

ПЛАТИНИРОВАННЫЙ ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ МИНИАТЮРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К. И.Холостов, А. А.Клышко

*Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, kholostov@gmail.com*

В данной работе проведено формирование и исследование платиновых катализаторов для применения в миниатюрных топливных элементах. Катализаторы получали методом электрохимического осаждения платины на подложки монокристаллического кремния, макро- и мезопористого кремния. Исследование каталитической активности происходило методом циклической вольтамперометрии. Структура платинового катализатора была изучена методом сканирующей электронной микроскопии.

ВВЕДЕНИЕ

Использование платины в качестве катализатора представляет собой значительный интерес для электрохимических сенсоров, микрореакторов, топливных элементов [1]. Известно, что каталитическая активность платины в значительной степени определяется морфологией используемого платинового покрытия. Технология формирования платинового катализатора с заданными структурными параметрами имеет исключительное значение для получения газопроницаемых покрытий с высокой удельной площадью поверхности. В миниатюрных топливных элементах целесообразно применение платиновых покрытий с достаточно высоким коэффициентом шероховатости, что, с одной стороны, позволит уменьшить количество используемой платины, и с другой, положительно скажется на производительности топливного элемента. В настоящее время известны такие методы повышения эффективной площади платинового покрытия, как нанесение частиц платины на углеродные нанотрубки [2], формирование платиновых наноснуров или нанотрубок посредством осаждения платины в пористые материалы [3] или самосборки [4]. Кроме того, разработаны методики создания трехмерных пористых платиновых структур [5].

В настоящей работе формирование платинового катализатора производилось методом электрохимического осаждения платины на поверхность пористого кремния. При этом, ожидалось получение пористого платинового покрытия, демонстрирующего высокую каталитическую активность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Платинирование подложек происходило методом электрохимического осаждения платины из водного раствора диаминонитрита платины [6]. В качестве подложек были использованы образцы макро- и мезопористого кремния, а также пластины монокристаллического кремния. Осаждение производилось при плотности катодного тока $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ при комнатной температуре, время осаждения подбиралось таким образом, чтобы сформированное платиновое покрытие имело хорошую электрическую проводимость.

Формирование пористого кремния производилось методом анодного травления пластин монокристаллического кремния в растворе фтористоводородной кислоты. Для формирования макро- и мезопористого кремния в качестве исходного материала

использовались пластины монокристаллического кремния марки КДБ-12 (100) и КЭС-0,01 (100), соответственно. Формирование макропористого кремния происходило в 8 % растворе фтористоводородной кислоты в диметилсульфоксиде, мезопористого – в 12 % водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. Плотности анодного тока составляли $8 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ при формировании макропористого кремния и $60 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ при формировании мезопористого кремния. Толщины слоев пористого кремния в обоих случаях составляли 5 мкм, пористость – 44 и 55 %, соответственно.

Исследование каталитической активности платиновых покрытий производилось посредством циклической вольтамперометрии в диапазоне значений потенциалов – $0,3 \div 1,2 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода в 0,5 М растворе серной кислоты. Скорость развертки потенциала составляла $500 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Характеризация полученных

покрытий осуществлялась посредством определения коэффициентов шероховатости методом адсорбции водорода из раствора [7].

Исследование микроструктуры платиновых покрытий осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi-S4800 с разрешающей способностью 1 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены вольтамперограммы, полученные для платиновых покрытий, сформированных на монокристаллическом кремнии, макро- и мезопористом кремнии.

