

Графенаар хольцолсон катализатор гарган авах, түүний шинж чанарын судалгаа

Б.Бумаа*, Э.Уянга, Г.Сэвжидсүрэн, П.Алтанцог

ШУА-ийн Физик, Технологийн хүрээлэн, Энхтайваны өргөн чөлөө 54Б, Улаанбаатар

Энэхүү ажилд катализаторт ашиглах полианилины цахилгаан дамжуулах болон каталитик шинж чанарыг сайжруулах зорилгоор графен нэмж хольцлох туршилтыг явуулж бүтэц, шинж чанарын судалгааг авч үзлээ. Графенаар хольцолсон полианилин нано-файберын хориотой бүсийн өргөн 2.7 эВ, гадаргуун талбай 84 м²/г байв. Түүнчлэн графенаар хольцолсон полианилинд цагаан алт (Pt) суулгаж катализатор бэлтгэв.

Түлхүүр үгс: графен; алтернатив суурь материал; полианилин; цахилгаан-химийн шинж чанар;

ОРШИЛ

Энергийн үүсгүүрийн дэвшилтэд технологийн нэг болох түлшний элементэд түүний электрокатализатор нь хамгийн чухал үүрэгтэй байдаг. Учир нь цахилгаан үйлдвэрлэх гол процесс болох исэлдэн-ангижрах урвал нь уг катализатор дээр явагдах тул түүний тогтвортой урт хугацаанд ажиллах эсэх нь катализаторыг хийсэн суурь материалын шинж чанараас хамаардаг [1,2].

Дамжуулагч шинж чанартай органик полимер нэгдэл полианилин (PANI) нь өнөө үед эрчимтэй судлагдаж байгаа суурь материалуудын нэг юм. Учир нь PANI нь цахилгаан дамжуулал (10⁻¹ - 10² C/см), хувийн гадаргуун тайлбай (34 м²/г) харьцангуй багатай боловч хүчил, шүлтийн орчинд химийн тогтворжилт өндөртэй, маш сайн исэлдэн ангижрах (redox) шинж чанартай, гарган авах арга нь энгийн, үнэ хямд зэрэг олон давуу талуудтайгаас гадна түүний ион болон электроныг зэрэг дамжуулдаг онцгой шинж чанар нь суурь материалаар сонгох үндсэн шалтгаан нь болдог [3]. Катализаторын суурь материалын хувьд цахилгаан дамжуулал болон хувийн гадаргуугийн талбай нь ач холбогдолтой үзүүлэлт юм. Иймээс PANI-ийн эдгээр шинж чанарыг сайжруулахын тулд нүүрстөрөгчийн төрлийн нано хэмжээст материалуудаар хольцолдог [4, 5] бөгөөд энэ судалгаанд бид графеныг ашиглав. PANI-ыг графенаар хольцолсноор тэдгээрийн молекулуудын хооронд цахилгаан таталцал, мөн химийн π-π давхар холбоо болон устөрөгчийн холбоосууд

үүссэнээр PANI-ийн цахилгаан дамжуулал ихэсч, каталитик шинж чанар сайжрах боломжтой.

Графен нь sp² эрлийзжилттэй нүүрстөрөгчийн атомуудын дан үеэс тогтох ба цахилгаан дамжуулах чанараараа металл дамжуулагчуудаас (зэсээс 1000 дахин их) илүү гэж тогтоогдоод байгаа цорын ганц металл биш дамжуулагч юм [6].

Энэхүү ажлын хүрээнд нам температурын түлшний элементэд ашиглах органик суурьтай цагаан алтан катализатор материалуудыг гарган авч бүтэц, шинж чанаруудыг харьцуулан судаллаа. Бид энэ ажлаар таван төрлийн дээжүүдийг гарган авсан.

ТУРШИЛТЫН ХЭСЭГ

Туршилтанд ашигласан химийн бодис, урвалжууд:

Анилин (C₆H₅NH₂, Sigma-Aldrich, 99.9%), Аммонийн пероксидисульфат (APS, (NH₄)₂S₂O₈, Sigma-Aldrich, >98%), Графит (Wako, >98%), Калийн перманганат (KMnO₄, 99%), Цагаан алтны хлоридын давс (H₂PtCl₆ · 6H₂O, >99%), Хүхрийн хүчил (H₂SO₄, 98%), Фосфорын хүчил (H₃PO₄, ≥85%), Хлорформ (CHCl₃, ≥99%), Давсны хүчил (HCl, 99%), Этиленгликоль (C₂H₆O₂, 99%), Устөрөгчийн хэт исэл (H₂O₂, 30%), Идэмхий натри (NaOH, 99%), Нафионы уусмал (Sigma-Aldrich), Ионгүйжүүлсэн ус.

