

ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

Н.А. Яштулов, доцент,

кафедра Физической химии им. Я. К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

e-mail: YashtulovNA@rambler.ru

Методом радиационно-химического восстановления в растворах обратных мицелл синтезированы наночастицы Pt и Pd на пористом кремнии. Установлено, что полученные наночастицы Pt и Pd на пористом кремнии являются электронодефицитными.

The platinum and palladium nanoparticles on the porous silicon were synthesized by radiation – chemical reduction in the solution of reversed micelles. The Pt and Pd nanoclusters obtained are electron deficient.

Ключевые слова: наночастицы платины и палладия, пористый кремний, специфическая адсорбция, электронодефицитные композиты, АСМ, РФЭС, РФА.

Key words: platinum and palladium nanoparticles, porous silicon, specific adsorption, electron deficient clusters, AFM, XPS, XRD.

Введение

Уникальные свойства пористого кремния (ПК) позволяют конструировать микромощные химические источники тока (ХИТ) нового поколения для электронной аппаратуры, совместимые с кремниевыми микрочипами. Контролируемое формирование электрокатализаторов в виде наноразмерных частиц в структурирующей матрице ПК увеличивает их активность и ресурс работы, уменьшает расход, что особенно важно для металлов платиновой группы [1, 2].

Ранее нами была показана эффективность использования наночастиц Pt, Pd, Ag, нанесённых на ПК, в качестве электрокатализаторов в водородно-воздушных ХИТ [3, 4]. Установлена возможность формирования нанокompозита $\text{Pd}^{\delta+}/\text{Pd}$ на ПК и предложены механизмы электроокисления H_2 и НСООН и электровосстановления O_2 с участием наночастиц Pt и Ag [5, 6]. Размеры основных фракций наночастиц Pt составляли 2 – 10 нм [3, 6], Pd – 2 – 8 нм и 10 – 14 нм [5], Ag – 4.5 – 11 нм [6]. Дальнейшую разработку нанокатализаторов целесообразно продолжить в направлении выяснения особенностей морфологии каталитического слоя и механизмов реакций с участием наночастиц.

Активность электрокатализаторов определяется не только природой металлической фазы, но и спецификой взаимодействия с материалом-носителем. По этой причине наночастицы платины, нанесённые на пористый кремний, можно рассматривать как единый композит Pt/ПК. В теории и практике гетерогенного катализа неоднократно отмечали возрастание каталитической активности нанесённых металлов, вызванное именно появлением электронодефицитных наноструктур [7, 8]. Известно о значительном увеличении каталитической активности, вызванном аморфным состоянием наночастиц катализатора [7, 9]. Аморфное состояние препятствует агрегации наночастиц при формировании каталитически активных слоев. Методами просвечивающей электронной микроско-

пии и рентгенофазового анализа зафиксировано образование аморфных наночастиц Pt на ПК (размер 1.8 ± 0.2 нм) [9] и соединений Pt_xNi и Pt_xCo на саже (размер 2 – 3.6 нм) [10].

Цель настоящей работы – получение данных о структуре и зарядовом состоянии наночастиц Pt и Pd на пористом кремнии при формировании катализаторов радиационно-химическим методом из растворов обратных мицелл. Необходимый этап работы заключается в установлении влияния типа проводимости, степени пористости кремния и параметров прекурсора на величину поверхностного потенциала и характера адсорбции наночастиц металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Pt и Pd синтезировали методом радиационно-химического восстановления ионов Pt(IV) и Pd(II) в анаэробных условиях в растворах обратных мицелл (ОМ) с адсорбцией наночастиц на поверхности ПК по ранее описанной методике [3]. Для синтеза наночастиц Pt и Pd использовали растворы $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ квалификации «хч» (ОАО «Аурат»). Обратные мицеллы представляли собой микрокапли водного раствора – пулы, стабилизированные поверхностно-активным веществом (ПАВ) в изооктане. В качестве ПАВ применяли бис (2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) ($\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{SO}_7\text{Na}$, 99% «Sigma»). Приготовленные растворы герметизировали и подвергали γ – облучению ^{60}Co на установке «РХМ- γ -20» (Россия). Мольное соотношение вода : АОТ изменяли от 1.5 до 5, что соответствует коэффициенту сольюбилизации $\omega_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 1.5 \div 5$. Образцы ПК *n*-типа и *p*-типа проводимости имели степень пористости (Р) от 40% до 78%. Формирование нанокompозитов Pt с пористым кремнием (Pt/ПК) и Pd с пористым кремнием (Pd/ПК) осуществляли в двух режимах – *in-situ* и *ex-situ*. При *in-situ* режиме γ – облучение проводили в растворе ОМ в присутствии образцов ПК; при *ex-situ* режиме сначала проводили γ – облучение раст-

вора ОМ без ПК, а затем осуществляли адсорбцию наночастиц из раствора на ПК.

