DOI: 10.17117/na.2015.11.04.189

<http://ucom.ru/doc/na.2015.11.04.189.pdf>

Поступила (Received): 28.11.2015

**Яштулов Н.А., Зенченко В.О., Лебедева М.В.,
Ланская И.И., Патрикеев Л.Н.
Формирование мембранно-электродных блоков
на основе пористого кремния с наночастицами
платиновых металлов**

**Yashtulov N.A., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V.,
Lanskaya I.I., Patrikeev L.N.
The formation of membrane-electrode assemblies based
on porous silicon with platinum metal nanoparticles**

Сформированы каталитически активные функциональные электродные нанокмозиты платины и палладия на пористом кремнии и углеродном носителе для источников энергии. Продемонстрированы повышенные удельные характеристики полученных материалов в реакциях окисления водорода и восстановления кислорода

Ключевые слова: нанокмозиты платины и палладия, пористый кремний, электронная микроскопия, циклическая вольтамперометрия, каталитическая активность

It was formed catalytically active functional nanocomposites electrode of platinum and palladium on porous silicon and carbon media for energy sources. It was demonstrated the increased specific characteristics of the obtained materials in hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions

Key words: platinum and palladium nanocomposites, porous silicon, electron microscopy, cyclic voltammetry, catalytic activity

Яштулов Николай Андреевич

Доктор химических наук, профессор
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
г. Москва, просп. Вернадского, 86

Yashtulov Nicolay Andreevich

Doctor of Chemical Sciences, Professor
Moscow state university of fine chemical technologies named M.V. Lomonosov
Moscow, Vernadskogo ave., 86

Зенченко Виталий Олегович

Аспирант
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
г. Москва, просп. Вернадского, 86

Zenchenko Vitaly Olegovich

Graduate
Moscow state university of fine chemical technologies named M.V. Lomonosov
Moscow, Vernadskogo ave., 86

Лебедева Марина Владимировна

Кандидат химических наук, ассистент
Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
г. Москва, просп. Вернадского, 86

Lebedeva Marina Vladimirovna

Candidate of Chemical Sciences, Assistant
Moscow state university of fine chemical technologies named M.V. Lomonosov
Moscow, Vernadskogo ave., 86

Ланская Ирина Игоревна

Кандидат технических наук, доцент
Национальный исследовательский университет
«МЭИ»
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Lanskaya Irina Igorevna

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
National research university «MPEI»
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

Патрикеев Лев Николаевич

Кандидат технических наук, профессор
Национальный исследовательский университет
«МЭИ»
г. Москва, ул. Красноказарменная, 14

Patrikeev Lev Nicolaevich

Candidate of Technical Sciences, Professor
National research university «MPEI»
Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
(проект № 15-03-05037-а)*

В настоящее время наиболее перспективными источниками энергии (ИЭ) для электронной аппаратуры являются микромощные водородно-воздушные кремниевые топливные элементы в сочетании с углеродными токопроводящими слоями (сажа, углеродные нанотрубки, графен) [1-5]. На основе каталитических композитов платиновых металлов с пористым кремнием (ПК) конструируются мембранно-электродные блоки нового поколения для электронной техники, совместимые с кремниевыми микрочипами [1, 2, 4]. Композиционные электродные материалы на основе Pd обладают устойчивостью к монооксиду углерода CO – типичному каталитическому яду для ИЭ – и применяются в качестве анодов, а платиновые электроды, обладающие повышенной каталитической активностью, обычно используются в качестве катодов при восстановлении кислорода.

Цель работы – разработка и оценка каталитической активности электродных нанокompозитов платина-пористый кремний и палладий-пористый кремний, полученных методом химического восстановления в микроэмульсиях с неионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ) – Тритон X-100.

Материалы и методы исследования

Исходные растворы наночастиц Pt и Pd были синтезированы в водно-органических растворах при смешении двух микроэмульсий с солями платиновых металлов и восстановителем – тетрагидроборатом натрия NaBH_4 . В качестве ПАВ был использован 0.2 М раствор Тритона® X-100 («Acros Organics», США). Мольное соотношение воды/ПАВ (ω) в растворах микроэмульсий составляло от 1.5 и 3. Для получения матриц ПК использовали анодное электрохимическое травление кремниевых пластин p- или n-типа марки КДБ-001 и КЭС-001. В результате толщина пористых слоев достигала около 1 мкм, диаметр каналов пор для p-типа составлял 5-20 нм, n-типа – 15-40 нм. Наночастицы наносили на ПК путем сорбции из мицеллярного раствора с наночастицами под воздействием ультразвуковой обработки.

Размеры, форму и распределение наночастиц исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) и высоко разрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ). Каталитическую активность и стабильность металлополимерных электродов оценивали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Каталитическую активность по данным ЦВА оценивали

на основании двух параметров: плотности тока (j) и электрокаталитически активной области (ESA).

