

Pt/PANI катализаторын XRD болон XAS судалгаа

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

Монгол Улс, Улаанбаатар, ШУА -ийн Физик Технологийн хүрээлэн,
Материал Судлал, Нанотехнологийн Салбар

*Э-уудан: bbumaa@gmail.com

Энэ ажилд ПСМТЭ –д ашиглагдах полианилинд суурилсан цагаан алтан катализаторыг синтезлэн гарган авч бүтэц шинж чанарын судалгааг XRD болон XAS–аар тодорхойллоо. Химийн синтезийг этиленгликоль болон ионгүйжүүлсэн (DI) усан орчинд гүйцэтгэсэн.

Түлхүүр үгс: Түлшний элемент, Полианилин, Цагаан алтны хлоридын давс, катализатор.

I. ОРШИЛ

Сүвэрхэг бүтэц бүхий электродын гадаргуу дээр хийн фаз (түлш болон исэлдүүлэгч), электролит болон катализаторын хооронд гурван–фазын холимог гадаргуу (ГФХГ) үүснэ. Энэхүү ГФХГ–ийн төлөв байдал, шинж чанар нь протон солилцооны мембрант түлшний элементийн цахилгаан–химийн үзүүлэлтүүдэд гол үүрэгтэй байдаг. Катализатор нь ионы болон электрон дамжуулагч орчны хоорондох тэнцвэрийг хангаж, протоныг электролит руу, электроныг электрод руу тасралтгүй зөөвөрлөж байдаг[1,2].

Бидний өмнөх ажлуудад нүүрстөрөгчийн нанохоолойд суурилсан цагаан алтан (Pt) катализаторын судалгааг хийсэн. Ийм төрлийн катализаторуудын хувьд нүүрстөрөгчийн нанохоолой нь химийн тогтворжилт муу, металлын орц харьцангуй өндөр байхаас гадна катодын урвалын дүнд нано хоолой зэврэлтэд орж ийм төрлийн үүсгүүрүүдийн ашиглалтын хугацааг богиносгодог. Тиймээс сүүлийн үед шинэ төрлийн дамжуулагч шинж чанар бүхий оксидууд, полимеруудыг катализаторын суурь материал болгон ашиглах судалгаа анхаарал татаж байна.

Энэ ажилд полианилины нанофайберт суурилсан цагаан алтан (Pt/PaniNF) катализаторыг гарган авч, бүтэц шинж чанарыг тодорхойлов. Полианилины нанофайбер нь органик хагас дамжуулагчдын ангилалд багтдаг учир цахилгаан дамжуулал маш сайн, гарган авах синтез харьцангуй хямд төсөр, хүчил, шүлтийн орчинд химийн тогтворжилт сайн, металлын партикулүүд суулгахад каталитик шинж чанар нь ихэсдэг, ашиглалтын явцад электродууд зэврэлтэнд орохгүй зэрэг давуу талуудтай. Түлшний элементийн катализаторт дамжуулагч полианилиныг (PANI) ашигласнаар электролитын протон дамжууллыг нэмэгдүүлэх боломж олгодог [1-3].

II. ТУРШИЛТ БА ХЭМЖИЛТ

A. Туршилтанд ашигласан бодис, урвалжууд

Полианилин нанофайбэр (PaniNF) (Nanopowder); идэмхий натри (NaOH 99%), концентрацитай хүхрийн хүчил (H_2SO_4 , 65%); цагаан алтны хлоридын давс ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$), органик уусгагч этиленгликоль ($C_3H_6O_2$, 99%); поликарбонатын шүүлтүүр.

Б. Урьдчилсан боловсруулалт

Туршилтанд ашигласан полианилины нанофайбэр нь цэвэршилтийн зэрэг багатай, ширхэгийн хэмжээ харьцангуй томтой байсан тул бид полианалины нанофайберийг бусад органик хольцоос цэвэрлэх, идэвхижүүлэх зорилготой урьдчилсан боловсруулалтыг гүйцэтгэсэн. Үүнд: полианилин нанофайбэр (PaniNF)–аас 2 г жигнэж аваад доор үзүүлсэн нөхцлөөр боловсруулж, хэт авиагаар 2 цаг үйлчлүүлсэн. Химийн боловсруулалтанд оруулсан полианилин нанофайбэрийг поликарбонатын шүүлтүүрээр шүүж, $60^\circ C$ -т 3 цаг, $70^\circ C$ -т 1 цаг тус тус хатаасан.

- I. 1M H_2SO_4 (95%)
- II. 1M H_2SO_4 (95%) ацетонд.
- III. 1M H_2SO_4 (95%) ионгүйжүүлсэн (D.I) усанд.