Графен оксидын химийн синтез:

Графен оксидын химийн синтезийг Хаммерын арга [6] –аар графитийг хүчтэй хүчлийн орчинд

* Electronic address: bumaab@mas.ac.mn

калийн перманганат (KMnO_4)-аар исэлдүүлж, ионгүйжүүлсэн усаар угааж гарган авсан. Үүссэн дээжээ вакуум зууханд 60°C -г 12 цаг хатааж, графены оксид (цаашид GO гэх)-ийг гарган авсан.

Полианилины химийн синтез:

Полианилины нано-файбер болон полианилины нано-партиклыг бидний өмнөх ажил [7]-д хэрэглэсэн үе хооронд полимержих аргаар синтезлэн гарган авсан.

Графенаар хольцолсон полианилины химийн синтез:

Полианилиныг графенаар хольцлохдоо өмнө ашигласан цэвэр полианилин гарган авах аргыг хэрэглэсэн. GO-ыг $m_{\text{ANI}}:m_{\text{GO}}=10:1$ харьцаагаар нэмж графенаар хольцолсон полианилины нано-файбер (цаашид PANI-NF/GO гэх) болон графенаар хольцолсон полианилины нано-партикл (цаашид PANI-NP/GO гэх) гэсэн хоёр төрлийн нунтаг дээжүүдийг гарган авсан.

Катализаторын химийн синтез:

Гарган авсан полианилины нано-файбер болон нано-партиклд суурилсан цагаан алтан катализатор (цаашид Pt/PANI-NF/GO болон Pt/PANI-NP/GO гэх)-ыг бидний өмнө хийсэн ажил [7]-д хэрэглэсэн этиленгликолиор ангижруулах аргаар гарган авсан.

Судалгааны аргууд

Бүтэц, шинж чанарын судалгааг XRD, FT-IR, UV-vis аргуудаар судаллаа. XRD анализыг Maxima_X7000 дифрактометрээр тасалгааны температурт, $10-90^\circ\text{C}$ (2θ) сарнилын өнцгийн мужид, 0.02 алхамтайгаар, алхам тус бүр дээр 0.9сек шарах хугацаатайгаар гүйцэтгэв.

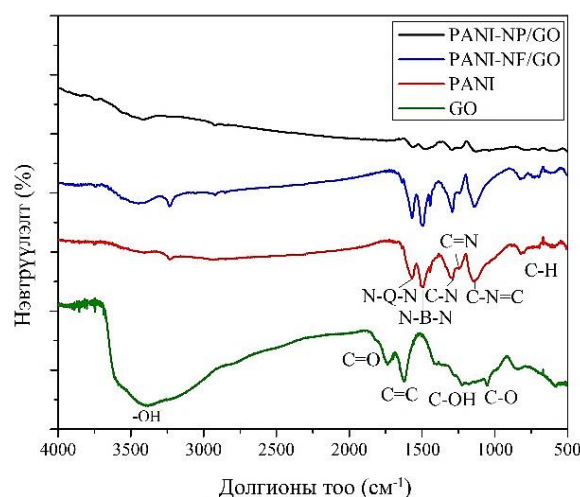
Нил улаан туяаны спектрийн анализийг IR Prestige-21 маркийн спектрометрээр $4000-400\text{ см}^{-1}$ мужид болон хэт ягаан туяаны спектрийн анализийг UV-2550 спектрофотометрээр $200-700\text{ нм}$ мужид тус тус судалсан.

Гарган авсан материалуудаар ажлын электродыг бэлтгэж Powerstat-20 потенциометрээр CV анализыг гүйцэтгэсэн. Ажлын электродод 3мм диаметртэй нүүрстөрөгчийн (glassy carbon) электродыг ашигласан. Инкийг 5мг нунтаг электродын материал, 5μл нафионы уусмалыг (5wt%) 1мл этанолд хийж 20 минут хэт авиагаар үйлчлүүлэн бэлтгэнэ. Үүссэн инкээр электродын

гадаргуу дээр нимгэн үе үүсгэж, потенциалыг 1M H_2SO_4 электролитийн уусмалд, Ag/AgCl харьцуулагч электрод ашиглан тодорхойлсон.

ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Гарган авсан суурь материалуудын молекул бүтцийг UV-vis болон FT-IR аргуудаар тодорхойллоо. Цэвэр PANI-NF, графены оксид, графенаар хольцолсон полианилины PANI-NF/GO, PANI-NP/GO суурь материалуудын нил улаан туяаны шингээлтийн спектрүүдийг Зураг 1-д үзүүлэв.

