

# НАНОПОРИСТЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ МИКРОМОЩНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

**Успехи электрохимии и появление новых уникальных материалов и изделий (нанотрубки, наномембраны, нанопористые подложки) активизировали работы по поиску и созданию альтернативных высокоэффективных источников энергии. Их использование, по мнению специалистов, может стать основой изделий нового поколения, отвечающих потребностям рынка нано- и микросистемной техники. В частности, источники тока и сенсоры, совместимые с чипами микро- и нанoeлектронных схем, помогут решить проблему питания, существующую в технике конвергентных систем на кристалле, за счет использования пассивного объема чипа.**

Перспективы улучшения традиционных источников тока технически ограничены, хотя в связи с бурным развитием микроэлектроники, электронной и вычислительной техники масштабы их производства постоянно увеличиваются. В этой связи наблюдается стремительное возрастание спроса на химические источники тока с высокими техническими характеристиками [1,2]. Основные из них: экологическая чистота, высокие удельные энергетические характеристики, стабильное напряжение разряда, оптимальные массогабаритные показатели, относительно низкая стоимость.

Наиболее перспективными источниками тока для электронной аппаратуры являются микромощные, совместимые с кремниевыми микрочипами, картриджные водородно-воздушные и литиевые элементы питания [3-5]. По сравнению с другими источниками тока они имеют более высокое напряжение, широкий температурный интервал эксплуатации, длительный срок хранения, повышенные величина плотности тока, мощности, энергии, емкости. Принципиальные улучшения характеристик таких источников тока

предполагается осуществить с использованием новейших достижений нанотехнологии с применением углеродных нанотрубок (УНТ) и пористого кремния (PoSi).

С этой целью проводятся исследования контролируемого получения нанoeлектрокатализаторов.

УНТ формируются путем каталитического пиролиза (CVD-метод) жидких ( $C_8H_{10}$  – орто-ксилол) и газообразных ( $C_2H_2$  – ацетилен) углеводородов с использованием "летучих" ( $Fe(C_5H_5)_2$ ) и "локализованных" (Ni) катализаторов в условиях атмосферного или пониженного ( $10^5$ -10 Па) давления.

Рост УНТ в результате термического распада ферроцена  $Fe(C_5H_5)_2$  инициирован осаждаемыми на подложку из газовой фазы нанокластерами железа (Fe). Наблюдаются два основных механизма роста УНТ. В первом случае УНТ формируются наращиванием графеновой сетки на кластере катализатора, фиксированном на поверхности подложки. Во втором варианте кластер катализатора отделяется от подложки и перемещается вверх в головке растущей

УНТ. Механизмы роста, в свою очередь, определяются рядом макропараметров процесса. Важнейшую роль играет химическая природа и газофазный состав углеродосодержащих компонентов, а также температурные параметры газовой фазы и исходной подложки. Важна также химическая природа исходного катализатора и его активной фазы, которая определяет качественные параметры растущих структур.

Диаметр растущих УНТ задается преимущественно размером формируемых на подложке кластеров катализатора, а ряд параметров роста связан с характером взаимодействия кластеров катализатора с исходной подложкой.

Следует отметить, что хотя механизмы УНТ-синтеза активно исследуются, полного понимания взаимосвязи макропараметров синтеза и свойств получаемых УНТ пока не достигнуто.

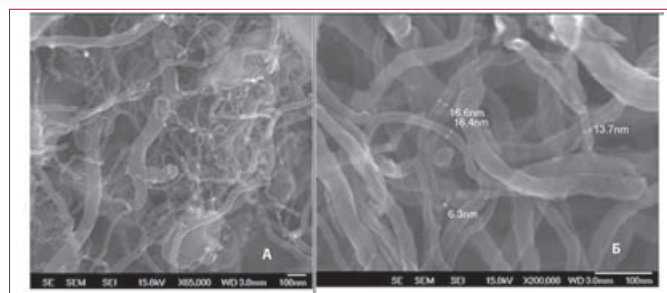
Авторами исследована возможность предпочтительного роста УНТ на чистом кремнии с подавлением роста на участках диоксида кремния, что позволяет непосредственно формировать гетеропереход УНТ/Si. Избирательность роста на топологии Si/SiO<sub>2</sub> варьируется изменением концентрации катализатора, скорости потока реагентов, температуры рабочей зоны реактора и связана с характером изменения энергии адгезии и/или скорости диффузии кластеров Fe по отношению к поверхностям Si и SiO<sub>2</sub>.