В. Pt/Pani катализатор гарган авах химийн синтез (этиленгликолийн орчинд)

140мг полианилин (PANI)–ын 20 мл этиленгликольд уусгаж, 4 цагийн турш хэт авиагаар үйлчлүүлсэн. Үүссэн уусмалд 30 мл цагаан алтны хлорид ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)–ын уусмалыг дусал-дуслаар нэмнэ. Цагаан алтны хлорид ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)–ын уусмалыг бэлтгэхдээ (2 мг Pt мл⁻¹ этиленгликоль) 65 мг жигнэн авч, соронзон хутгуурын үйлчлэлийн дор 30 мл этиленгликольд уусган бэлтгэсэн. Полианилин (PANI)–цагаан алтны хлорид ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) –ын уусмал бүхий суспензийг соронзон

хутгуураар 4 цаг хутгасаны дараа суспензид 2.5 М NaOH-ыг нэмэх замаар рН-ыг 12-т хүргэсэн. Учир нь этиленгликолийн дегидротациар суспензийн орчинд гликолат хүчил үүсэх тул ийм орчинд шүлт нэмж өгдөг. Дараа нь 140°C - т 3 цаг халааж, тасалгааны температур хүртэл хөргөж, 1М H₂SO₄-ыг нэмэх замаар рН-ыг 2-т хүргэсэн. Үүссэн суспензийг 24 цагийн турш тасалгааны температурт байлгаж суспензийг поликарбонатын шүүлтүүрээр шүүгээд 1.5л давхар нэрсэн усаар угааж, 70°C-т 8 цаг хатаасан. Энэ синтезийг зөвхөн этиленгликолийн орчинд явуулсан. Эцэст нь полианилинд суурилсан цагаан алтан (Pt/PANI) катализаторыг нунтаг хэлбэрээр гарган авлаа.

Pt/Pani (I, II, III) катализаторын жингийн 14.3% нь цагаан алт байна.

Г. Pt/Pani, Pt/CB катализатор гарган авах химийн синтез (усан орчинд)

1 гр СВ болон Pani-г 50 см³ D.I усанд нэмж 15 минутийн турш хэт авиагаар үйлчлүүлэн нэгэн төрлийн уусмал үүсгээд, үүссэн уусмалд 1 гр давсны бикарбонат нэмж 15 минутийн турш хэт авиагаар үйлчлүүлэн, соронзон хутгуурын үйлчлэлийн дор 30 минут 80°C-т буцалгасан. 60 мл D.I усанд 1.5 гр цагаан алтны хлорид (H₂PtCl₆·xH₂O)-ыг уусгаад уусмал дээрээ нэмж өгдөг. Соронзон хутгуурын үйлчлэлийн дор 60 минут 80°C-т буцалгана. 3 см³ шоргоолжны хүчлийг 25см³ D.I. усанд уусгаад, дээр үүссэн сүспенз дээр нэмж 10 минут хэт авиагаар үйлчлүүлээд үүссэн уусмалыг соронзон хутгуурын үйлчлэлийн дор 60 минут 80°C-т буцалгасан. Уусмалаа шүүж, рН 7 хүртэл D.I усаар угаасны дараа 100°C-т 60 минут хатаасан.

Д. Рентген дифрактометр

Хэмжилтийг ШУА-ийн Байгалийн Шинжлэлийн Нэгдсэн Лабораторийн Maxima_X7000 рентген дифрактометр дээр явуулав. Хэмжилтийг CuK_α (λ=1.5406 Å) анод, Ni филтэртэйгээр тасалгааны температурт гүйцэтгэв. Хэмжилтийн үр дүнг Ритвельдийн аргаар боловсруулалт хийлээ. Хэмжилтийн нөхцөл: Сарнилын өнцгийн муж 2θ = 10 - 90°C, өнцөг алхам 0.03°, алхам тус бүр дээр шарах хугацаа 0.9 секунд байв.

