

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**РАЗРАБОТКА КИСЛОРОДНО-ВОЗДУШНОГО КАТОДА ДЛЯ
МИКРОБНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 413 группы

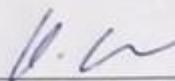
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Юровой Ангелины Анатольевны

Научный руководитель

д.х.н., профессор

 25.06.21

И.А. Казаринов

Подпись, дата

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В современном мире остро стоит проблема очистки сточных вод. Ежедневно идёт загрязнение чистой питьевой воды в результате жизнедеятельности человека, работы заводов и ферм. Только в России реки совокупно несут в моря 46 тыс. км³ испорченной воды в год. Сточные воды рек находятся на 1 месте по загрязнению мирового океана. Поэтому их очистка – одна из важнейших задач для химиков всего мира.

Поступление неочищенных сточных вод в природу приводит к негативным последствиям: снижение продуктивности водоёмов, замещение ценных видов растений и животных паразитными, вымиранию некоторых видов животных или появление долговременных тяжёлых последствий для биосообщества, в том числе и человека.

Существует несколько биологических стратегий обработки промышленных и сельскохозяйственных сточных вод, а именно: микробные топливные элементы (МТЭ), метаногенное анаэробное ферментативное расщепление, биологическое производство водорода, ферментация для получения ценных продуктов [1]. Эти стратегии приводят к выработке биоэнергии (электричество, метан, водород) и ферментативному получению биохимикатов. Однако для внедрения каждой из технологий существуют научно-технические проблемы.

При разработке микробных топливных элементов, предназначенных для конверсии органических веществ сточных вод в электричество важнейшей проблемой является создание эффективных катодов.

Работа катода существенным образом влияет на генерацию электричества в микробном топливном элементе. Кислород – это наиболее подходящий электронный акцептор для МТЭ, благодаря его высокому редокс-потенциалу, низкой цене, доступности, устойчивости и отсутствию химических отходов (вода является единственным конечным продуктом его работы). Однако низкая скорость восстановления кислорода на поверхности

графитовых электродов является одним из лимитирующих факторов для оптимальной работы МТЭ, поэтому требуются катализаторы. Обычно в этом плане в качестве катализатора используют платину для растворенного кислорода или воздушных катодов. Однако её применение ограничено из-за высокой её стоимости и возможности отравления компонентами, присутствующими в растворе.

Цель работы – разработка высокоэффективного кислородно-воздушного катода для микробного топливного элемента, предназначенного для конверсии сточных вод, содержащих органические вещества, в электрическую энергию.

Задачи:

1. подбор рабочей методики изготовления электрокатализатора;
2. оценить влияние Pt_xNi/C катализатора на изменение пористой структуры тканей УВИС-АК-В-170 и УВИС-АК-Т;
3. оценить влияние Pt_xNi/C катализатора на электрохимические свойства рабочих электродов и сравнить вольтамперные кривые процесса катодного восстановления рабочих электродов в атмосфере аргона, воздуха и кислорода.

Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из перечня сокращений, условных обозначений и символов, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, 2 приложений и списка используемых источников, включающего 38 наименований. Работа изложена на 42 листах машинописного текста, содержит 16 рисунков, 5 таблиц.

Основное содержание работы

1 Биологические топливные элементы

В современной биоэнергетике идея получения электричества с использованием механизмов живой природы реализуется путем разработки экологически безопасных, неиссякаемых и недорогих биологических топливных элементов. В таких электрохимических устройствах химическая энергия превращается в электрическую с помощью биокатализаторов [2]. Ими могут быть ферменты (ферментные топливные элементы) или органеллы и целые клетки (микробные топливные элементы), в которых энергия трансформируется за счет метаболической активности микроорганизмов. Широкое внедрение таких элементов позволит значительно снизить потребление органического топлива, не уменьшая при этом уровень энергопотребления.

2 Микробные топливные элементы

Микроорганизмы для выработки электроэнергии могут использоваться в четырех типах МТЭ [3]:

1) В них микроорганизмы производят электрохимически активные вещества посредством ферментации или метаболизма. Для целей генерации энергии в отдельных реакторах производятся топлива и транспортируются к аноду обычного топливного элемента. В них микробный биореактор отделён от собственно топливного элемента (рис. 1, а). Это микробные топливные элементы косвенного действия.

2) В них процесс микробиологической ферментации протекает непосредственно в анодном отсеке топливного элемента (рис. 1, б). Это микробные топливные элементы прямого действия.

3) Медиаторные микробные топливные элементы. Они также относятся к микробным топливным элементам прямого действия. В них медиаторы электронного переноса переносят электроны между микробной

биокаталитической системой и электродом. Молекулы медиатора принимают электроны от цепи биологического переноса электронов микроорганизмов и переносят их к аноду биотопливного элемента.