Существенными проблемами получения протяженных УНТ являются неидентичность протекания процессов по площади поверхности синтеза и необходимость локализации полученных УНТ вследствие высокой чувствительности их свойств даже к незначительным изменениям параметров процесса. В частности, в реакторе трубчатого типа диаметром 10 мм в области зоны стационарной температуры по центру и в пристеночной зоне трубы наблюдался эффект обратного типа селективности роста УНТ на топологии Si/SiO<sub>2</sub>, что можно связать с незначительной разностью распределения скоростей потока реагентов смеси Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>/C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>/Ag по объему реактора. Более того, по ходу потока с шагом в несколько миллиметров наблюдалось изменение структуры массива вплоть до изменения механизма роста УНТ. Это создает проблемы при масштабировании процесса при изготовлении элементов функциональных устройств.

Как свидетельствуют проведенные исследования, УНТ с высокой управляемостью архитектурой и селективностью роста синтезируются по CVD-технологии при атмосферном давлении в реакторе планарного типа методом дозированной инъекции аэрозоля жидких углеводородов с "летучим" катализатором.

На рис. 1 приведены микрофотографии углеродных нановолокон и многослойных УНТ, полученные с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Для получения матриц PoSi в эксперименте использовалось анодирование кремниевых пластин Si <100> и <111> р- или n-типа. В качестве электролита применялись 25 % спиртовой раствор 40 % HF. Плотность тока составляла 6 мА/см<sup>2</sup>. Затем образец про-



**Рис. 1.** Структура нановолокон (А) и углеродных нанотрубок (Б). РЭМ JSM-7401F.

мывался в спирте и подвергался сушке. Контроль степени пористости осуществлялся методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Совместно с ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН [6] для источников тока разработана оригинальная технология изготовления и стабилизации каталитически активных слоев на основе УНТ и PoSi как наноструктурирующих матриц. Именно применение УНТ и PoSi позволяет решить проблемы направленного формирования нанокластеров катализаторов с контролируемыми размерами и их стабилизации в нанопорах. К достоинствам УНТ и PoSi следует отнести также существенное снижение удельного расхода дорогостоящих катализаторов – платины и палладия (менее 0,1 мг/см<sup>2</sup>).

Формирование тонкослойных покрытий из нанокластеров на основе Pt, Pd и Ag проводилось методом радиационно-химического синтеза стабильных наночастиц металлов в обратномциеллярной системе изооктан-вода-бис-(2 этилгексил) сульфосукцинат натрия с последующим восстановлением ионов металлов в полярном ядре обратных мицелл растворов H<sub>2</sub>O – алифатический углеводород. Исходная стабилизированная высокоорганизованная жидкофазная среда во многом предопределяет характер последующего синтеза каталитических нанокластеров металлов на поверхности УНТ и PoSi (диаметр кластеров – 5-14 нм).

Для контроля режимов получения наноматериалов необходимо знать их основные характеристики, в первую очередь, среднюю величину наночастиц (НЧ) и характер их распределения по размерам, а также форму и особенности строения. При аттестации НЧ металлов необходимо также иметь информацию о содержании в них наиболее вредной примеси. Самым высоким качеством обладают НЧ металлов, полученные методом, обеспечивающим заданные размеры наночастиц и их узкое распределение. Учитывая размеры НЧ металлов, их исследования и аттестацию необходимо проводить методами с соответствующей разрешающей способностью, такими как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), рентгеноструктурный анализ (РСА).

Исследования геометрии наночастиц катализаторов (Pd, Pt, Ag) и анализ их адсорбции на наноструктурирующей подложке проводились в Наноцентре МЭИ на зондовом сканирующем микроскопе Ntegra Prima фирмы NT-MDT с использованием канти-



леверов NSG10. Методика заключалась в получении топологии адсорбированных на подложке наночастиц в полуконтактной моде и обработке полученных изображений. Определение геометрической формы частиц и получение статистического распределения их по размерам проводилось методом Grain Analysis (GA). GA является методом обработки сканов, имеющих зернистую или пористую структуру. С помощью GA производится латеральный (параллельно плоскости x-y) разрез топологии на заданной оператором высоте z. Характерные размеры уточнялись при определении формы частиц с помощью сечения в z-плоскости.

