

Исследование образцов наноплатины

Известно, что при гетерогенном катализе большое значение имеет размер и характер поверхности катализатора. Например, полированная платиновая пластинка, погруженная в раствор перекиси водорода не вызывает заметного разложения перекиси. Пластинка с шероховатой поверхностью вызывает незначительное выделение пузырьков кислорода. Порошок платины вызывает кипение раствора, а добавка коллоидной платины в перекись водорода вызывает взрыв. Размеры коллоидных частиц составляют порядка 100 нм. Получение более мелких частиц возможно с помощью метода лазерного электродиспергирования. Схема метода представлена на рис. 1.

Луч мощного газового лазера испаряет платину. Между пластинкой платины и подложкой приложено сильное электростатическое поле, которое приводит к конденсации платины на подложке.

Полученные частицы имеют размер менее 10 нм, сферическую форму и обладают высокой каталитической активностью. Каталитическая активность объясняется свойствами платины и малым размером частиц. Этот размер, вероятно является главным параметром катализатора, так как от него зависит площадь контакта платины с химическими реагентами, реакцию между которыми она должна ускорять.

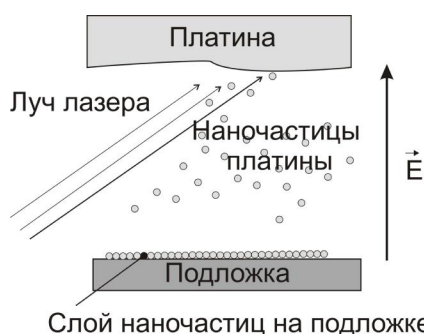


Рис. 1. Схема получения наночастиц платины методом лазерного электродиспергирования

Три полученные для анализа образца были изготовлены по одинаковой технологии. Один образец представлял собой пустую кремниевую подложку. Аналогичные образцы исследовались на электронном микроскопе. Гистограмма распределения по размерам приведена на рис. 2.

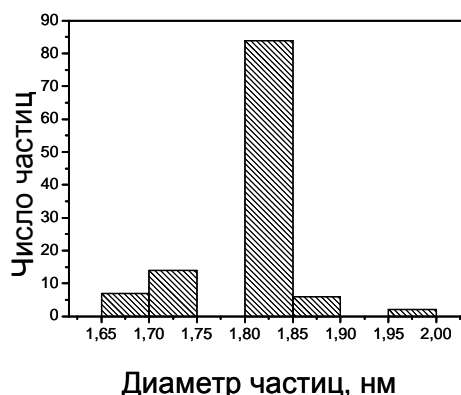


Рис. 2. Гистограмма распределения размеров наночастиц в образце наноплатины

Размер образцов 8*8 мм. В качестве подложек использовался Si кдб(100). Фото образцов представлено на рис. 3.

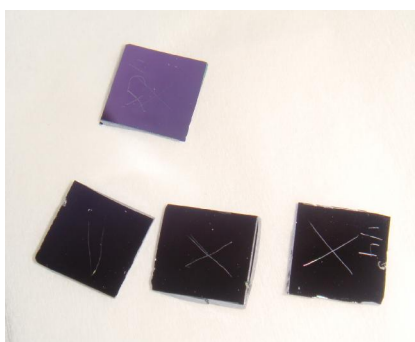


Рис. 3. Фотографии образцов наноплатины (снизу) и чистой подложки (сверху).

Определение содержания водорода производилось методом вакуум-нагрева при температуре экстракции 530°C. Измерения проводились с помощью анализатора водорода АВ-1. Подготовка прибора производилась в соответствии с требованиями ГОСТ 21132.1-98.

Результаты проведения эксперимента приведены в таблице 1. Образцы наноплатины испытывались вместе с подложкой. На всех экстракционных кривых отчетливо видны три пика.

Таблица 1.

