

## 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](mailto:YashtulovNA@rambler.ru)

**М**етодом 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  $Pd^{\delta+}/Pd$  на ПК и предложены механизмы электроокисления  $H_2$  и  $HCOOH$  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  $1.8 \pm 0.2$  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  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$  и  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$  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) ( $C_{20}H_{37}SO_7Na$ , 99% «Sigma»). Приготовленные растворы герметизировали и подвергали  $\gamma$  – облучению  $^{60}Co$  на установке «РХМ- $\gamma$ -20» (Россия). Мольное соотношение вода : АОТ изменяли от 1.5 до 5, что соответствует коэффициенту сольюбилизации  $\omega_0 = [H_2O]/[АОТ] = 1.5 \div 5$ . Образцы ПК *n*-типа и *p*-типа проводимости имели степень пористости (P) 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  $\gamma$  – облучение проводили в растворе ОМ в присутствии образцов ПК; при *ex-situ* режиме сначала проводили  $\gamma$  – 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.

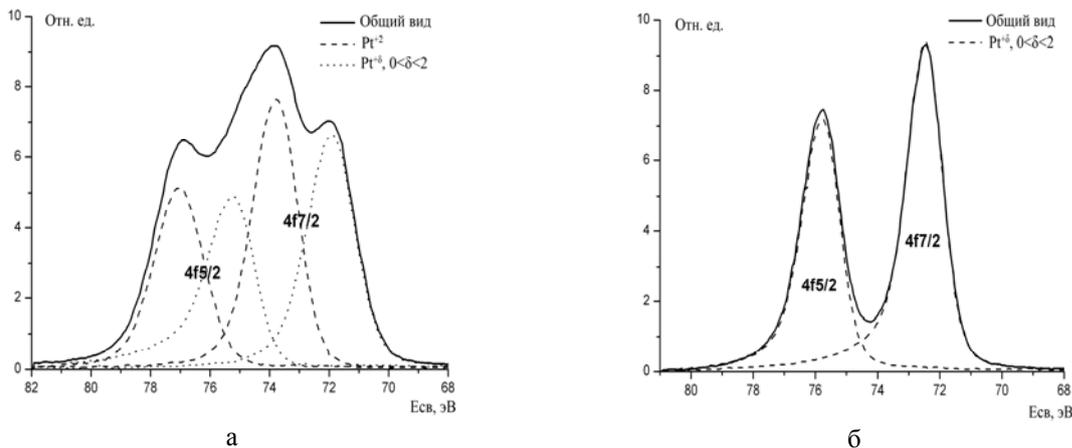


Рис. 1. Спектры РФЭС Pt 4f ( $4f_{5/2}$  и  $4f_{7/2}$ ) наноконкомпозита ПК  $n$ -типа (а) и  $p$ -типа (б) с Pt.

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  $71.9 \pm 0.1$  эВ, второго дублета –  $73.8 \pm 0.1$  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  $72.5 \pm 0.1$  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 $_2$ Si – 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 зарядовому состоянию  $\delta$ , отсутствуют химические связи Pt с кислородом, вероятны химические связи Pt с кремнием с образованием силицида состава Pt $_2$ Si. 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 $_2$ Si.

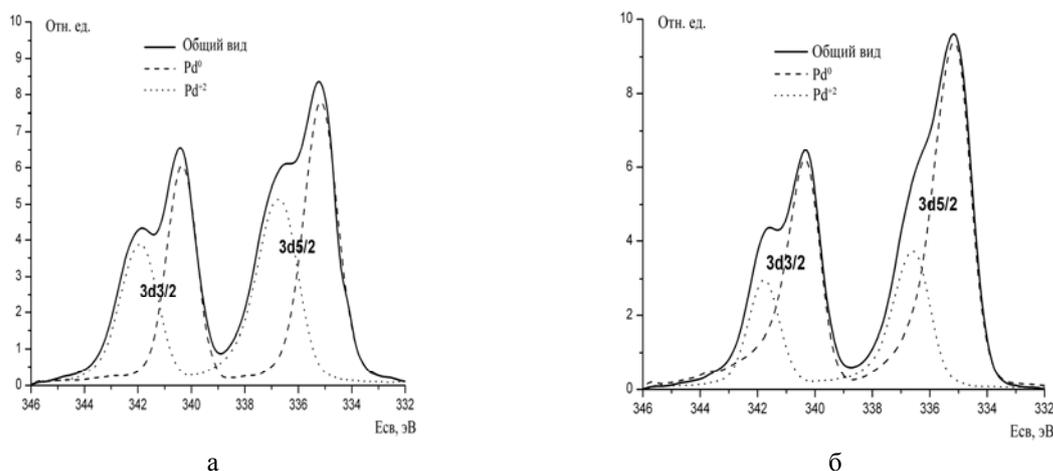


Рис. 2. Спектры РФЭС Pd 3d ( $3d_{3/2}$  и  $3d_{5/2}$ ) наноконкомпозита ПК  $n$ - типа (а) и  $p$ - типа (б) с Pd.

