Каталитические свойства композитных слоев аморфный углерод—платина в топливных элементах

© А.А. Нечитайлов[¶], Т.К. Звонарева, А.Д. Ременюк, В.А. Толмачев, Д.Н. Горячев, О.С. Ельцина, Л.В. Беляков, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 31 марта 2008 г. Принята к печати 9 апреля 2008 г.)

Исследованы каталитические свойства композитных слоев аморфный углерод-платина, полученных методом магнетронного сораспыления. Аттестация слоев осуществлялась с помощью электронно-микроскопических исследований, инфракрасной спектроскопии, эллипсометрии, гравиметрии и спектрофотометрического химического анализа. Каталитическая активность полученных слоев исследована в воздушноводородном топливном элементе с помощью измерения нагрузочных и мощностных характеристик.

PACS: 81.16.Hc, 73.50.Bk, 73.61.Cw

1. Введение

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают композитные материалы на основе аморфного углерода и металлов, полученные методом магнетронного распыления [1–3]. Актуальность изучения этих композитов связана с их интересными физическими свойствами и возможными применениями в электронике, оптоэлектронике, магнитных устройствах, высокопрочных покрытиях, а также для каталитических слоев в топливных элементах.

Композит состоит из нанокластеров металла, находящихся в матрице аморфного углерода, которая препятствует агломерации включенных частиц металла. Композит с платиной представляет особый интерес, поскольку платина является известным катализатором многих химических реакций [3]. Ряд достоинств, которыми обладает метод магнетронного получения композитных слоев (в частности, α -C-Pt), может быть использован при производстве высокоэффективных катализаторов для топливных элементов (ТЭ) [4–6]. Перечислим основные из них.

— Развитая поверхность катализатора с наноразмерными монодисперсными частицами катализатора. Наноразмерные частицы имеют большое отношение поверхность/объем и, следовательно, высокую эффективность использования катализатора.

— Щадящее воздействие на подложку. Разогрев подложки в процессе распыления минимален и ее температура не превышает 50°С. Это важно для создания каталитических слоев на термически чувствительных поверхностях, когда требуется минимальное разрушение поверхностного слоя, например на протонпроводящих мембранах.

 Чистота метода. В отличие от химического платинирования тут нет продуктов химической реакции, требующих последующей отмывки.

 Возможность получать тонкие слои (десятки нм).
Небольшая толщина каталитических слоев снижает их диффузионное сопротивление. — Метод позволяет получать многокомпонентные композитные слои, состоящие из заданного множества компонентов. Управление осуществляется с помощью изменения состава распыляемой мишени и подбора оптимального режима распыления.

 Высокая пористость слоев. Получаемые слои имеют ют большую пористость, что обеспечивает доступ реагентов к поверхности катализатора.

— Высокая равномерность состава, структуры, толщины и других свойств слоев по площади. Обеспечивается, например, использованием планетарного механизма вращения подложки. Этот фактор важен для получения больших однородных каталитических слоев с воспроизводимыми свойствами.

— Высокий коэффициент использования компонентов (Pt). Обеспечен благодаря возможности собирать на подложках практически всю распыляемую платину.

— Метод может быть легко переведен на промышленные масштабы простым увеличением объема производства (масштабированием). При этом за счет высокого коэффициента использования материалов, высокой производительности, легкой управляемости ожидается низкая себестоимость продукта.

При разработке нового каталитического материала необходимым является определение его химического, фазового состава и структурных характеристик. Цель работы заключалась в исследовании физико-химических, структурных свойств слоев α -C-Pt, установлении взаимосвязи свойств получаемых материалов с условиями напыления, а также в установлении зависимости эффективности работы исследуемых композитов в качестве катализатора воздушно-водородного ТЭ от состава и структуры.

2. Экспериментальная часть

2.1. Технология изготовления композитных слоев

В работе изучены слои, состоящие из чистого аморфного углерода α -С, и композиты α -С–Рt. В качестве под-

[¶] E-mail: aan.shuv@mail.ioffe.ru

№ п/п	Подложка	Назначение
1	Предметное стекло	Спектрофотометрический анализ для определения элементного состава, измерение электрического сопротивления
2	Полированные с двух сторон кремниевые пластины типа КДБ-20	Гравиметрический анализ для определения плотности и пористости, эллипсомет- рия, ИК-спектроскопия
3	Углеродная ткань типа Бусофит	Измерение электрокаталити- ческих свойств

ложек использованы предметные стекла, полированные пластины кристаллического кремния, углеродная ткань (см. таблицу).