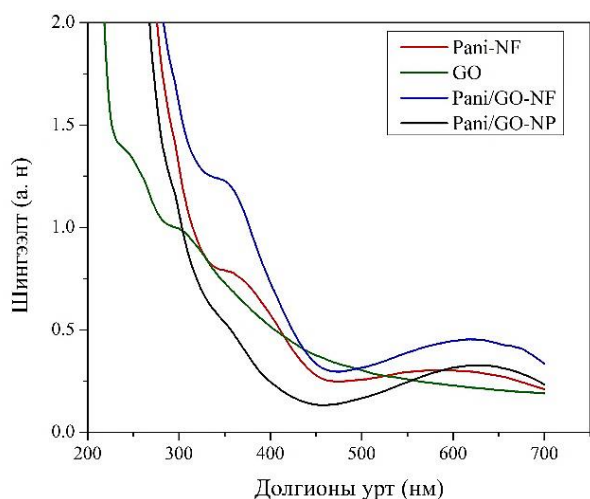


Зураг 1. Гарган авсан суурь материалуудын FT-IR спектрууд.

Графены оксидын FT-IR спектрт -ОН шингээлтийн зурвас нь 3402 см^{-1} , карбонилын бүлгийн $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ холбооны шингээлтийн зурвас нь 1734 болон 1618 см^{-1} , $\text{C}-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$ валентын хэлбэлзэл нь 1227 болон 1051 см^{-1} мужид илэрсэн нь графитыг исэлдүүлж графен оксидыг үүсгэсэн болохыг үзүүлж байна.

Цэвэр PANI-NF-ын хувьд үндсэн шингээлтийн зурвасууд болох N-ын давхар холбоостой хинонын цагирагийн (quinoid ring vibration) валентийн хэлбэлзэл (1571 см^{-1}), бензолын цагирагийн (benzene ring vibration) хэлбэлзэлүүд (1505 см^{-1}) бүртгэгдсэн нь полианилины бүтэц үүссэнийг илэрхийлж байна. Мөн 1290 см^{-1} , 1241 см^{-1} болон 810 см^{-1} мужид C-N, C=N, C-H холбоосын валентийн хэлбэлзлийн шингээлтийн зурвасууд ажиглагдсан. Графенаар хольцолсон дээжнүүдийн хувьд цэвэр полианилины спектртэй ижил боловч графены хольцын улмаас нэмэлтээр 3462 см^{-1} мужид -ОН валентийн хэлбэлзэл үүссэн байна. PANI-NP/GO

дээжний хувьд харьцангуй сул спектр бүртгэгдсэн.



Зураг 2. Гарган авсан суурь материалуудын UV-vis спектрүүд.

Зураг 2 –т гарган авсан материалуудын хэт ягаан туяаны спектрийг үзүүлэв. Графены оксидын спектрт ароматик C—C болон нүүрстөрөгчийн давхар C=C холбоосууд 245 болон 302 нм долгионы мужид ажиглагдсан нь дан үет графен үүссэнийг илэрхийлж байна. Харин цэвэр PANI болон графенаар хольцолсон дээжүүдэд полианилины бензол болон хиноны бүтцэд харгалзах пикүүд 350 болон 620 нм долгионы мужид илэрсэн. Хэмжилтийн спектрээс цахилгаан дамжуулах чадварын гол хүчин зүйлүүдийн нэг болох хориотой бүсийн өргөнийг тооцоолоход Pani-NF/GO нано-файбер 2.7 эВ байна. Энэ үр дүн нь худалдааны Pani-NF ($E_g \approx 2.8$ эВ) –ээс бага гарсан ба графенаар хольцолсон полианилины цахилгаан дамжуулах чадвар сайжирсныг үзүүлж байна (Хүснэгт 1).

Хүснэгт 1. Гарган авсан дээжнүүдийн хориотой бүсийн өргөн болон гадаргуун талбайг тодорхойлсон үр дүн.