Форма частиц определялась с учетом характерной кривизны кончика зонда (10-15 нм).

Исходные образцы кремниевых пластин имели эпитаксиальный слой n-типа с шероховатостью на поле 10 мкм около 1 нм. Нанесение на них наночастиц проводилось путем адсорбции из мицеллярного раствора (0,15 М) бис-(2этилгексил) сульфосукцинат натрия (AOT) в изооктане. Осаждение и разрушение мицелл проводилось в течение двух часов обработкой n-гептаном и промывкой дистиллированной водой для удаления остатков растворителя. Мольное соотношение вода: AOT ( $\varpi = [H_2O]/[AOT]$ ) составляло  $\varpi = 1,5$ ,  $\varpi = 3,0$  и  $\varpi = 5,0$ .

### Результаты анализа при $\varpi = 1,5$

На рис. 2 и 3 показаны топология (на 10 мкм), соответствующая данному полю маска и гистограмма. Результаты GA показывают, что частицы распределяются преимущественно по четырем латеральным группам: менее 50 нм (75%); 70-80 нм (10%); 100-140 нм (8%), 200-300 нм (7%).

Корректировка по размерам с учетом характерной кривизны кончика зонда дает распределение: менее 50 нм (75%); 70-100 нм (10%); 120-160 нм (8%), 200-300 нм (7%).

Исследованные частицы в плоскости x-y имели форму двух видов:

1) неправильные многогранники, контуры которых можно аппроксимировать окружностями;

2) вытянутые цепочки, контуры которых можно аппроксимировать эллипсами, одна из осей которых в 3-4 раза больше другой (рис.4).

По высоте наночастицы с латеральными размерами до 160 нм имели значения 2-3 нм, а наиболее крупные (200-300 нм) – 3-5 нм.

### Результаты анализа при $\varpi = 3,0$

На рис. 5 показана топология (на 10 мкм), соответствующая данному полю маска и гистограмма. Результаты GA показывают, что частицы распределяются преимущественно по пяти латеральным группам: менее 50 нм (50 %); 50-80 нм (20 %); 90-110 нм (15 %); 140-170 нм (10 %); 200-350 нм (не более 5%).

Корректировка по размерам с учетом характерной кривизны кончика зонда дает распределение: менее 50 нм (50%); 50-80 нм (20%); 100-120 нм (15%); 140-170 нм (10%); 200-350 нм (не более 5%).

Частицы, исследованные в плоскости x-y, имели форму преимущественно окружностей, реже эллипсов, одна из осей которых

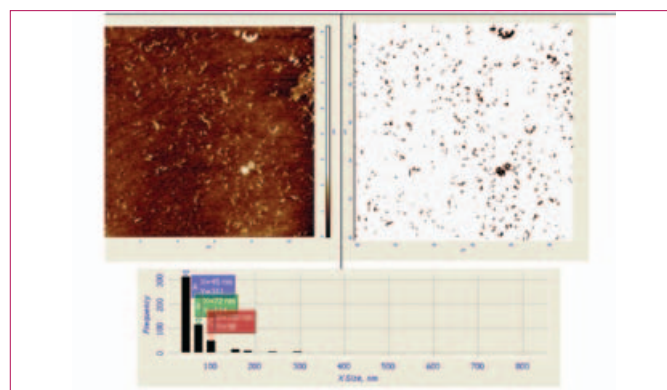


Рис.2. GA: Топология, маска и гистограмма распределения НЧ по x-размерам (500 частиц, сечение на уровне 2 нм)