4) Безмедиаторные микробные топливные элементы. В них металловосстанавливающие бактерии, имеющие цитохромы в наружной мембране и способные электрически контактировать с электродной поверхностью, непосредственно напрямую обеспечивают работу микробного топливного элемента.

3 Медиаторные микробные топливные элементы

Молекулы медиатора должны удовлетворять следующим требованиям [4]:

1) окисленный медиатор должен легко проникать через бактериальную мембрану к восстановленным частицам внутри бактерий;

2) редокс-потенциал медиатора должен соответствовать потенциалу восстановленного метаболита;

3) медиатор ни в одной степени окисления не должен мешать другим метаболическим процессам;

4) восстановленный медиатор должен легко покидать клетку через бактериальную мембрану;

5) медиаторы и в окисленном, и в восстановленном состояниях должны быть химически устойчивыми в растворе электролита, легко растворимы и не должны адсорбироваться на бактериальных клетках и электродной поверхности;

6) электрохимическая кинетика процесса окисления восстановленного состояния медиатора на электроде должна быть быстрой.

4 Катоды для микробных топливных элементов

Катодные катализаторы (катализаторы электровосстановления молекулярного кислорода) являются наиболее важной составной частью, определяющей эффективность функционирования ТЭ в целом. При этом они должны отвечать ряду требований: обеспечивать эффективное восстановление

кислорода непосредственно до воды без образования пероксида водорода, быть коррозионно-устойчивыми при использовании протонообменных полимерных электролитов при разработке водородовоздушных ТЭ и, кроме того, быть толерантными в отношении спиртов в спиртово-воздушных топливных элементах [5].

Кислород – это наиболее подходящий электронный акцептор для МТЭ, благодаря его высокому редокс-потенциалу, низкой цене, доступности, устойчивости и отсутствию химических отходов (вода является единственным конечным продуктом). Однако низкая скорость восстановления кислорода на поверхности графитовых электродов является одним из лимитирующих факторов для оптимальной работы МТЭ. Поэтому платину обычно используют в качестве катализатора для растворенного кислорода или воздушных катодов.

5 Реактивы и рабочий электрод

В качестве рабочего электролита использовали 0,5М раствор серной кислоты H_2SO_4 , который заливали в трёхэлектродную ячейку. Объем раствора варьировался от 15 до 20 мл, в зависимости от погружённого в него электрода. Необходимо было создать такие условия, что бы ткань была полностью в растворе, а сам механизм крепления – нет.

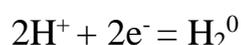
Стационарные электроды были выбраны в качестве рабочих электродов, которые представляли собой ткани УВИС-АК-В-170 чистый, УВИС-АК-В-170 с нанесённым $PtNi/C$ катализатором, УВИС-АК-Т чистый, УВИС-АК-Т с нанесённым $PtNi/C$ катализатором.

Непосредственно перед экспериментом проводилась обработка поверхностей электродов, которая выражалась в промывании дистиллированной водой. Целью такой обработки являлось удаление с поверхности загрязнений, оставшихся после предыдущего эксперимента или попавших посторонних частиц во время хранения.

6 Методика нанесения электрокатализатора на поверхность рабочего электрода

Из тканей УВИС-АК-В-170 и УВИС-АК-Т вырезали по 2 электрода общей площадью равной 4 см². Далее отбирали по одному электроду каждой ткани и наносили на них Pt_xNi/C-электрокатализатор стеклянной пипеткой в объёме 0,25 мл с каждой стороны и просушивали в сушильном шкафу при температуре 80°C в течение 1,5 часов.

Pt_xNi/C-электрокатализатор готовили на углеродной подложке посредством химического восстановления прекурсоров металлов из углеродной суспензии на основе водно-глицеринового растворителя. Для этого графитированный порошкообразный углерод с высокоразвитой удельной площадью поверхности 250-280 м²/г обрабатывали платинохлороводородной кислотой (H₂PtCl₆ • 6H₂O) и хлоридом никеля (NiCl₂ • 6H₂O). Углеродную суспензию готовили таким образом, чтобы молярное соотношение Pt:Ni составляло 3:1, а теоретическое содержание Pt в синтезируемом Pt_xNi/C было приближённо равно 30 мас. %. Металлы восстанавливали с помощью водного раствора боргидрида натрия (NaBH₄), который медленно, при перемешивании добавляли к углеродной суспензии, содержащей соединения платины и никеля.



В процессе суспензию Pt_xNi/C-электрокатализатора фильтровали на воронке Бюхнера и многократной промывке, после чего порошок электрокатализатора высушивали при 80-100°C в сушильном шкафу в течение 2-3 часов.