Дээжүүд	Хориотой бүсийн өргөн (эВ)	Идэвхит гадаргуун талбай (m^2/g)
Pani-NF	2.87	14
Pani-NF/GO	2.70	84
Pani-NP/GO	2.74	16

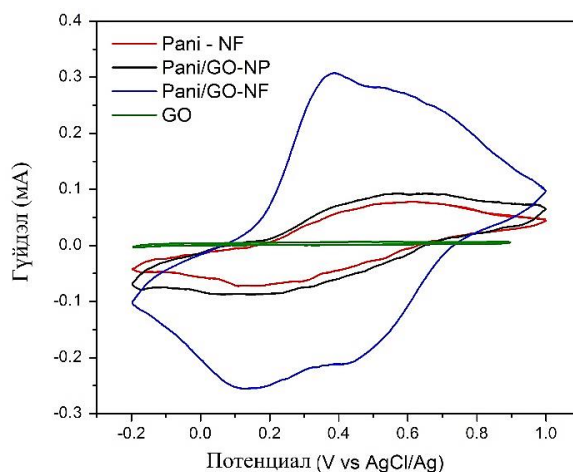
Суурь материалын гүйдэл-хүчдэлийн хамаарлын CV хэмжилтийн үр дүнг зураг 3-т

үзүүлэв. Идэвхит гадаргуун талбайг дараах томъёогоор тооцож, Хүснэгт 1-т үзүүлэв.

$$A_{\text{ид.гад.}} = \frac{Q_H}{m_{Pt} \cdot 0.21}$$

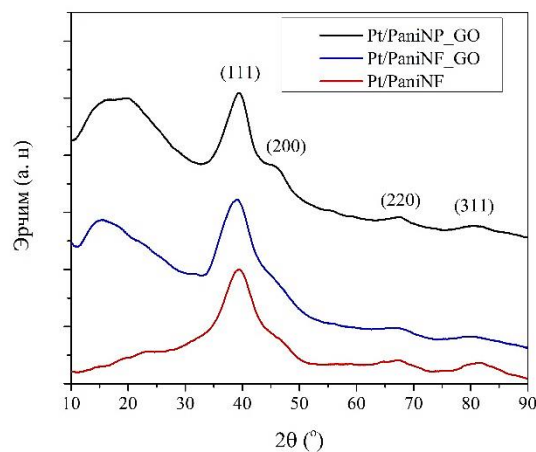
Энд: Q_H – H^+ ионы дисорбцийн үеийн дундаж цэнэгийн хэмжээ буюу пикийн талбай [мКл], 0.21 – Pt (100) хавтгай дээрх H^+ ионы хувийн цэнэг [мКл/ cm^2], m_{Pt} – цагаан алтны агуулга [г].

Хольцолсон Pani-NF/GO нано-файбер нь хамгийн их идэвхит гадаргуун талбайтай буюу $84 m^2/g$ байсан бол хольцлоогүй цэвэр Pani-NF нь $14 m^2/g$ буюу хамгийн бага талбайтай гарсан. Графен хольц нь полианилины гадаргуугийн талбайг ихэсгэж байгаа нь харагдаж байна.

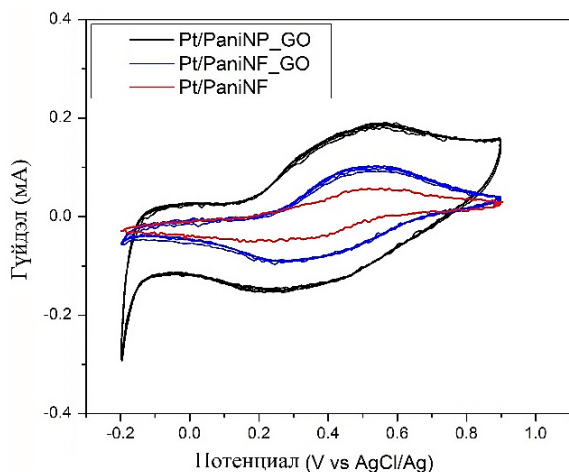


Зураг 3. Гарган авсан дээжнүүдийн гүйдэл хүчдэлийн хамаарлын муруй. (1M H_2SO_4 уусмал, 50 мВ хүчдэл).

Суурь материалууд дээр цагаан алт суулгаж гарган авсан катализаторуудын рентген дифракцын спектр болон цахилгаан химийн CV хэмжилтийн үр дүнг Зураг 4 болон 5-д үзүүлэв.



Зураг 4. Pt/Pani_GO катализаторуудын рентгеннограмм



Зураг 5. Pt/PANI-GO катализаторуудын CV хэмжилтийн үр дүн.

Рентген дифракцын спектрт полианилин болон графен нь $2\theta = 30^\circ$ -аас урагш бүртгэгдсэн бөгөөд цагаан алт $2\theta = 39^\circ, 45^\circ, 68^\circ, 81^\circ$ сарнилын өнцгийн мужид Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311) хавтгайн пикүүд илэрсэн.

Энэ үр дүн нь цагаан алтны партикл гарган авсан суурь материал дээр суусныг баталж байна. Кристаллитын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэл [8]-ээр Pt(111) пикийн хувьд тооцоолов (Хүснэгт 2).

