

Въздушни катоди с електропроводими слоеве

Благовеста Мидюрова, Ралица Колева, Ахмед Айдан, Валентин Ненов

Air cathodes with conductive layers: *The aim of this research was to develop air cathode with catalyst layers of different materials - epoxy resin, carbon cloth and carbon black (Vulcan). The specific electrical conductivity of composite materials based on carbon fiber including Vulcan (Epoxy resin:Vulcan/ Fiber - 2:1) is $4.32 \cdot 10^{-3}$ S/ m to improve some air cathode properties. Cyclic Voltammetry was applied for rapid analysis of redox potentials of the electroactive species, as well as convenient evaluation of the effect of media upon the redox processes. Using as a catalyst layer the composition of Epoxy resin:Vulcan/ Fiber - 2:1, it was found that such a layer possesses more stable behaviour in the CV (voltage) area in comparison with Epoxy resin: Fiber-2: 1.*

Key words: air cathode, conductive binder, microbial fuel cell.

ВЪВЕДЕНИЕ

Микробиологичните горивни клетки (МГК) са познати като инструмент за превръщане химичната енергия на органичните субстрати в електрическа. Този процес се осъществява чрез специфичната биохимична активност от определени групи на микроорганизми. По същество тези микроорганизми окисляват органичните субстрати в анаеробни условия за сметка на алтернативни крайни акцептори на електрони във външната среда. Основните ограничения за използването при МГК е получаването на ниска плътност на мощността и напрежението. Поради тази причина много колективи правят опити за увеличаване на мощността чрез различни модификации на електродите, нанасяне на катализаторни слоеве и промени в дизайна на катода. В катодната камера е необходимо наличието на акцептор на електрони, когато катодът е въздушен се използва най-евтиния източник - кислородът от въздуха [1]. Електроните и протоните се свързват с използвания акцептор (кислород или химически реагент) до молекула вода. Въздушният катод е една алтернатива за подобряване на реакциите протичащи в МГК. Една класическа система използва потопен катод с катализатор (най-често платина), което осъществява процеса на генериране на електричество [2].

Въглеродните неметални катализатори като активен въглен, въглеродно платно и въглеродни сажди (Vulcan) са обещаваща алтернатива за приложение в микробиологични горивни клетки, поради подобряване ефективността на електрохимичните процеси. Когато катализаторът се нанася върху подложка или метална мрежа е необходимо да се осигури свързващото вещество, което представлява вид полимер и изпълнява важна роля в поддържането на добрата адхезия на фазите. Целта му е - намаляване на дифузията на кислород от въздуха, стабилен пренос на протони във водната фаза и следователно по-високи стойности на генерираната електроенергия [3]. Като свързващо вещество са използвани много видове полимери като Nafion, политетрафлуоретилен (PTFE), полианилин (PANI), епоксидни смоли и др. Crosby, J. M., 1982 [4] проследява проводимостта на композитни материали с въглеродни пълнители.

Производствения въздушен катод VITO (Belgium) съставен от активен въглен на прах (70–90 wt%; Norit SX) и PTFE (70% porosity, 0.13 kg/m²) получен чрез студено пресоване при налягане от 150 Bar върху Ni мрежа генерира максимална плътност на мощността 1220 mW / m² в сравнение с 1060 mW / m² с въздушен катод от въглеродно платно с катализатор от Pt [5]. В проучванията на Dumas, C et al., [6] се коментира проблема за осигуряването на добра проводимост чрез приложението на метални електроди. Доказано е, че електрод от неръждаема стомана с 6% молибден (UNS S31254) може да бъде използван като анод дори в електролит от морска вода. По този начин неръждаемата стомана може да се използва като алтернатива на скъпите електроди.

За конкретното определяне характеристиките на МГК се изискват специални електрохимични инструменти [7]. Поляризационните криви представляват мощен инструмент за анализ и охарактеризиране на катода. Те представят напрежението като функция на тока (режим галваностат) или тока като функция на напрежението (режим потенциостат) [8]. Чрез цикличните волтамограми на всеки катод можем да направим бърза сравнителна оценка за потенциала на катода и да прогнозираме как това ще повлияе на електрохимичните процеси в микробиологичната горивна клетка.