Е. Рентген шингээлтийн спектрометр

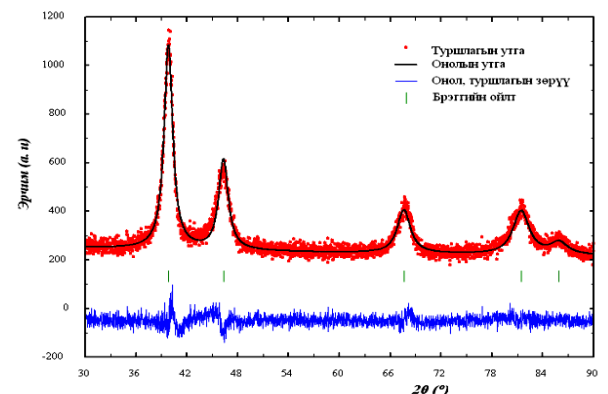
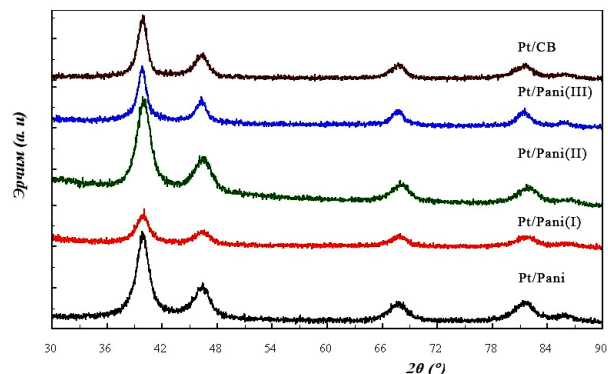
Хэмжилтийг Тайваны Үндэсний Синхротрон Цацрагийн Судалгааны Төв (National

Synchrotron Radiation Research Center–NSRRC)–д BLC07 үүсгүүр дээр тасалгааны температурт явуулав. Хэмжилтийн нөхцөл: Үүсгүүрийн энерги 1.5 ГэВ, гүйдэл 361.2 мА, Si (111) кристал монокроматор. Хэмжилтийн үр дүнг IFEFFIT программыг ашиглан боловсрууллаа.

Ш.ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ БА ҮР ДҮН

А. Рентген дифракцийн үр дүн

ФТХ-ийн Нанобүтцэт материалын судалгааны лабораторит синтезлэн гарган авсан Pt/CB, Pt/PANI, Pt/PANI(I-III) катализаторуудын дифракцын спектруудийг Зураг 1а –д үзүүлэв. Босоо тэнхлэгийн дагуу рентген цацрагийн эрчим, хэвтээ тэнхлэгийн дагуу рентген цацрагийн сарнилын өнцөг тус тус харгалзана. Зураг 1б–д Ритвельдийн боловсруулалтын үр дүнг үзүүлэв. Дифракцын зурагт 2θ = 40.14°, 46.19°, 68.01°, 81.83°, 85.73°-н өнцгүүдэд Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt (311), Pt (222) хавтгайн цагаан алт (Pt) -ны пикүүд илэрсэн [4-6].



Зураг 1. Катализаторуудын рентген дифракцын спектр (дээд), Ритвельдийн боловсруулалт (доод)

Полианилины дифракцын пик нь 2θ < 35° сарнилын өнцгийн мужид ажиглагдсан. Нано бөөмийн хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлээр тодорхойлно [8, 9]. Хүснэгт 1 –д нано бөөмийн

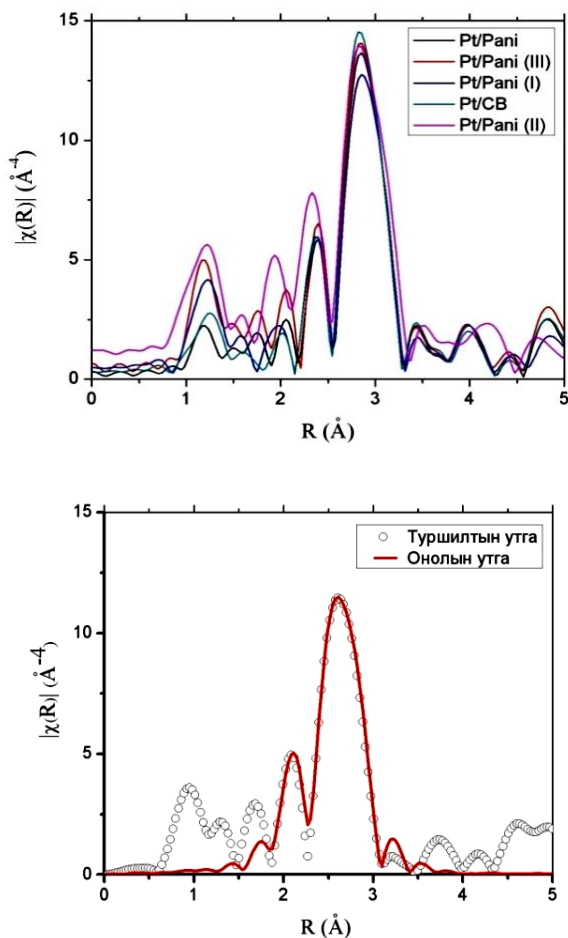
хэмжээ, Ритвельдийн боловсруулалтын Брэггийн R фактор болон χ^2 -н утгуудыг үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Ритвельдийн боловсруулалт

