

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

Katalizator żelatynowy w ogniwach

Gelatin catalyst in fuel cells

Budziwół Ewelina^[a] Fornal Monika^[a] Pączek Adriana^[a]

[a] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

ABSTRAKT: Katalizatory znalazły zastosowanie w ogniwach paliwowych generujących energię elektryczną. W tym celu głównie są wykorzystywane katalizatory z drogich metali jak platyna (około 1500\$ za uncję). Ogniwa paliwowe potrzebują elektrod wykonanych z platyny aby doszło do redukcji tlenu. Wysokie ceny katalizatorów skutkują poszukiwaniem nowych rozwiązań. Na Uniwersytecie w Birmingham wykorzystano jako substytut żelatynę, która po wcześniejszej modyfikacji solami magnezu i żelaza zapewnia odpowiednie właściwości, kluczowe dla ogniw paliwowych.

ABSTRACT: Catalysts have been used in fuel cells that generate electricity. For this purpose are mainly used catalysts with expensive metals such as platinum (around \$ 1500 per ounce). Fuel cells need electrodes that are made of platinum to cause the oxygen reduction. The high price of catalysts lead to search for new solutions. In University of Birmingham gelatine was used as a substitute for platinum, after prior modification by means of salts of magnesium and iron to ensure a proper properties crucial for fuel cells.

Słowa kluczowe: katalizator, ogniwo paliwowe, żelatyna

1. Wstęp

W poszukiwaniu rozwiązań tańszych niż platyna grupa naukowców z Uniwersytetu w Birmingham, której przewodzi Dr Zoe Schnepf zastosowała jako katalizator żelatynę. Odkryli, że po dodaniu do niej azotanów żelaza i magnezu, zamienia się w gąbczastą strukturę. Idealnie nadaje się ona do zastosowania w ogniwach paliwowych, gdyż umożliwia swobodny przepływ gazowego paliwa oraz tlenu. Dodatkowo materiał ten wykazuje także odpowiednią aktywność katalityczną umożliwiając reakcję redukcji tlenu, a proces ten jest kluczowy dla prawidłowego funkcjonowania ogniwa [1].

2. Część teoretyczna

2.1. Ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe, ogniwa wodorowe, uważane są za przełomowe źródła energii. Urządzenia te uzyskują energię elektryczną i ciepło wprost z zachodzącej w ich wnętrzu reakcji chemicznej. Ogniwa te były znane i wykorzystywane już od dawna, ale obecny ich dynamiczny rozwój spowodowany jest poszukiwaniem czystych źródeł energii, niezależnych od paliw kopalnych. Fenomen ogniw paliwowych polega na produkcji energii bez emisji szkodliwych związków, jak tlenki siarki, azotu, węglowodory czy dwutlenek węgla. Dodatkowo charakteryzują się wysoką jakością dostarczanej energii, wysoką sprawnością oraz możliwością stosowania różnych rodzajów paliw [2]. Podstawą działania ogniw paliwowych jest reakcja chemiczna tlenu z wodorem, której jedynym produktem jest woda w postaci cieczy lub pary. Procesy zachodzące w ogniwie przebiegają na dwóch elektrodach, katodzie i anodzie, które oddzielone są od siebie za pomocą elektrolitu. Może on występować jako ciało stałe lub być w postaci płynnej, zawsze jednak jego zadaniem jest

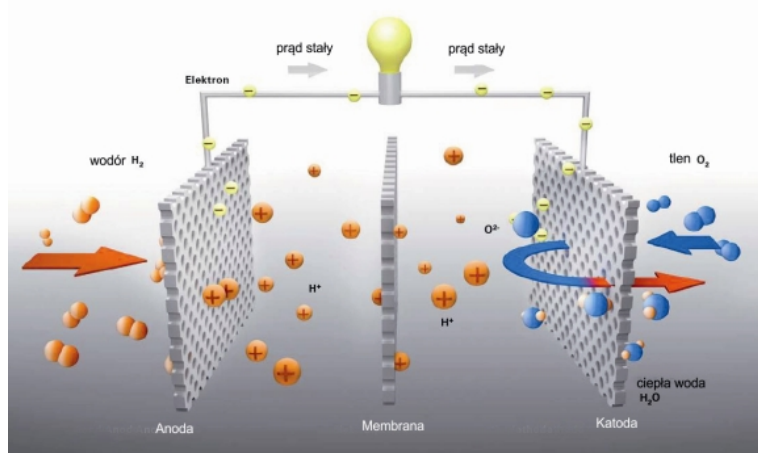
umożliwienie przepływu kationów, a jednocześnie blokowanie tego przepływu elektronom. Do anody doprowadzany jest wodór, który ulega rozbiciu na proton i elektron:



Powstałe protony wędrują do katody przez elektrolit, elektrony natomiast poruszają się tam zewnętrznym obwodem, generując prąd elektryczny. W tym samym czasie na katodzie redukcji ulega tlen:



Ostatnim etapem zachodzącym w ogniwie jest reakcja kationów wodorowych z anionami tlenowymi:



Rys.1 Zasada działania ogniwia wodorowego [4].

2.2. Katalizator

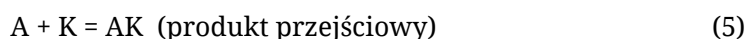
Zjawiskiem, które wpływa na szybkość reakcji jest kataliza, która opiera się na oddziaływaniu katalizatora z reagentami reakcji. Katalizator jest niezuchwalną substancją, która poprzez obniżenie energii aktywacji procesu, zwiększa szybkość osiągnięcia stanu równowagi przez układ. W obecności katalizatora reakcja zachodzi według innego mechanizmu niż reakcja pierwotna, a istotą jest wytworzenie z substratem nietrwałego przejściowego związku, który w końcowym etapie daje produkt główny oraz odtworzony katalizator [5].

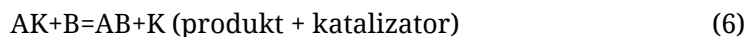
Warunkiem koniecznym do zajścia reakcji syntezy jest zderzenie dwóch cząsteczek, których suma energii kinetycznej jest większa od energii aktywacji procesu. Wysoka wartość progowej energii sprawia, że mniej zderzeń pomiędzy cząsteczkami prowadzi do reakcji syntezy, dlatego też szybkość takich reakcji jest niewielka [6].

Reakcja syntezy bez katalizatora:



Zastosowanie katalizatora zmienia drogę pierwotnej reakcji przekształcania substratów w produkty. Katalizator reaguje z cząsteczkami jednego z substratów tworząc nietrwały kompleks aktywny o niższej energii aktywacji, w porównaniu z reakcją pierwotną. Kompleks w dalszym etapie reaguje z cząsteczkami drugiego substratu, tworząc produkt główny oraz dając odtworzony katalizator. Reakcja syntezy z katalizatorem:





Stanu równowagi jaki osiąga reakcja bez katalizatora, jest jednakowy dla reakcji katalitycznej. Końcowy produkt obu reakcji jest taki sam, a obecność katalizatora nie wpływa na końcowy produkt, zmienia jedynie mechanizm reakcji, co wpływa na zwiększenie szybkości reakcji [7].