Слои аморфного углерода α -С осаждались методом магнетронного распыления графитовой мишени на постоянном токе в атмосфере аргона. Приготовление слоев производилось на промышленной установке О1НИ-7-006 Оратория 5. Для введения платины в аморфный углерод, т.е. для получения композита α -С-Рt, производилось совместное распыление графита и платины. Изменение концентрации вводимой в углеродные пленки платины осуществлялось за счет изменения площади платиновой мишени. Осаждение пленок производилось при давлении аргона 10^{-2} мм рт.ст. и плотности ионного тока 0.1 А/см². Скорость роста слоев зависела от площади платиновой мишени и составляла 2-25 нм/мин.

Аттестацию слоев осуществляли по стандартным (электронно-микроскопические исследования, ИК-спектрометрия, эллипсометрия) и специально разработанным [7,8] методикам с использованием спектрофотометрического химического анализа и гравиметрии для определения перечисленных ниже параметров.

2.2. Структурные свойства

Морфология композитов α -С-Рt исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ); СЭМ-изображения были получены в растровом электронном микроскопе Cam Scan Series 4-88 DV 100 при ускоряющем напряжении 20 кВ с пространственным разрешением 10 нм. Размеры пор и площадь удельной поверхности композита измерялись прибором фирмы Micromeritics по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

2.3. Компонентный состав

Для определения компонентного состава слой напыляли на предметное стекло-свидетель площадью около 20 см². Далее измеряли оптическую плотность слоя

относительно чистого стекла на длине волны 350 нм. При этом получали суммарную оптическую плотность α-C + Pt. После этого растворяли слой известной площади и определяли содержание платины в растворе фотометрически по окраске желтого комплекса платины со SnCl₂ на длине волны 403 нм. Содержание α -С определяли по разности, вычитая из суммарной оптической плотности слоя на стекле оптическую плотность, соответствующую уже определенному содержанию платины. При этом опирались на заранее построенные градуировочные графики для слоев чистых компонентов на стекле. Другим вариантом определения компонентного состава для относительно более толстых пленок был гравиметрический метод, при котором после взвешивания нанесенной пленки ее растворяли и проводили фотометрическое определение содержания платины со SnCl₂ (см. выше). Содержание α-С определяли по разности после вычитания массы ранее определенной платины [7].

Для пленок аморфного углерода без платины *α*-С и для композитных пленок массу пленки определяли путем взвешивания подложки из кристаллического кремния до и после напыления.

Инфракрасные спектры для оценки состава слоев измерялись в области 400-4000 см⁻¹ с помощью фурьеспектрофотометра Shimadzu FTIR-8400S с разрешением 8 см⁻¹ и числом сканов 100.

2.4. Плотность и пористость

Для определения плотности слой наносили на полированную поверхность предварительно взвешенной кремниевой пластины-свидетеля диаметром 60 мм. После напыления пластину со слоем взвешивали еще раз. По разности двух взвешиваний вычисляли массу нанесенного слоя.

Толщину, показатель преломления $n_{\rm ef}$ и показатель поглощения $k_{\rm ef}$ композитных α -С-Рt-пленок на кремниевых подложках, а также их однородность по площади определяли с помощью многоугловой эллипсометрии [9,10]. Толщину слоя определяли в трех-пяти разных точках. При этом за толщину принимали среднее арифметическое отдельных измерений. Как правило, расхождение между толщинами в разных точках пластины не превышало 1%. По известным геометрическим параметрам и массе *m* слоя вычисляли его плотность *d*.

Пористость P вычисляли после определения компонентного состава, расчетной плотности d_{calc} и фактической d плотности слоя по формуле

$$P = \frac{d_{\text{calc}} - d}{d_{\text{calc}}} \times 100\%.$$
(1)

Расчетную плотность вычисляли исходя из процентного состава слоя по формуле

$$d_{\rm calc} = \frac{21.45 \cdot b(\rm Pt) + 2 \cdot b(\alpha - C)}{100},$$
 (2)

b(Pt) — массовая доля платины, выраженная в процентах, $b(\alpha$ -C) — массовая доля аморфного углерода, выраженная в процентах; 21.45 и 2 г · см⁻³ — плотности платины и аморфного углерода соответственно.

Сопротивление композитных пленок, напыленных на предметное стекло-свидетель, измерялось четырехзондовым методом на стандартной установке, а чистых α -С пленок — с помощью вольтметра-электрометра B7-30.