Дээжүүд	Бөөмийн хэмжээ (nm)	R _B фактор (%)	χ^2 (%)
Pt/CB	5.98	2.38	1.35
Pt/Pani (III)	5.93	3.38	1.21
Pt/Pani (II)	4.36	1.09	1.35
Pt/Pani (I)	3.41	3.65	1.61
Pt/Pani	4.30	2.13	1.23

Б. Рентген шингээлтийн спектрийн үр дүн

Гарган авсан Pt/CB, Pt/PANI, Pt/PANI(I-III) катализаторуудын атомын шингээлтийн спектруудийг Зураг 2а-д үзүүлэв. Босоо тэнхлэгийн дагуу радиал түгэлтийн функцийн Фурье хувиргалт, хэвтээ тэнхлэгийн дагуу атом хоорондын зайг үзүүлэв. IFEFFIT программыг ашиглан 2.2–3.3Å мужид боловсруулалтыг хийлээ.



Зураг 2. Катализаторуудын рентген шингээлтийн спектр (дээд), боловсруулалтын үр дүн (доод)

Зураг 2б-д Pt/CB дээжийн шингээлтийн спектрийн боловсруулалтын үр дүнг үзүүлэв. Атомын шингээлтийн спектрийн пикийн өндрөөс нано бөөмсийн ерөнхий хэмжээг харж болно. Зураг 2а-с үзэхэд нано бөөмийн хэмжээ Pt/CB > Pt/PANI > Pt/PANI (III) > Pt/PANI (II) > Pt/PANI > Pt/PANI (I) байна.

Хүснэгт 2. Атомын шингээлтийн спектрийн боловсруулалтын үр дүн

Дээж	Химийн холбоос	Координатын тоо	Атом хоорондын зай, (Å)	σ^2 (Å ²)	R фактор, (%)
Pt/CB	Pt – Pt	10.2	2.756	0.0036	0.07
Pt/Pani (III)	Pt – Pt	9.8	2.749	0.0096	0.003
Pt/Pani (II)	Pt – Pt	7.8	2.747	0.0017	0.002
Pt/Pani (I)	Pt – Pt	7.7	2.748	0.0037	0.0006
Pt/Pani	Pt – Pt	7.5	2.754	0.0054	0.05

σ^2 – Дебай Валлерийн фактор

Боловсруулалтын үр дүнд бид атом хоорондын зай, координацын тоог тодорхойлно (Хүснэгт 2). Боловсруулалтын фактор (R) болон Дебай Валлерийн фактор (σ^2) утгуудыг хүснэгт 2 – т үзүүлэв.

IV. ДҮГНЭЛТ

Түлшний элементэд ашиглагдах полианилинд суурилсан цагаан алтан (Pt/PANI) катализаторыг этиленгликолийн ба усан орчинд синтезлэн гарган авч, XRD болон XAS – н аргуудаар судлав. Гарган авсан катализаторуудын рентгенограммыг Ритвельдийн аргаар боловсруулж, металл нано бөөмийн хэмжээг (Pt, 3.41–5.98 нм) тодорхойллоо. Атомын шингээлтийн спектрийн боловсруулалтын үр дүнд атом хоорондын зай (2.747–2.756Å), координацын тоог (7.5-10.2) тодорхойллоо. Катализаторуудын нано бөөмийн хэмжээг тодорхойлсон XRD –н болон XAS–н үр дүнгүүд тохирч байна. Бид цаашид Pt/PANI катализаторын синтезийг бусад химийн аргуудаар дахин гарган авч харьцуулсан судалгааг хийх болно.

НОМ ЗҮЙ

1. Juijun Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. British Press. 2008.
2. C.Rayment, S.Sherwin. *Introduction to Fuel Cell Technology*. Notre Dame. 2003.
3. Jiaying Huang. *Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers*. Appl.Chem., 78, 2006, p 15 -27.
4. G.A.Rimbu, C.L.Jackson, K.Scott. *Platinum / carbon / polyaniline based nanocomposites as catalysts for fuel cell technology*. J.Adv.Mat., 8, 2006, p 611 – 616.
5. M.R.Nabid, M.Golbabaee, etc., *Polyaniline/TiO₂ Nanocomposite: Enzymatic Synthesis and Electrochemical Properties*. Int .J.Electrochem.Sci., 3, 2008, p 1117 – 1126.
6. Hongwei Chen, Lianbin Xu etc., *Polyaniline nanofiber supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells*. Nanotechnology, 17, 2006, p 5254 – 5259.
7. Shimadzu X-Ray diffractometer XRD-7000 Instruction Manual
8. Vitalij K.Pecharsky and Peter Y.Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York. 2009, p 524 - 542
9. Ingenieurwissenschaften.Freider Schieba, *Electrode structures of polymer-electrolyte fuel cells (PEFC)*. PhD Dissertation, Darmstadt 2008.