Поверхностный потенциал (U_s) образцов ПК измеряли с помощью атомно-силового микроскопа «NTegra Prima» (NT-MDT, Россия) по методу зонда Кельвина. Рентгеновские фотоэлектронные спектры адсорбированных на ПК наночастиц Pt и Pd регистрировали на спектрометре «PHI 5500 ESCA» (Perkin Elmer, США). Для возбуждения фотоэмиссии использовали $Al-K_{\alpha}$ – излучение. Исследования фазового состава проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре «D8 FOCUS» (Bruker AXS,

Германия). Использовали отфильтрованное $Cu-K_{\alpha}$ – излучение со временем набора импульсов 5 с и величиной шага 0.03 градуса.

Результаты и их обсуждение

Для оценки химического состава и зарядового состояния наноконкомпозитов ПК с Pt и Pd методом РФЭС исследованы образцы ПК n - и p -типа. Наноконкомпозиты получали в режимах *in-situ* и *ex-situ* из растворов ОМ при $\omega_0 = 5$ и $P = 40\%$ для n – ПК и $P = 51\%$ для p – ПК. Фрагменты спектров высокого разрешения Pt ($4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$) представлены на рисунке 1.

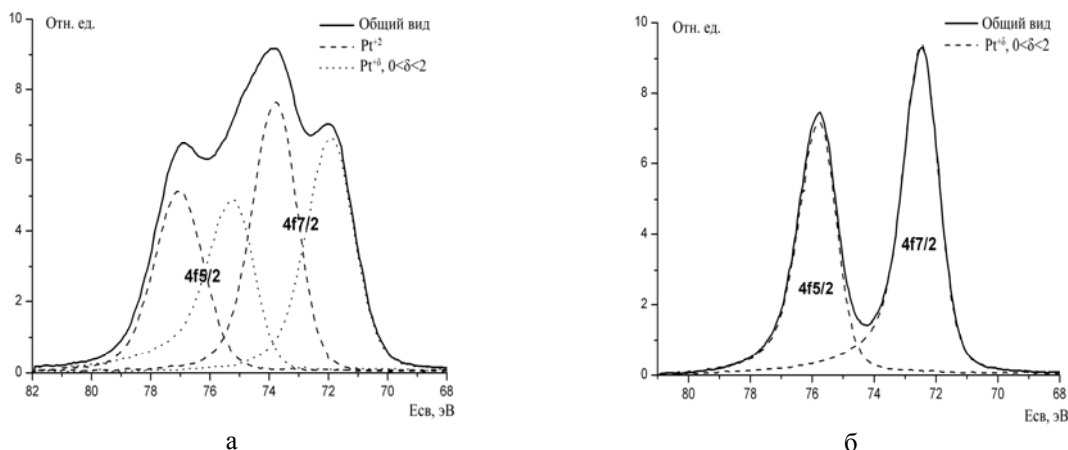


Рис. 1. Спектры РФЭС Pt 4f ($4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$) наноконкомпозита ПК n -типа (а) и p -типа (б) с Pt.

Спектры РФЭС Pt для n - и p -типа образцов ПК заметно отличаются по форме кривых. Спектр платины в образцах n -типа представлен двумя дублетами: положение линии $4f_{7/2}$ первого дублета составляет 71.9 ± 0.1 эВ, второго дублета – 73.8 ± 0.1 эВ. Спектр платины в образцах p -типа ПК представлен одним дублетом пиков $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$, обусловленных спин-орбитальным расщеплением 4f-уровня. Положение линий $4f_{7/2}$ составляет 72.5 ± 0.1 эВ. Согласно справочным данным [11], энергия связи $E_b(4f_{7/2})$ в чистой Pt и в ее соединениях с Si и O изменяется следующим образом: Pt – 71.2 эВ, Pt_2Si – 72.5 эВ, PtSi – 73.0 эВ, PtO – 73.8 – 74.2 эВ, PtO_2 –