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 Pd<sup>0</sup> и ионному Pd<sup>2+</sup> [11].

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

Спектры РФЭС для нанокompозитов 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 нанокompозитов Pt/ $p$  – ПК и Pd/ $p$  – ПК, полученных в режиме *in-situ* (при облучении ПК  $\gamma$  – излучением в растворах ОМ), приобретают вид спектров нанокompозитов Pt/ $n$  – ПК при формировании *ex-situ* (без  $\gamma$  – 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 радиоллизе воды  $\gamma$  – излучением <sup>60</sup>Co. Генериро-

ванные радиоллизом электроны нивелируют различие между нанокompозитами на  $n$ - и  $p$  – типе ПК.

В таблице 1 представлены зависимости изменения поверхностного потенциала ( $\Delta U_s$ ) нанокompозитов 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 нанокompозитов Pd на ПК  $n$ - и  $p$  - типа [5]. Изменение степени пористости P в случае нанокompозитов Pt/ПК (табл.1) и Pd/ПК [5] слабо влияет на изменение  $U_s$  для ПК.

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

P (%)	Тип проводимости	$\Delta U_s$ (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 нанокompозитов платины (Pt <sup>$\delta+$</sup> /ПК) и палладия (Pd <sup>$\delta+$</sup> /ПК) на поверхности пористого кремния.

Дополнительная информация о фазовом составе нанокompозитов Pt и Pd получена методом РФА. Рентгенограммы нанокompозитов 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 Pt<sub>2</sub>Si, который, по данным РФЭС, должен доминировать (рис.1) на поверхности нанокompозита Pt/ $p$  – ПК и при-

существовать совместно с оксидом PtO в нанокompозите Pt/ $n$  – ПК, на рентгенограммах отсутствуют. Кроме того, не проявляются рефлексы от оксида PtO для нанокompозита Pt/ $p$  – ПК.

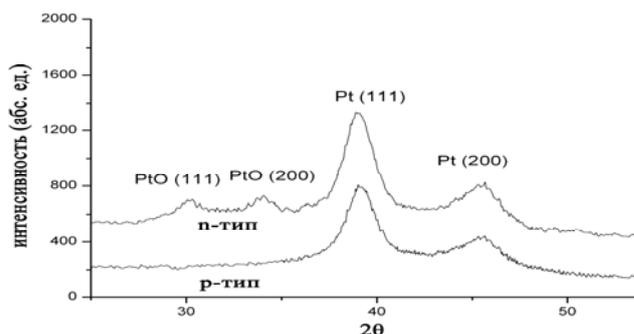


Рис. 3. Рентгенограмма композитов ПК с Pt.

На рентгенограммах наноконкомпозитов Pt/ПК (рис. 3), полученных под воздействием  $\gamma$  – 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  $\gamma$  – 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.

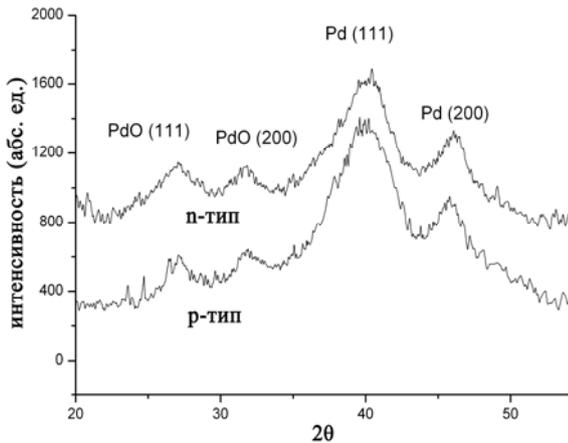


Рис. 4. Рентгенограмма композитов ПК с Pd

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  $\lambda$  – длина волны ( $\lambda=0.15406$  нм),  $\theta$  – угол положения рефлекса,  $\beta$  – 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<sup>δ+</sup>/ПК и Pd-Pd<sup>δ+</sup>/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  $\gamma$  – излучения <sup>60</sup>Со 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 microfabricater 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.