2.5. Каталитические свойства

Каталитическую активность полученных слоев оценивали в воздушно-водородном топливном элементе [11]. В собранном элементе каталитический слой *α*-C-Pt, нанесенный на электрод из углеродной ткани, помещался со стороны анода (на стороне водорода), а катодом служил стандартный вспомогательный электрод на основе катализатора Е-ТЕК (платинированная сажа) на стороне кислорода. Снимались нагрузочные и мощностные характеристики ТЭ на компьютеризованной измерительной установке, основными элементами которой являются электролизер — генератор водорода ГВЧ-12 — и потенциостат Elypor-3 (производство фирмы ET&TE Etch and Technology, Германия), сопряженный с компьютером через модуль преобразования сигналов USB-1208FS. Каталитическая активность платины оценивалась через максимальную мощность, развиваемую ТЭ, отнесенную к массе платины в каталитическом слое. При этом максимальная мощность ячейки лимитировалась изучаемым слоем (анодом).

3. Экспериментальные результаты

3.1. Технологические параметры

При известных площадях графитовой и платиновой мишени, времени распыления, площади подложки и масс нанесенных *α*-С и Pt вычисляли скорость нанесения. На рис. 1 показана зависимость количества напыленных компонентов от времени магнетронного распыления графита и платины. Из рисунка видно, что в исследованном интервале скорость напыления постоянны во времени, при этом скорость напыления платины существенно выше. Следствием постоянства скоростей напыления является возможность получения слоев с заданным количеством Pt путем регулирования площади платиновой мишени и времени распыления.

3.2. Структурные и физико-химические свойства

В гетерогенном катализе, как известно, определяющими факторами являются удельная площадь поверхности катализатора, его каталитическая активность и структура пор, которая, в свою очередь, определяет диффузию реагентов к поверхности катализатора и обратную диффузию продуктов реакции. В соответствии с этим авторами была изучена морфология композитов a-C-Pt, а также некоторые закономерности формирования пористых слоев. Выявлена связь химического состава композита с его пористостью.



Рис. 1. Зависимость количества компонента, напыленного на один см² подложки с одного см² мишени: 1 - C, 2 - Pt.



Рис. 2. СЭМ-изображение поперечного скола пленки α -C-Pt толщиной ~ 100 нм. $I - \alpha$ -C-Pt, 2 -Si.

Как видно из рис. 2, композиты α -С-Рt представляют собой пористые слои, имеющие столбчатую структуру. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения позволяет определять размеры нанокластеров платины в композитах α -С-Рt. В исследованных слоях размеры нанокластеров Pt составляли 1.8–3.8 нм [12,13]. Размеры пор в слоях α -С-Рt с поверхностной концентрацией Pt, равной 400 мкг/см², составляли 3.5 нм, при этом удельная площадь поверхности пор равнялась 124 м²/г.

Вычисленные из измерения на эллипсометре эффективные значения $n_{\rm ef}$ для пленок с различными d для образцов без Pt оказались равными 1.55–1.8 (погрешность определения $\delta n_{\rm ef} = 0.002$), а значения $k_{\rm ef}$ для тех же образцов — в диапазоне от 0.01 до 0.2. Для образцов, содержащих Pt, $n_{\rm ef}$ изменялось от 1.685 до 2.37, а $k_{\rm ef}$ от 0.08 до 0.75, причем $n_{\rm ef}$ и $k_{\rm ef}$ резко возрастали с ростом содержания Pt при близком времени напыления. Для оценки однородности пленок проводились измерения в различных точках по поверхности образца. Разброс по толщине не превышал 1 нм, а по значению $n_{\rm ef}$ — 0.015.



Рис. 3. Зависимость плотности и пористости слоев на начальном этапе роста от толщины каталитического слоя α -C-Pt при отношении количества платины и углерода в слое (Pt: α -C) = 2.3.



Рис. 4. Зависимость пористости слоев α -C-Pt от отношения Pt: α -C в слое.

В ИК-спектрах поглощения присутствует, помимо полос поглощения на связях С—С и С=С, большое количество полос, соответствующих связям СН, СН₂ и СH₃ sp^2 - и sp^3 -гибридизации, что говорит о присутствии в напыленных пленках большого количества водорода. Наличие водорода связано с присутствием остаточных газов в результате газовыделения из открытых для ионной бомбардировки поверхностей распылительной камеры.

Слои α -С без платины являются практически изолирующими ($\rho > 10^8$ Ом · см), что коррелирует с литературными данными. Введение металла уменьшает сопротивление на несколько порядков, вплоть до 10^{-1} Ом · см.