Результаты проведения определения содержания водорода в образцах наноплатины на подложке

Образец	Содержание водорода по отношению к массе образа и подложки Q , [млн ⁻¹]
подложка	0,376
1	0,634
2	2,573
3	3,490

С учетом полученных данных можно произвести расчет содержания водорода в монослое наноплатины. Схема расчета массы монослоя приведена на рис. 4.. Согласно данным микроскопических исследований при времени нанесения слоя наноплатины - 3 с, средний размер частиц 1,8 нм, плотность частиц $\sim 8 \cdot 10^{12}$ см⁻². При расчетах будем полагать, что платина покрывает подложку слоем толщиной 2 нм. Плотность платины 21,45 г/см³. Плотность кремния 2,33 г/см³

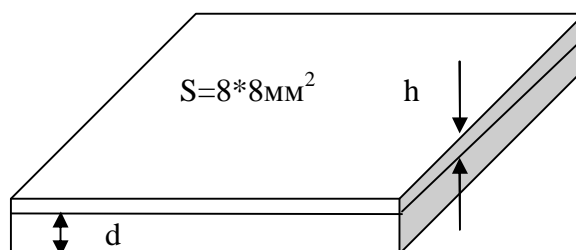


Рис. 4.Схема расчета массы монослоя наноплатины

Отношение масс наноплатины и подложки M составляет:

$$M = \frac{m_{Si}}{m_{Pt}} = \frac{r_{Si} \cdot d \cdot S}{r_{Pt} \cdot h \cdot S} \approx \frac{2.33^{2p} / \text{см}^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}}{21.45^{2p} / \text{см}^3 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 2,7 \cdot 10^4$$

Результаты расчета содержания водорода в слое наноплатины с учетом отношения масс и водорода, содержащегося в подложке приведены в таблице 4.8.

Полученные данные говорят о том, что содержание водорода в монослое наноплатины очень велико. В третьем образце оно составляет 8,4% по массе, что означает при пересчете на атомы $195 \cdot 0,084 = 16,4$ атома водорода на каждый атом платины. Вместе с тем, как это хорошо видно из рис. 2. микроскопические исследования позволяют определить размер примерно сотни частиц наноплатины, а на образце их находится $\sim 10^{12}$ штук. При определении содержания водорода мы получаем осредненный результат по всему образцу.

Таблица 2.

Результаты расчета содержания водорода в слое наноплатины с учетом отношения масс подложки, слоя наноплатины и водорода, содержащегося в подложке

Образец	Содержание водорода по отношению к массе образца и подложки Q , [млн ⁻¹]	$\Delta Q = Q - Q_{\text{подложки}}$, [млн ⁻¹]	Содержание водорода в наноплатине $Q_{Pt} = \Delta Q \cdot M$, [млн ⁻¹]
Подложка	0,376	0	0
1	0,634	0,29	6966
2	2,573	2,197	59319
3	3,490	3,114	84078

Таким образом, можно говорить о том, что представленные образцы не идентичны друг другу и структура наноплатины на них существенно различается. Возможно, за счет различных каталитических свойств образцов водород удерживается не только на частицах платины, но и на поверхности подложки, которая покрыта практически ячеистой структурой из наночастиц. Фотография структуры под электронным микроскопом приведена на рис. 5.

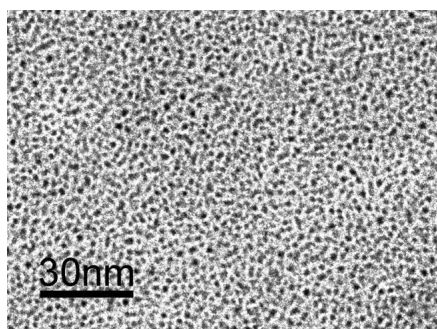


Рис. 5. Однослойная пленка наночастиц платины

О разном характере связей водорода во всех трех образцах говорят и экстракционные кривые. Они представлены на рис.6.-9.