Pt/PANI-NF/GO нано-файбер болон Pt/PANI-NP/GO нано-партикл электродуудын гүйдэл хүчдэлийн хамаарлыг хэмжиж идэвхит гадаргуун талбай буюу исэлдэн-ангиргах урвал явагдаж байгаа талбайг тооцоолж Хүснэгт 2-т үзүүлээ.

Хүснэгт 2. Гарган авсан дээжнүүдийн кристаллитын хэмжээ болон электродын идэвхит гадаргуун талбайг тодорхойлсон үр дүн.

Дээжүүд	Кристаллитын хэмжээ (Å)	Идэвхит гадаргуун талбай (м ² /г)
Pt/PANI-NF	10.2 ± 0.02	12
Pt/PANI-NF/GO	15.1 ± 0.03	23
Pt/PANI-NP/GO	16.3 ± 0.04	52

Цагаан алт нэмсэн нано-файбер катализаторын хувьд идэвхит гадаргуун талбай нь Pani-NF нано-файбер суурь материалын утгаас бага гарсан. Харин Pani-NP нанопартиклын хувьд гадаргуун талбай нь цагаан алт нэмсний дараа 16 м²/г утгаас 52 м²/г хүртэл өссөн байна. Эндээс үзэхэд полианилины нано-файбер суурь

материалын хувьд Pt суулгах этиленгликолиор ангижруулах аргыг хэрэглэх нь зохимжгүй болох нь харагдаж байна.

ДҮГНЭЛТ

Судалгааны ажлаар графен хольцолсон (10:1=PANI:GO) полианилины нано-файбер, нано-партикл бүхий суурь материалуудыг химийн синтезийн аргаар гарган авч, улмаар цагаан алт (Pt)-ны партиклыг суулгаж катализатор материалыг бэлтгэсэн. Молекул бүтцийн FTIR болон кристалл бүтцийн XRD хэмжилтийн үр дүнгээс бид графенаар хольцолсон суурь материалууд болон катализаторуудыг гарган авсныг үзүүлж байна. Графенаар хольцолсноор суурь материалын цахилгаан химийн шинж чанар сайжирч (гадаргуугийн талбай 12 м²/г –аас 52 м²/г хүртэл), хориотой бүсийн өргөн багассан (2.84 – өөс 2.7 эВ хүртэл). Эдгээр үр дүн нь полианилины цахилгаан дамжуулал, гадаргуун талбайг графенаар сайжруулах боломжтойг баталж байна. Гэхдээ Pt суулгах химийн синтезийн арга нь нано-файберийн хувьд тохиромжгүй болох нь CV үр дүнгээс харагдаж байна. Цаашид графен хольцын хэмжээг ихэсгэх, цагаан алт суулгах өөр химийн синтезийн арга турших ажлуудыг гүйцэтгэх шаардлагатай байна.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааны ажил нь ШУТ Сангийн ШуСс-2018/12 санхүүжилтээр гүйцэтгэгдсэн болно. XRD болон FT-IR хэмжилтийг гүйцэтгэхэд тусалсан ФТХ-ийн Аналитик лабораторийн инженер Э.Баянжаргал, Ц.Бямбасүрэн нарт талархал илэрхийлье.

НОМ ЗҮЙ

- [1] Jiujun Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst layers, Springer, Canada (2008).
- [2] G. Sevjidsuren, S. Zils, S. Kaserer, A. Wolz, F. Ettingshausen, D. Dixon, A. Schoekel, C. Roth, P. Altantsog and D. Sangaa, Effect of different support morphologies and Pt particle sizes in electrocatalysts for fuel cel applications. Journal of Nanomaterials, 1–9 (2010).
- [3] E. Antolini and E. R. Gonzalez, Polymer supports for low temperature fuel cell catalysts, Applied Catalysis A: General, 365, 1–19 (2009).

- [4] G. A. Rimbu, C. L. Jackson and K. Scott, Platinum / carbon / polyaniline based nanocomposites as catalysts for fuel cell technology, *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 8, 611–619 (2006).
- [5] D. He, C. Zeng, C. Xu, N. Cheng, H. Li, S. Mu and M. Pan, Polyaniline-functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts, *Langmuir*, 27, 5582–5588 (2011).
- [6] E. Antolini, Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B, Environmental*, 123-124, 52–68 (2012).
- [7] B. Bumaa, G. Sevjidsuren, B. Li-Hong, N. Tuvjargal and P. Altantsog, Study of PANI nanofibers supported Pt catalysts for fuel cell, *Inner Mongolia Normal University, Shinjlekh ukhaan academic journal quarterly №1.2017*, 15–22 (2017).
- [8] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98.