Плотность пленок *α*-C-Pt в начале формирования слоя (при малых толщинах) имеет тенденцию к росту с насыщением. При проведении напыления с постоянной площадью платиновой и графитовой мишеней происходит увеличение плотности получаемых композитов по мере увеличения их толщины. Учитывая постоянные

скорости напыления, можно сделать вывод об увеличении плотности не за счет состава, а за счет структуры, т.е. о формировании более плотных структур композита по мере увеличения толщины (рис. 3). Вероятно, на начальном этапе роста пленка имеет островковую структуру, которая при достаточных толщинах постепенно превращается в монолитную (островки сливаются). На рис. 3 также приведено изменение пористости слоев по мере их роста. Видно, что пористость по мере роста слоя падает, выходя на постоянное значение. Авторами установлено, что при изменении отношения Pt: α -C в слое происходят также структурные изменения, приводящие к изменению пористости. На рис. 4 показано изменение пористости слоев при изменении концентрации платины в них. Таким образом, установлено, что введение платины в слой аморфного углерода приводит к увеличению пористости — образуются более рыхлые структуры, однако при отношении содержания платины к содержанию углерода выше 0.55 структура слоя уплотняется и пористость начинает уменьшаться.

3.3. Каталитические свойства

Для изучения связи между составом, структурой композита α -C-Pt и его каталитическими свойствами в качестве носителя катализатора использовали углеродную ткань, так как она обладает высокими газопроницаемостью и электропроводимостью и дает возможность сравнения каталитических свойств различных слоев в идентичных условиях. Кроме того, это — обычно используемый в топливных элементах материал.

На рис. 5 показана зависимость каталитической активности платины от пористости каталитического слоя. Точки на графике соответствуют узкому интервалу толщин начального этапа роста слоев. Как видно из графика, уменьшение пористости сильно снижает электрокаталитическую активность платины. Очевидно, это



Рис. 5. Зависимость каталитической активности платины на аноде от пористости слоя α -C-Pt. Отношение количеств платины и углерода в слоях: Pt: α -C \approx 2.3. Числа около кривой показывают толщины пленок в нм.



Рис. 6. Зависимость каталитической активности платины от толщины слоя α -C-Pt на углеродной ткани. Толщину слоя регулировали временем распыления; отношение количества (Pt: α -C): 1 - 0.9, 2 - 2.3.



Рис. 7. Зависимость удельной мощности топливного элемента от толщины слоя. Отношение количества $Pt: \alpha$ -C в слое: 1 - 0.9, 2 - 2.3.

связано с возрастанием внутреннего диффузионного сопротивления слоя, что согласуется с данными рис. 3 и 4, из которых следует, что формирование структур с высокой пористостью происходит на начальных этапах роста, а также при отношении содержания платины к содержанию углерода меньше 0.55.

На рис. 6 приведены данные по зависимости каталитической активности платины от толщины слоя. Как видно из рисунка, кривая (для отношения количества платины к количеству углерода 2.3) имеет участок быстрого падения для толщин до ~ 150 нм и далее практически выходит на насыщение — участок с небольшим падением. Как следует из вышесказанного (рис. 3), для этого состава слоя именно на участке до 150 нм происходит падение пористости, т.е. прослеживается корреляция между пористостью слоя и каталитической активностью платины в нем, поскольку увеличение толщины производилось за счет времени напыления при постоянном химическом составе. Уменьшение электрокаталитической активности платины в менее пористых слоях композита можно объяснить увеличивающимся диффузионным сопротивлением слоя. При этом интересно, что при увеличении толщины слоя вплоть до 600 нм наблюдается незначительное падение каталитической активности платины, которое можно объяснить еще и возрастающим протонным сопротивлением слоя при увеличении его толщины.

При работе катализатора в реальной топливной ячейке важным параметром является удельная мощность. При этом существуют два пути для увеличения удельной мощности — увеличение содержания платины в композите за счет увеличения отношения Pt: α-С и увеличение содержания платины за счет увеличения толщины слоя. Поскольку каталитическая активность платины чувствительна к пористости, которая, в свою очередь, уменьшается с ростом $Pt: \alpha$ -C, увеличение этого отношения не даст существенного прироста удельной мощности. Таким образом, наиболее эффективный прием увеличения удельной мощности заключается в увеличении толщины слоев с пористостью больше 60% (рис. 5). При этом важным фактором, способствующим увеличению удельной мощности в более толстых слоях, является придание им протонной проводимости. На рис. 7 проиллюстрирована зависимость удельной мощности от толщины слоя. Как видно из рисунка, удалось достичь удельной мощности на аноде в 90 мВт/см² при толщине слоя около 600 нм. Следует отметить, что магнетронные слои α -C-Pt толщиной более 1000 нм механически непрочны, поэтому эту толщину следует принять предельной для реальных каталитических систем.