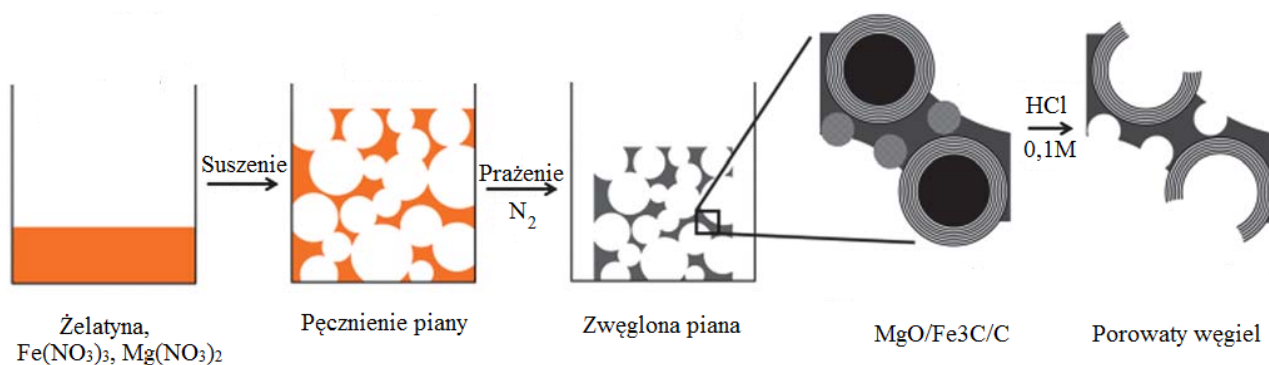
3. Część doświadczalna

3.1. Materiał badawczy

Aby zastąpić drogi katalizator platynowy naukowcy przeprowadzili eksperyment polegając na stworzeniu katalizatora żelatynowego. Jako substratu użyto żelatyny – białka zwierzęcego uzyskanego z kości, skóry, ścięgien i innych niewykorzystanych przez przemysł spożywczy tkanek zwierzęcych, który pozyskiwany jest przez częściową hydrolizę kolagenu. Kolagen to białko zbudowane m.in. z glicyny, proliny, hydrosypoliny i hydrolizyny. Ze względu na metodę pozyskiwania wyróżnia się dwa typy żelatyny, Typ A oraz Typ B. Pierwszy z nich otrzymuje się za pomocą częściowego rozkładu kolagenu za pomocą kwasu siarkowego natomiast drugi, metodą alkaliczną za pośrednictwem ługu sodowego. Żelatyna znalazła szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Używana jest do produkcji artykułów spożywczych, kosmetyków i niektórych leków. W przemyśle spożywczym wykorzystywana jest jako substancja stabilizująca oraz wiążąca, którą można spotkać m.in. w jogurtach, wyrobach cukierniczych czy galaretach lub też w formie powłok ochronnych w wędlinach. Przemysł farmaceutyczny również wykorzystuje właściwości żelatyny np. do produkcji kapsułek [8].

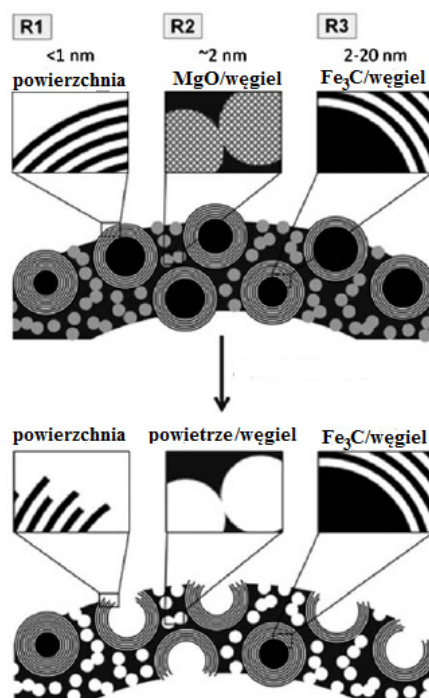
3.2. Metodyka badawcza

Roztwory azotanu magnezu i żelaza zostały wymieszane i dodane do gorącego roztworu żelatyny. Następnie próbki były poddane suszeniu odbywającemu się w powietrzu w temperaturze równej 80°C. Kolejnym etapem było spienianie zachodzące w końcowej fazie suszenia. $Mg(NO_3)_2$ i $Fe(NO_3)_3$ wykazują działanie prowadzące do powstania pianki o średnicy pęcherzyków 10-100 μm . Żelazo wiąże się z żelatyną w wyniku czego powstaje żel, który w trakcie suszenia pęcznieje, tworząc gąbkę. Po otrzymaniu piany jest ona ogrzewana do 800°C z prędkością 10°C/min co prowadzi do jej zwęglenia a także skurczu. Prażenie przeprowadzane jest w atmosferze azotu. Na tym etapie powstają cząstki MgO, Fe_3C oraz C. Następnie temperaturę obniża się do około 40°C. Próbki trawi się za pomocą HCl (0,1 M) dzięki czemu usunięty zostaje cały MgO i większość fazy Fe_3C , co potwierdzono metodą ICP- MS. Zapewnia to powstanie trimodalnego rozkładu porów. Im większa jest ilość porów tym większy jest wzrost pola powierzchni materiału co zanotowano dzięki analizie BET.



Rys.2 Proces tworzenia katalizatora żelatynowego [9].