После чего к суспензии добавляли фторопласт (Ф2М) в объёме 10 мас. % и в качестве связующего вещества использовали ДМФА 1,5 мл. Смесь подвергали диспергированию ультразвуком в ультразвуковой бане в течение 5 минут.

Для сравнительного исследования электрохимической активности полученных Pt_xNi/C-материалов использовали потенциодинамический метод на стационарном электроде площадью 4 см², который покрывали Pt_xNi/C-электрокатализатором.

7 Влияние Pt_xNi/C катализатора на изменение пористой структуры тканей УВИС-АК-В-170 и УВИС-АК-Т

Методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) было исследовано 4 типа образцов: УВИС-АК-В-170 чистый, УВИС-АК-В-170 с нанесённым Pt_xNi/C катализатором, УВИС-АК-Т чистый, УВИС-АК-Т с нанесённым Pt_xNi/C катализатором.

В случае с тканью УВИС-АК-В-170 пористая структура при нанесении Pt_xNi/C катализатора изменилась незначительно. Это видно по значениям общей удельной поверхности, по размеру и распределению пор по радиусам. В случае с тканью УВИС-АК-Т с нанесённым Pt_xNi/C катализатором общая площадь и размер пор значительно уменьшились. На это повлияла толщина и размеры пор ткани; в первом случае ткань более толстая с более мелкими порами, а во втором – тонкая с более крупными порами, что позволило лучше пропитать и покрыть её электрокатализатором. Однако и после пропитки тканей электрокатализатором удельная поверхность ткани УВИС-АК-Т в 1.5 раза превышает удельную поверхность электродов из ткани УВИС-АК-В-170.

8 Влияние Pt_xNi/C катализатора на электрохимические свойства рабочих электродов и сравнить вольтамперные кривые процесса катодного восстановления рабочих электродов в атмосфере аргона, воздуха и кислорода

Полученные результаты показывают, что разработанная методика приготовления никель-платинового катализатора, выбор углеграфитовых материалов для изготовления рабочих позволяют значительно повысить скорость восстановления кислорода в растворах серной кислоты, насыщенных воздухом или кислородом. Это является хорошей основой для разработки эффективного кислородно-воздушного катода для микробного топливного элемента, предназначенного для конверсии сточных вод, содержащих органические вещества, в электричество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведена разработка кислородно-воздушного электрода для микробных топливных элементов. В качестве электрокатализатора была предложена смесь Pt_xNi/C с молярным соотношением Pt:Ni соответствует 3:1.

2. Пористая структура ткани УВИС-АК-В-170 при нанесении Pt_xNi катализатора изменилась незначительно. В то время как поры ткани УВИС-АК-Т после нанесения электрокатализатора значительно уменьшились. Это видно по значениям общей удельной поверхности, размеру пор, и распределению пор по размерам.

3. Анализ поляризационных кривых процессов катодного восстановления кислорода и кислорода воздуха свидетельствует о существенном ускорении катодного восстановления кислорода в присутствии разработанного катализатора.

4. В настоящее время актуальной задачей является разработка неплатиновых электрокатализаторов восстановления кислорода воздуха, что обусловлено современными прикладными задачами – использованием микробных топливных элементов в технологиях очистки сточных вод от органических веществ.

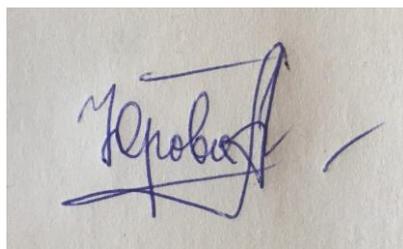
1) Моделирование процесса очистки сточных вод с помощью микробных электрохимических технологий / М. О. Мещерякова, Л. В. Карамышева, И. А. Казаринов // Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых, Энгельс, 25–28 апреля 2017 года. – Энгельс: Государственное автономное учреждение дополнительного профессионального образования «Саратовский областной институт развития образования», 2017. – С. 213-218.

2) *Logan E., Rabaey K. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies // Science. 2012. Vol. 337. P. 686-690.*

3) *Largus T. Angenent, Khursheed Karim, Muthanna H. Al-Dahhan, Brian A. Wrenn, Rosa Domiguez-Espinosa. Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater // TRENDS in Biotechnology. 2004. Vol.22. № 9. P.478-485.*

4) Казаринов, И. А. Конверсия органических отходов в электрическую энергию с помощью микробных электрохимических технологий / И. А. Казаринов, М. О. Мещерякова, Л. В. Карамышева // Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 207-225. – DOI 10.18500/1608-4039-2016-4-207-225.

5) *Shukla A. K., Suresh P., Berchmans S., Rajendran A. Biological fuel cells and their applications // Current Science. 2004. Vol. 87, № 4. P. 455–468.*



25.06.2021