4. Заключение

Разработана технология композитных слоев *α*-C-Pt на основе наноразмерной платины, диспергированной в матрице аморфного углерода. Проведены исследования слоев *α*-C-Pt и выявлены основные закономерности, связывающие химический состав и структурные характеристики с их каталитической активностью в воздушноводородной топливной ячейке.

Показано, что введение платины в матрицу аморфного углерода сильно увеличивает пористость структуры, однако дальнейшее увеличение содержания платины при Pt: *α*-C выше 0.55–1 приводит уже к относительному уплотнению слоя.

Показано, что эти слои проявляют высокую каталитическую активность в воздушно-водородных топливных ячейках. Получены значения каталитической активности платины в 3 мВт/мкг.

Каталитическая активность платины и удельная мощность, развиваемая слоем в топливной ячейке, сильно зависят от таких параметров, как пористость (плотность) и толщина. С увеличением пористости слоя в силу

Работа проведена при непосредственном участии и финансировании ООО «Национальная инновационная компания "Новые энергетические проекты"». Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научнотехнологического комплекса России на 2007-2012 годы" по лоту 1, шифр 2007-9-2.7-00-30 по теме: Разработка микротопливных элементов на основе пористого кремния и наноструктурированных материалов с использованием оригинальных отечественных нанотехнологий и промышленных технологий микроэлектроники. Авторы благодарят также за финансовую поддержку грант в программе фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН "Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах", грант 2.15 подпрограммы № 2 программы Президиума РАН П-03 "Квантовая макрофизика", грант Президента РФ "Ведущие научные школы" НШ-5920.2006.2, грант Президента РФ НШ-2951.2008.2.

Авторы благодарны Ю.С. Вайнштейн за помощь в измерениях.

Список литературы

меньшую удельную мощность.

- [1] J. Yin. J. Electrochem. Soc., 152, A1341 (2005).
- [2] Z.P. Guo, E. Miln, J.Z. Wang, J. Chen, H.K. Liu. J. Electrochem. Soc., 152, A 2211 (2005).
- [3] Ю.В. Плесков, Ю.Е. Евстигнеева, А.М. Баранов. Электрохимия, 37 (6), 755 (2001).
- [4] 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. Письма ЖТФ, **33** (13), 9 (2007).
- [5] Д.Н. Горячев, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.А. Нечитайлов, Ю.А. Николаев, О.М. Сресели, Е.И. Теруков. Тез. докл. 3-й Росс. конф. "Физические проблемы водородной энергетики" (СПб., 2006) с. 80.
- [6] Д.Н. Горячев, О.С. Ельцина, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, Ю.А. Николаев, О.М. Сресели, Е.И. Теруков, А.А. Нечитайлов. Альтернативная энергетика и экология, 41 (2), 126 (2007).
- [7] Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов. Тез. докл. 3-й Росс. конф. "Физические проблемы водородной энергетики" (СПб., 2006) с. 112.
- [8] А.А. Нечитайлов, Е.В. Астрова. Альтернативная энергетика и экология, **41** (2), 66 (2007).
- [9] Р. Аззам, Н. Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет (М., Мир, 1981).
- Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 10

- [10] В.А. Толмачев. Опт. журн., 66, 20 (1999).
- [11] А.Г. Забродский, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, Е.В. Астрова, А.А. Нечитайлов, О.М. Сресели, Е.И. Теруков, М.Е. Компан. Альтернативная энергетика и экология, 46 (2), (2007).
- [12] Т.К. Звонарева, А.А. Ситникова, Г.С. Фролова, В.И. Иванов-Омский. ФТП, **42**, 331 (2008).
- [13] Е.В. Астрова, Ю.А. Жарова, Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, А.А. Ситникова, С.Г. Ястребов Тез. докл. 2-й Росс. конф. "Физические проблемы водородной энергетики" (СПб., 2005) с. 75.

Редактор Л.В. Беляков

Catalytic properties of composite amorphous carbon—platinum films in fuel cells

A.A. Nechitailov, T.K. Zvonareva, A.D. Remenyuk, V.A. Tolmachev, D.N. Goryachev, O.S. Yeltsina, L.V. Belyakov, O.M. Sreseli

loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Catalytic properties of composite amorphous carbon-platinum films produced by magnetron sputtering were studied. Characterization of layers was fulfilled by electron microscope investigation. Fourier transform infrared spectroscopy, ellipsometry, gravimetry, and spectrophotometric chemical analysis. Catalytic reactivity of obtained layers was studied in air-hydrogen fuel cell by measurement of load and power characteristic.