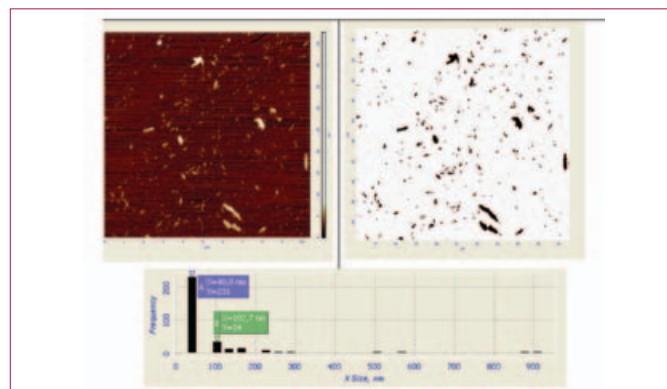


Рис.3. GA: Топология, маска и гистограмма распределения НЧ по x-размерам (306 частиц, сечение на уровне 5 нм)

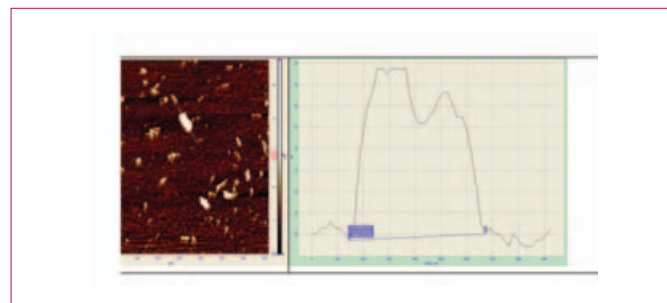


Рис.4. Сечения топологии наиболее крупных частиц (200-300 нм)

в 1,5-2 раза больше другой. По высоте кластеры с латеральными размерами до 170 нм имели значения 1,5-4 нм, а наиболее крупные (200-300 нм) – 7-8 нм.

### Результаты анализа при $\varpi = 5,0$

Более половины исследованных образцов имели не более 10-15 частиц на поверхности. Остальные области содержали разное количество частиц с размерами от 30 до 400 нм. Реже всего попадались области, где были обнаружены частицы, имеющие латеральные размеры менее 10 нм и высоту около 1,5-2 нм.

Результаты GA (рис.6) показывают, что частицы распределяются преимущественно по четырем латеральным группам: менее 50 нм (55%); 70-100 нм (27%); 130-170 нм (13%); 200-400 нм (не более 5%).

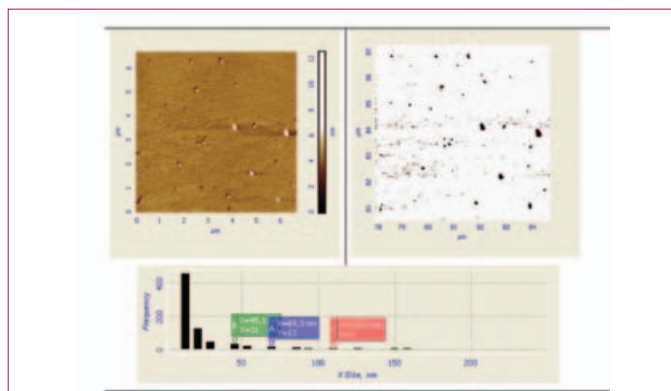


Рис.5. GA: Топология, маска и гистограмма распределения НЧ по x-размерам (80 частиц, сечение на уровне 5,5 нм)

Исследованные частицы в плоскости x-y имели форму преимущественно окружностей, реже эллипсов, одна из осей которых в 1,5-2 раза больше другой.

По высоте кластеры с латеральными размерами до 170 нм имели значения 2-4 нм, а наиболее крупные (200-400 нм) – 7-10 нм.

Распределение наночастиц палладия по размерам в зависимости от величины  $\omega$  представлены ниже.

Приведенные экспериментальные результаты указывают на следующие характерные особенности наночастиц Pd с  $\omega=1,5$ :

- повышенную адсорбционную способность;
- наличие наночастиц цепочечной формы для высокоразмерных фракций (более 100 нм);
- существенно большую долю низкоразмерных фракций (менее 50 нм).