74.6 – 75.0 эВ. Таким образом, можно заключить, что для наноконкомпозитов Pt на ПК p -типа все атомы Pt эквивалентны по зарядовым состояниям δ , отсутствуют химические связи Pt с кислородом, вероятны химические связи Pt с кремнием с образованием силицида состава Pt_2Si . Нелинейная аппроксимация спектров позволяет прийти к выводу, что атомы Pt в наночастицах, адсорбированных на ПК n -типа, различаются между собой зарядовым состоянием ($0 < \delta \leq +2$). Одни из них, вероятно, образуют связи Pt–O, а другие атомы связаны с кремнием в виде силицида состава Pt_2Si .

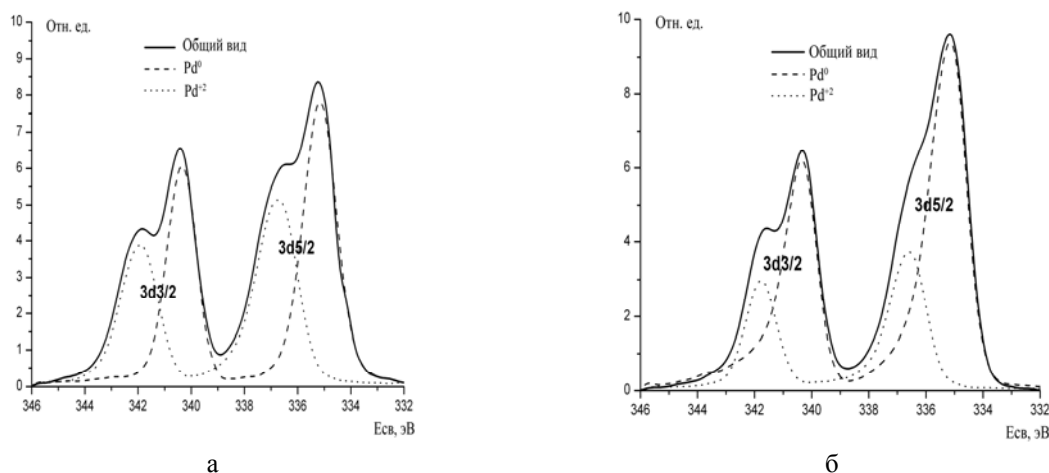


Рис. 2. Спектры РФЭС Pd 3d ($3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$) наноконкомпозита ПК n -типа (а) и p -типа (б) с Pd.

Фрагменты спектров высокого разрешения Pd ($3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$) представлены на рисунке 2. Спектры Pd($3d$) образцов Pd/ p – ПК и Pd/ n – ПК состоят из дублета пиков $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$, обусловленных спин-орбитальным расщеплением. Каждый из дублетов содержит две компоненты, соответствующие двум граничным зарядовым состояниям Pd: электронейтральному Pd⁰ и ионному Pd²⁺ [11].

По данным РФЭС, в наноккомпозитах Pd/ n – ПК доля ионного состояния несколько выше, чем у Pd/ p – ПК.

Спектры РФЭС для наноккомпозитов Pt и Pd на n – ПК, сформированных *in-situ* и *ex-situ*, отличаются мало. В то же время для спектров соответствующих образцов Pt и Pd на p – ПК, полученных в режимах *in-situ* и *ex-situ*, наблюдаются изменения, особенно в случае Pt/ p – ПК. Спектры наноккомпозитов Pt/ p – ПК и Pd/ p – ПК, полученных в режиме *in-situ* (при облучении ПК γ – излучением в растворах ОМ), приобретают вид спектров наноккомпозитов Pt/ n – ПК при формировании *ex-situ* (без γ – облучения ПК). Например, в спектрах образцов Pt/ p - ПК *in-situ* появляются дублеты $4f_{5/2}$ и $4f_{7/2}$, характерные для связей Pt–O (73.8 – 74.2 эВ для $4f_{7/2}$). Подобный результат может быть вызван попаданием на поверхность p – ПК гидратированных электронов, образующихся при радиолизе воды γ – излучением ⁶⁰Co. Генериро-

ванные радиолизом электроны нивелируют различие между наноккомпозитами на n – и p – типе ПК.