Struktura porów w utworzonym materiale jest interesująca. Rezultatem usunięcia Fe_3C są kapsułki grafitu. Porowatość materiału katalitycznego jest następująca: pory o średnicy <5 nm pochodzą od rozpuszczonego MgO , pory o średnicy 10-20 nm to kapsułki grafitu z rozpuszczania Fe_3C , natomiast pory powyżej 100 nm pochodzą z pęcherzyków piany biopolimerowej. Oznaczenia R1 (<1 nm), R2 (1-2 nm), i R3 (2-20 nm) opisują różne części konstrukcji jak to przedstawiono na rys.3. Po trawieniu wyraźnie wzrasta obszar R1 co świadczy o tym, że powierzchnia staje się chropowata. Obszar R2 pochodzi od cząstek MgO . Po jego rozpuszczeniu pozostają pory o podobnej wielkości do wytrawionych cząstek. Region R3 przypisany jest do cząstek Fe_3C , które po działaniu kwasu w dużym stopniu zostają usunięte. Aktywność katalityczna jest generowana w dużej mierze dzięki obecności węgliku żelaza. Wpływa on na przemianę węgla amorficznego w grafit. W trakcie trawienia kwasem kapsułki grafitowe są rozrywane a powstające w ten sposób powierzchnie krawędziowe stają się centrami aktywnymi do reakcji redukcji tlenu. Kluczową rolę grafitu potwierdza fakt, że próbka wykonana bez żelaza nie wykazywała właściwości katalitycznych.



Rys.3 Struktura przed i po procesie trawienia [9].

Otrzymany materiał wykorzystywany jest do reakcji redukcji tlenu, zatem służy do wyrobu katody. W celu oceny wydajności elektrody przeprowadzono pomiary voltamperometryczne. Przy potencjale 0,2 V pojawia się wyraźny pik redukcji świadczący o właściwościach elektrokatalitycznych. Parametry tej elektrody okazują się lepsze niż niedawno odkryte węgle domieszkowane w środowisku zasadowym [9].

4. Wnioski

Multimodalna porowatość jest bardzo pożądana zwłaszcza dla materiałów katalitycznych w celu zwiększenia powierzchni. Dużym zainteresowaniem zaczynają się cieszyć biopolimery co wynika z ich właściwości takich jak m.in. zdolność do wiązania kationów metali. Wytworzenie nanokompozytu MgO/Fe₃C/C z wykorzystaniem biopolimerów jak żelatyna jest możliwe pod warunkiem, że trwałości dwóch tlenków pośrednich są wystarczająco różne. Dzięki trawieniu cząstek MgO i Fe₃C możliwe jest wprowadzanie do materiału zarówno mikro jak i makro porów oraz grafitowych "kapsulek". Otrzymywane taką drogą materiały wykazują wysoką wydajność w reakcji redukcji tlenu. Węgliki metali jako katalizatory są atrakcyjne szczególnie dlatego, że stwarzają możliwość zastąpienia drogich metali szlachetnych, jak na przykład wcześniej wspomniana platyna.

Literatura

- [1] <http://laboratoria.net/technologie/19941.html> (21/06/2016)
- [2] Ognia paliwowe, wodór, metanol i biomasa szansą rozwoju obszarów wiejskich i zurbanizowanych, Wiesław Ciechanowicz, Stefan Szczukowski, Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego, Olsztyn 1926
- [3] Ognia paliwowe typu PEM : teoria i praktyka, Arkadiusz Małek, Mirosław Wendeker, Politechnika Lubelska, Lublin 2010
- [4] <http://www.instalator.pl/2015/05/ogniwa-paliwowe-1-grzewcza-kanapka> (21/06/2016)
- [5] Kataliza i katalizatory Tadeusz Milk, Warszawa 1975,
- [6] Wybrane zagadnienia nt. reaktorów heterogenicznych, Reaktory chemiczne, wykład 6 2016, Paweł Pasierb
- [7] Inżynieria reaktorów chemicznych, Tom I i II, A. Bughardt, G. Bartelmus, PWN Warszawa 2001
- [8] Otrzymywanie białka niskotemperaturowego mocno żelującego (żelatyny) metodami chemicznymi; Zygmunt Kowalski, Marcin Banach Agnieszka MAKARA – Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Krakowska, Kraków
- [9] Doped-carbon electrocatalysts with trimodal porosity from a homogeneous polypeptide gel - Z. Schnepf et al, J. Mater. Chem. A; 2013, DOI: 10.1039/C3TA12996A