Результаты и их обсуждения

По данным АСМ и ВРПЭМ синтезированные наночастицы платины и палладия имеют размеры от 2 до 14 нм, при этом они равномерно распределены на поверхности и в глубине пор. В таблицах 1 и 2 представлены данные ЦВА образцов композитов Pt и Pd с ПК, сформированных при степени солубилизации 1.5 и 3, которые показали максимальную плотность тока (j) и электрокаталитически активную область (ESA). Сопоставление приведенных в табл. 1 результатов позволяет сделать следующие выводы. Для нанокompозитов с повышенной активностью характерны: n-тип проводимости ПК, степень пористости (П) 64%, использование ультразвуковой обработки в растворах с $\omega = 1.5$ и минимальные размеры наночастиц Pd (4-5 нм). Видно, что по активности синтезированные образцы Pd/ПК сопоставимы с данными по оценке каталитической активности стандартных коммерческих катализаторов E-ТЕК (Pd/C), нанесенных на сажу марки ХС-72 (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики нанокompозитов ПК-Pd по данным ЦВА

№	Тип ПК	П, %	ω	m_s , мг/см ²	ESA, м ² /г	j , А/м ²	d, нм
1	n	64	1.5	0.10	104	61	4.0
2	n	64	3	0.10	70	52	7.2
3	n	42	1.5	0.11	42	31	11.9
4	n	42	3	0.11	38	30	12.4
5	p	64	1.5	0.10	98	58	5.1
6	p	64	3	0.10	63	48	7.7
7*	Pd/C коммер. (ХС-72)			0.10	153	75	3.2

Нанокompозиты Pt (таблица 2) проявляют более высокую каталитическую активность, чем нанокompозиты Pd. Причем, как для нанокompозитов Pt, так и для Pd наблюдается большая каталитическая активность на образцах n-типа ПК, чем на образцах p-типа ПК. Минимальную каталитическую активность показали нанокompозиты Pt и Pd, полученные в растворах микроэмульсий с максимальным вкладом наночастиц больших размеров при $\omega = 3$.

Таблица 2. Характеристики нанокompозитов ПК-Pt по данным ЦВА

№	Тип ПК	П, %	ω	m_s , мг/см ²	ESA, м ² /г	j , А/м ²	d, нм
1	n	64	1.5	0.085	144	98	1.9
2	n	64	3	0.085	115	95	2.6
3	n	42	1.5	0.09	61	51	4.5
4	n	42	3	0.09	49	49	5.6
5	p	64	1.5	0.085	129	90	2.2
6	p	64	3	0.085	87	83	3.4
7*	Pt/C коммер. (ХС-72)			0.08	206	104	1.4

Было установлено [1, 3, 5], что возрастание степени пористости как для *n*-, так и для *p*-типа ПК вызывает увеличение доли пор и площади внутренней поверхности в глубине пор. Поэтому возрастание пористости должно приводить к увеличению числа наночастиц, сорбированных на ПК. Однако, в качестве конструкционного материала для мембранно-электродных блоков микромощных источников тока пористый кремний со степенью пористости *P* более 70% не может быть использован из-за высокой хрупкости образующейся поверхностной высокопористой пленки и отслаивания каталитического слоя с наночастицами в процессе эксплуатации. Формирование электродов на основе ПК со степенью пористости 60-65% обеспечивает как конструкционную стойкость, так и высокое содержание наночастиц металлов.

Заключение

Предложен новый метод синтеза и установлены оптимальные условия формирования каталитически активных Pt- и Pd-содержащих нанокompозитов на основе пористого кремния для реакций окисления водорода и восстановления кислорода. Установлено, что комбинация наночастиц платины и палладия на пористом кремнии *n*-типа может быть выбрана в качестве анодного материала, а платина на пористом кремнии *p*-типа – в качестве катодного материала мембранно-электродных блоков микромощных источников тока.

Список используемых источников:

1. Pichonat T., Gauthier-Manuel B. Realization of porous silicon based miniature fuel cells // J. Power Sources. 2006. Vol. 154(1). P. 198-201.
2. Inagaki M., Kang F., Toyoda M., Konno H. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon. Elsevier, 2014. 431 p.
3. Яштулов Н.А., Патрикеев Л.Н., Зенченко В.О., Смирнов С.Е., Лебедева М.В., Флид В.Р. Формирование и каталитические свойства материалов на основе пористого кремния с наночастицами платины // Российские нанотехнологии. 2015. № 11-12(10). С. 64-69.
4. Yacou C., Ayral A., Giroir-Fendler A., Fontaine M.L., Julbe A. Hierarchical porous silica membranes with dispersed Pt nanoparticles // Microporous and Mesoporous Materials. 2009. Vol. 126(3). P. 222-227.
5. Яштулов Н.А., Флид В.Р. Особенности окисления муравьиной кислоты в присутствии нанокompозитов пористого кремния с палладием // Изв. РАН. Сер. хим. 2013. № 6(62). С. 1332-1337.

© 2015, Яштулов Н.А., Зенченко В.О., Лебедева М.В., Ланская И.И., Патрикеев Л.Н.
Формирование мембранно-электродных блоков на основе пористого кремния с наночастицами платиновых металлов

© 2015, Yashtulov N.A., Zenchenko V.O., Lebedeva M.V., Lanskaya I.I., Patrikeev L.N.
The formation of membrane-electrode assemblies based on porous silicon with platinum metal nanoparticles