, то присутствие слоев α -C(Pt) не вносит заметного вклада в пропускание образцов.

Для оценки каталитических свойств системы слои $\text{rap}i + \alpha$ -C(Pt) были нанесены на поверхность макропористого кремниевого электрода водородно-кислородного топливного элемента с твердополимерной мембраной типа Nafion. Вторым электродом служил стандартный электрод с катализатором E-ТЕК. Химически модифицированный электрод



ИК-спектры пропускания образцов рапи на кремнии до и после нанесения магнетронным распылением α -C(Pt). 1 — до нанесения, 2 — после нанесения в течение 3 min, 3 — в течение 9 min, 4 — в течение 15 min. Для наглядности кривые 2, 3 и 4 сдвинуты по оси ординат. Полоса в области 630 cm^{-1} соответствует полосе поглощения кремния.

состоял из низкоомного макропористого кремния толщиной $\sim 150\ \mu\text{m}$ (площадь пористой части 2 cm^2 , диаметр сквозных пор $2\ \mu\text{m}$ со средним расстоянием между ними $4\ \mu\text{m}$), на поверхность которого последовательно нанесены: слой рапи толщиной $\sim 100\text{ nm}$ и слой α -C(Pt) толщиной 110 nm . Содержание платины в слое — $14\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$. При использовании этого электрода на анодной стороне удельная активность платины составляла $0.29\text{ mW}/\mu\text{g Pt}$, а на катодной $0.43\text{ mW}/\mu\text{g Pt}$, что значи-

тельно больше активности платины в существующих коммерческих мембранно-электродных сборках ($\sim 0.1 \text{ mW}/\mu\text{g Pt}$). Положительным моментом является также то, что более высокие результаты получены именно на катодной стороне топливного элемента, где стандартные платиновые катализаторы работают обычно хуже, чем на аноде.

Таким образом, показана возможность использования метода магнетронного сораспыления графита и металлов для нанесения частиц катализатора на тонкие пленки полианилина. Показана работоспособность таких слоев в качестве каталитических систем водородных топливных элементов.

Авторы благодарны И.Н. Трапезниковой за помощь в измерении спектров пропускания и О.С. Ельциной за измерение характеристик топливных ячеек.

Работа поддержана программой фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“, а также программой Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Alexis Damian, Sasha Omanovic* // Journal of Power Sources. 2006. V. 158. P. 464.
- [2] *Mondal S.K., Raman R.K., Shukla A.K., Munichandraiah N.* // Journal of Power Sources. 2005. V. 145. P. 16.
- [3] *Rajendra Prasad K., Munichandraiah N.* // Journal of Power Sources. 2002. V. 103. P. 300.
- [4] *Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И., Нацекин А.В., Шаронова Л.В.* // ФТП. 2000. Т. 34. В. 1. С. 96.
- [5] *Звонарева Т.К., Шаронова Л.В.* // ФТП. 1999. Т. 33. В. 6. С. 742.
- [6] *Нота А.* Presentation at Small Fuel Cells Conference. April 3, 2006. www.neahpower.com.
Marsacq D. Technological Research Division CEA Grenoble Center. <http://www.cea.fr/gb/publications/Clefs50/pdf/094a095marsacq-gb.pdf>
- [7] *Астрова Е.В., Жарова Ю.А., Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И., Ситникова А.А., Ястребов С.Г.* // Тез. докл. 2-й Российской конференции „Физические проблемы водородной энергетики“. СПб., 2005. С. 75.
- [8] *Smith F.W.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 764.

- [9] *Астрова Е.В., Нечитайлов А.А.* // Тез. докл. 3-й Российской конференции „Физические проблемы водородной энергетики“. СПб., 2006. С. 112.
- [10] *Аззам Р., Башара Н.* // Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 582 с.
- [11] *Толмачев В.А.* // Оптический журнал. 1999. Т. 66. С. 20.
- [12] *Quillard S., Louarn G., Lefrant S., Macdiarmid A.G.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 12496.
- [13] *Robertson J.* // Adv. Phys. 1986. V. 35. P. 317.