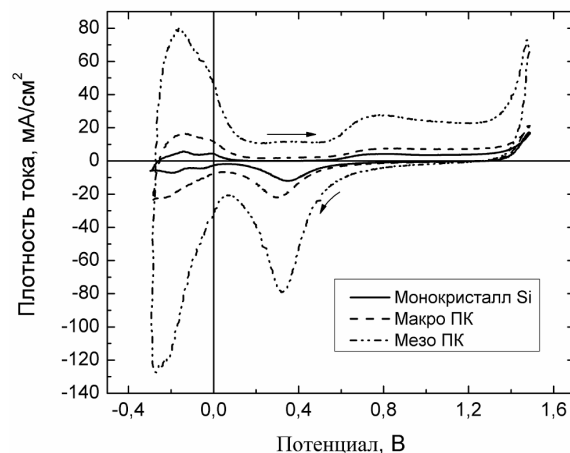


Рис. 1. Вольтамперограммы платиновых покрытий, полученных на различных подложках

Из рисунка 1 видно, что площади пиков, которые относятся к посадке (катодная область) и окислению (анодная область) адсорбированного водорода, наблюдаемые при напряжениях около $-0,15 \text{ В}$ относительно хлорсеребряного электрода, возрастают при переходе от платинового покрытия, сформированного на монокристаллическом кремнии, к покрытию, сформированному на макро-, а затем и на мезопористом кремнии. При этом пики наиболее выражены на вольтамперограмме, полученной для платинового покрытия на мезопористом кремнии. Это означает, что данному покрытию характерна наиболее высокая эффективная площадь поверхности и, соответственно, коэффициент шероховатости, что обуславливает более эффективное прохождение электрохимических реакций на его поверхности. Рассчитанные коэффициенты шероховатости для покрытий, полученных на монокристаллическом, макро- и мезопористом кремнии соответственно составили 11,05, 33,73 и 192,34 о. е.

На рисунке 2 представлена микрофотография платинового покрытия, демонстрирующего лучшую каталитическую активность (см. рис. 1), полученного на мезопористом кремнии. Из рисунка видно, что платиновое покрытие представляет собой пористую пленку, состоящую из зерен платины округлой формы различного размера. Средний диаметр зерен составляет около 150 нм. Это соответственно означает, что данное платиновое покрытие подходит для использования в качестве катализатора миниатюрного топливного элемента, поскольку будет являться прозрачным для реагентов.

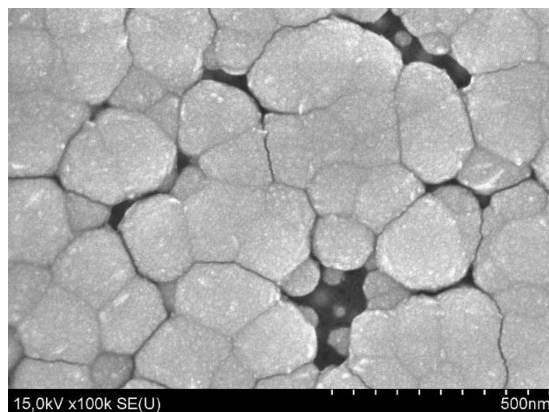


Рис. 2. Микрофотография платинового покрытия на мезопористом кремнии

ВЫВОДЫ

Показано, что методом электрохимического осаждения из диаминонитритного электролита на подложках монокристаллического кремния, а также макро- и мезопористого кремния могут быть сформированы электропроводящие платиновые покрытия. Установлено, что получаемые платиновые покрытия наследуют свойства исходных подложек. Более развитая поверхность подложки приводит к увеличенной эффективной поверхности формируемого платинового покрытия. Максимальной каталитической активностью обладали покрытия, полученные при использовании в качестве подложки мезопористого кремния. Коэффициент шероховатости покрытия на данном типе подложки равен около 192 о. е., что в 6 раз превосходит значение для платинового покрытия, полученного на макропористом кремнии, и в 17 раз – для платинового покрытия, полученного на монокристаллическом кремнии. Изменение пористости исходной подложки может существенно изменить коэффициент шероховатости. Кроме того, методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что платиновое покрытие на мезопористом кремнии является не сплошным, а представляет собой пористую пленку, состоящую из зерен со средним диаметром около 150 нм, и, следовательно, может быть успешно использовано в качестве газопроницаемого каталитического слоя на электродах из пористого кремния для миниатюрного топливного элемента.

Исследования выполнялись в рамках задания 1.22 ГКПНИ «Электроника» Республики Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chen, C.* Fabrication of macroporous platinum using minidisperse silica nanoparticle template and its application in methanol catalytic oxidation / C. Chen [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2009. V. 532. P. 14.
2. *Alexeyeva, N.* Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions / N. Alexeyeva [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 794.

3. *Sakamoto, S.* Synthesis of platinum nanowires in organic–inorganic mesoporous silica templates by photoreduction: formation mechanism and isolation / Y. Sakamoto [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. P. 853.
4. *Kijima, T.* Noble-metal nanotubes (Pt, Pd, Ag) from lyotropic mixed-surfactant liquid-crystal templates / T. Kijima [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. V. 43. P. 228.
5. *Shin, H. C.* Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries / H. C. Shin, M. L. Liu // *Advanced Functional Materials*. 2005. V. 15. P. 582.
6. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985.
7. *Trasatti, S.* Real surface area measurements in electrochemistry / S. Trasatti, O. A. Petrii // *Journal of electroanalytical chemistry*. 1992. V. 327. P. 353.