В таблице 1 представлены зависимости изменения поверхностного потенциала (ΔU_s) наноккомпозитов Pt на ПК n – и p – типа от степени пористости (P) и типа проводимости при $\omega_0 = 5$. Изменения потенциалов приведены относительно непористого кремния для n – и p – типа проводимости, соответственно: $U_s(n - \text{ПК}) = 0$ и $U_s(p - \text{ПК}) = 0$.

Измерения U_s методом контактной разности потенциалов с применением АСМ наиболее часто используют для определения знака заряда адсорбированных наночастиц [7, 8]. Модификация наночастицами Pt непористого, гладкого ($P=0\%$) кремния вызывает увеличение U_s и для n – типа (+0.26 В), и для p – типа (+0.55 В), что соответствует возрастанию электронного типа проводимости. Однако при адсорбции наночастиц Pt на ПК поверхностный потенциал уменьшается, что свидетельствует о положительном ($\delta+$) заряде адсорбированных наночастиц Pt. Аналогичный эффект был обнаружен ранее для электронодефицитных наноккомпозитов Pd на ПК n - и p - типа [5]. Изменение степени пористости P в случае наноккомпозитов Pt/ПК (табл.1) и Pd/ПК [5] слабо влияет на изменение U_s для ПК.

Таблица 1. Зависимость изменения поверхностного потенциала наноккомпозитов Pt на ПК от степени пористости (P) кремния и типа проводимости при $\omega_0 = 5$.

P (%)	Тип проводимости	ΔU_s (Pt/ПК), В
0	n	+0.26
40	n	-1.01
61	n	-0.99
78	n	-1.02
0	p	+0.55
51	p	-0.52
64	p	-0.49
76	p	-0.62

Приведенные в табл. 1 данные согласуются с данными РФЭС об образовании электронодефицитных наноккомпозитов платины (Pt ^{$\delta+$} /ПК) и палладия (Pd ^{$\delta+$} /ПК) на поверхности пористого кремния.

Дополнительная информация о фазовом составе наноккомпозитов Pt и Pd получена методом РФА. Рентгенограммы наноккомпозитов Pt и Pd на ПК, полученных *ex-situ*, представлены на рисунках 3 и 4. Обращает на себя внимание факт, что все рефлексы сильно уширены. Особенно большое уширение наблюдается для слабовыраженных сигналов оксидов PtO и PdO. На рентгенограммах фиксируются сигналы только от Pt и Pd и оксидов PtO и PdO. Однако сигналы силицида Pt₂Si, который, по данным РФЭС, должен доминировать (рис.1) на поверхности наноккомпозита Pt/ p – ПК и при-

сутствовать совместно с оксидом PtO в наноккомпозите Pt/ n – ПК, на рентгенограммах отсутствуют. Кроме того, не проявляются рефлексы от оксида PtO для наноккомпозита Pt/ p – ПК.

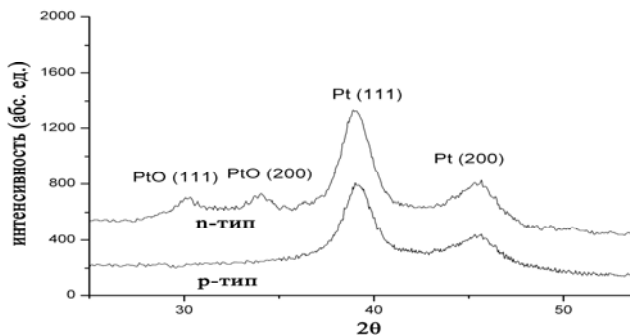


Рис. 3. Рентгенограмма композитов ПК с Pt.

На рентгенограммах наноконкомпозитов Pt/ПК (рис. 3), полученных под воздействием γ – излучения в режиме *in-situ* относительно наноконкомпозитов Pt/ПК *ex-situ*, заметно следующее отличие. Для наноконкомпозитов Pt/p – ПК *in-situ* проявляются уширенные рефлексы PtO подобно образцам Pt/n – ПК *ex-situ*. Наблюдаемый эффект согласуется с данными РФЭС о влиянии гидратированных электронов при γ – облучении. Рентгенограммы наноконкомпозитов Pd на ПК (рис. 4), полученных *in-situ*, практически не отличаются от рентгенограмм аналогичных наноконкомпозитов, полученных *ex-situ*, и для n – ПК, и для p – ПК.