Обнаруженные особенности могут быть интерпретированы в соответствии с механизмом формирования наночастиц в обратных мицеллах. Восстановленные атомы Pd объединяются в наночастицы и локализуются между функциональными группами АОТ, т.е. в самой мицеллярной оболочке. Следовательно, наночастицы Pd оказываются в органической фазе, где их дальнейшее укрупнение ограничено молекулами АОТ. Для систем с  $\omega=1,5$  размер водного пула существенно меньше, чем в системах с  $\omega=3,0$  и  $\omega=5,0$ . Таким образом, на подложку из растворов с  $\omega=1,5$  адсорбируются наночастицы меньшего размера, чем из растворов с меньшим содержанием АОТ.

Наночастицы меньших размеров обладают повышенной физической и химической активностью, обусловленной избыточной

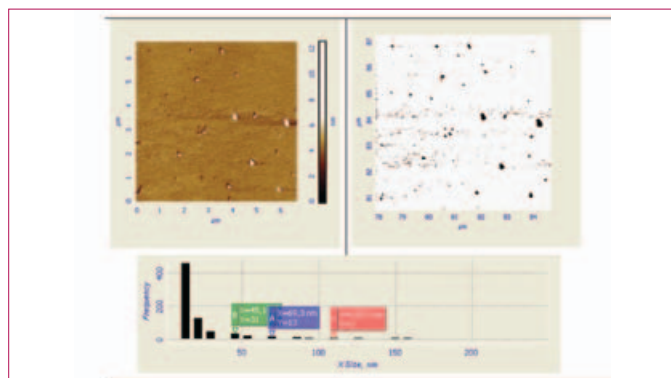


Рис.6. GA: Топология и маска (90 частиц, сечение на уровне 3 нм)

энергией поверхностных атомов и, соответственно, повышенной адсорбционной способностью, что соответствует полученным экспериментальным данным. С другой стороны, избыточная энергия

Размер, нм	Доля от общего числа НЧ, %		
	$\omega=1.5$	$\omega=3.0$	$\omega=5.0$
менее 50	75	50	55
60-100	10	20	27
100-120	-	15	-
120-170	8	10	13
200-400	7	5	5
Среднее количество частиц на 10 кв. мкм	450	220	100

атомов наночастиц вызывает повышенную склонность к агрегации наночастиц на поверхности подложки с последующим их укрупнением. Можно предположить, что в данных условиях синтеза наночастицы Pd с размерами существенно меньшими 50 нм+ склонны к подобного рода агрегации, что и наблюдается для систем с  $\omega=1,5$ , вызывая образование наночастиц в виде цепочек.

Для предотвращения таких процессов, сохранения повышенной поверхностной энергии и, следовательно, повышенной каталитической активности, необходимо применение наноструктурирующих матриц – УНТ, PoSi, которые стабилизируют наночастицы и позволяют использовать их в наноиндустрии в качестве электрокатализаторов для источников тока.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-00496-а.

Авторы благодарят академика В.А. Лабунова (БГУИР, г. Минск) и д.х.н., проф. А.А. Ревину за поддержку и интерес к тематике исследований.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Wainright J.S., Savinell R.F., Liu C.C., Litt M. Microfabricated fuel cells. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 2869-2877.
2. Chunhua Feng, Philip C.H. Chan, I-Ming Hsing. Catalyzed microelectrode mediated by polypyrrole/Nafion composite film for microfabricated fuel cell applications. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 89–93.
3. Гаврин С.С., Яштулов Н.А., Ревина А.А. Нанозлектрокатализаторы на основе пористого кремния. XIII Международная конференция студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, электротехника и энергетика". М.: Издательский дом МЭИ, т.3, с. 45- 46, 2007.
4. Арсеньев П.А., Тихонов Н.Н., Яштулов Н.А. Материал для аккумуляции и хранения водорода с использованием палладиевой пленки //Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2005. Т. 133, №1. С. 169-170.
5. Смирнов С.Е., Жорин В.А., Сивцов А.В., Огородников А.А., Яштулов Н.А. Исследование структурных и электрохимических характеристик литерованных оксидов марганца //Электрохимия. 2003. Т. 39, №3. С. 276-282.
6. Ревина А. А., Ларионов О. Г., Кезиков А. Н., Белякова Л.Д. Исследование стабильных наночастиц палладия хроматографическим и спектрофотометрическим методами //Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Вып.2. Т. 6. С.265-272.