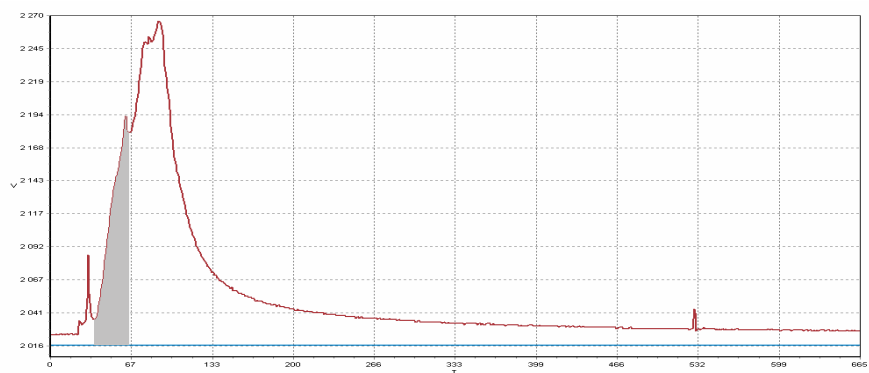


Рис. 6. Экстракционная кривая для чистой подложки

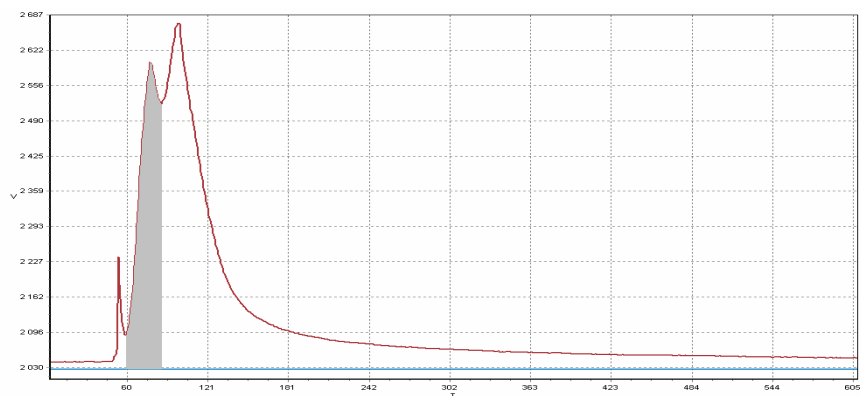


Рис. 7. Экстракционная кривая образца №1

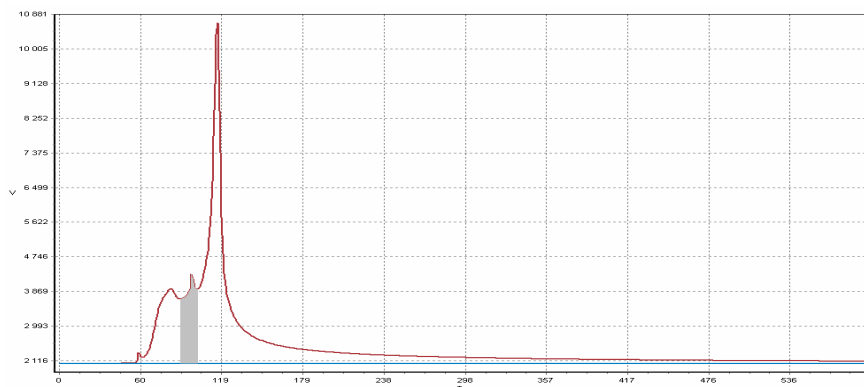


Рис. 8. Экстракционная кривая образца №2

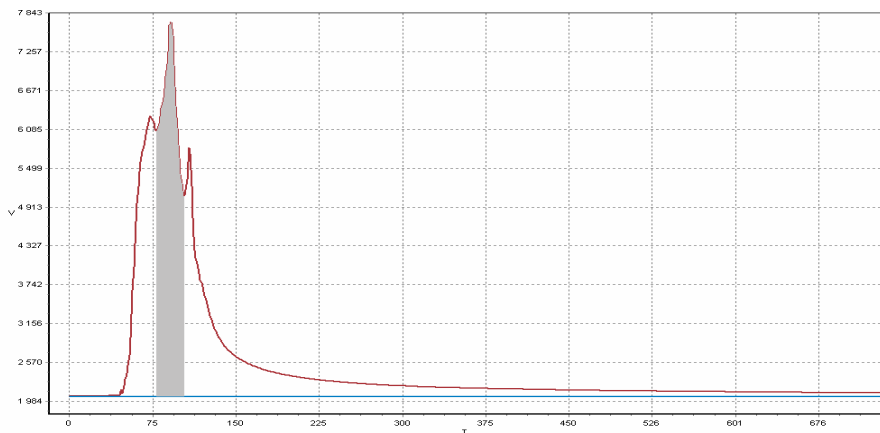


Рис. 9. Экстракционная кривая образца №3

Таким образом, разработанный метрологический комплекс позволяет получить новую информацию о наноструктурных материалах. Его преимуществами является большой объем пробы, и возможность оценки активности наноматериала по отношению к водороду, что важно при разработке катализаторов, материалов для водородной энергетики, реактивной техники и других приложений, в которых материалы контактируют со средами, содержащими водород.