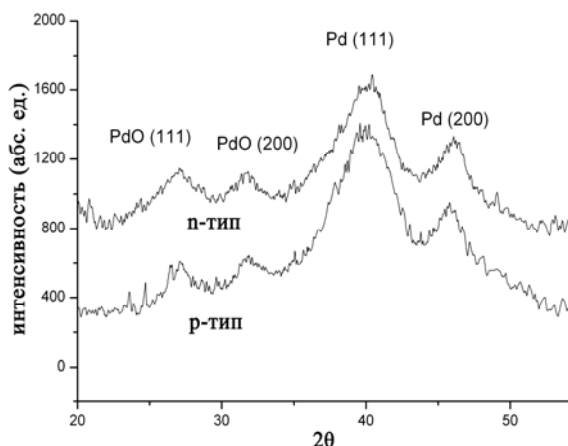


Рис. 4. Рентгенограмма композитов ПК с Pd

О сильном уширении рефлексов Pt и Pd ранее сообщалось для наночастиц с размерами

менее 4 нм [9, 10]. Средние размеры кристаллитов (области когерентного рассеяния) Pt и Pd (L) были оценены по уравнению Шеррера:

$$L=0.9\lambda/(\beta \cos\theta),$$

где λ – длина волны ($\lambda=0.15406$ нм), θ – угол положения рефлекса, β – ширина на полувысоте рефлекса.

Вычисленные размеры нанокристаллитов составляют: $L(\text{Pt/ПК})=3.9 - 4.2$ нм, $L(\text{Pd/ПК}) = 1.8 - 2.1$ нм. Сопоставление данных РФЭС, АСМ и РФА предполагает возможность формирования электронодефицитных наноконкомпозитов Pt-Pt^{δ+}/ПК и Pd-Pd^{δ+}/ПК, а также оксидов металлов PtO и PdO.

Выводы

Установлено наличие электронодефицитных наноконкомпозитов пористого кремния с платиной и палладием, полученных в результате специфической адсорбции наночастиц металлов из растворов обратных мицелл. Обнаружено влияние γ – излучения ⁶⁰Со на формирование наночастиц платины и палладия. Показано, что определяющим фактором при формировании наноконкомпозитов является природа металла и тип проводимости пористого кремния. Содержание и размеры наночастиц металлов на пористом кремнии можно варьировать за счет изменения степени пористости кремния, концентрации металла и степени сольubilизации.

Работа выполнена при содействии РФФИ (проект № 09-08-00547).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Manilov A. I., Alekseev S.A., Skrysheosky V.A., Litvinenko S.V., Kuznetsov G.V., Lysenko V.V. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behavior in meso-porous silicon // J. Alloys & Compounds. 2010. V. 492. P. 466-472
2. Fenf C., Chan P.C.H., Hsing D.-M. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrol. Nafion composite film for microfabricator fuel cell applications // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 89-93.
3. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Лабунов В.А., Ревина А.А. Пористый кремний как каталитическая наноматрица для микромощных источников тока // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 20-23.
4. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Танасюк Д.А., Ревина А.А. Синтез и контроль размеров наночастиц палладия в жидкой фазе и адсорбированном состоянии // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 2. С. 180-184.
5. Яштулов Н.А., Гаврин С.С., Ревина А.А., Флид В.Р. Формирование наноконкомпозитных катализаторов палладия на пористом кремнии для анодов топливных элементов // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1450-1455.
6. Яштулов Н.А., Ревина А.А., Флид В.Р. Механизм каталитического восстановления кислорода в присутствии наночастиц платины и серебра // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. № 8. С. 1456-1461.
7. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2005. 592 с.
8. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. 679 с.
9. Забродский А.Г., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Сресели О.М., Теруков Е.И., Компан М.Е. Микро- и нанотехнологии для портативных топливных элементов // Альтернат. энергетика и экология. 2007. Т. 46. № 2. С. 54-59.
10. Гутерман В.Е., Леонтьев И.Н., Кабиров Ю.В., Фокин Е.П., Ластовина Т.А., Беленов С.В., Пруцакова Н.А. Платиноуглеродные катализаторы для низкотемпературных топливных элементов // Тезисы докладов Междунар. симп. по водородной энергетике. – М.: Изд. дом МЭИ, 2009. С. 48-51.
11. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Ed. J. Chastain. – Perkin-Elmer Corp., 1992. 261 p.