Независимо от активната иновационна дейност в областта, проблемът продължава да е актуален и значим, което стимулира изследователите към създаване на нови въздушни катооди, както и охарактеризирането им с по-точни и прецизни методи. Има прогрес в дизайна на новите въздушни катооди поради използването на различни електропроводими материали като катализаторни слоеве, чрез които се подобрява кинетиката на катодните реакции.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Целта на настоящото научно изследване е изработване на въздушни катооди с катализиращи електропроводими слоеве на основа епоксидна смола и въглеродни пълнители, които да бъдат приложени в микробиологични горивни клетки. За този вид експерименти е необходима полимерна матрица. В нашата работа използваме епоксидна смола и вторична фаза от електропроводим материал – въглеродни влакна и въглеродни сажди (Vulcan) .

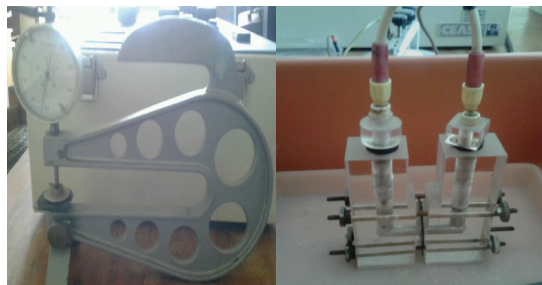
Разработване на различни състави и тестване за проводимост

Подготвени са различни състави. Базираны на следните материали:

- Епоксидна смола, СД "Биогаз инженеринг", индекс № 603-074-00-8
- Carbon black, VULCAN, CABOT; VXC72R, LOT-3416840
- Carbon fiber

Композитните материали се хомогенизират чрез разбъркване и механично се пресоват докато са в течно състояние. Съставите са показани на табл.1. Масовите проценти на пълнителите са 33% за двата състава. Пресоването е извършено между листи от алуминиево фолио с приблизителна дебелина от 1 mm за получаването на гладка повърхност на образците. Получените композитни материали се сушат при стайна температура (18-20°C) в продължение на 24 часа. Дебелината на образците е измерена с дебеломер.

Електрическата проводимост – χ (electrical conductivity), μS ; mS на композитните материали е определена чрез живачно- контактният метод на лабораторна клетка, съдържаща две запълнени с живак половинки. Измерването е направено чрез платинови електроди и измервателен прибор – кондуктометър тип ОК-102/1 Radelkis (Унгария) - фиг.1. [9]



Фиг.1. Дебеломер и лабораторна клетка за определяне на електропроводимост

Специфичната електропроводимост е изчислена по формулата:

$$\gamma = \chi \cdot d \cdot 10^{-4} / S \quad , [S/m]$$

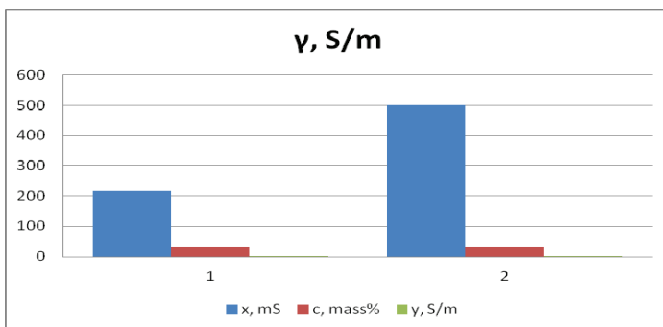
където: χ – е измерената електрическа проводимост, S; d – дебелината на образеца, mm и S – контактна площ, $1 \cdot 10^{-4} m^2$;

Получените резултати са показани на табл.1 и на фиг.2.

Табл.1. Съотношение на полимер/пълнител и видове проводимости

Номер	Съотношение	χ - electrical conductivity, μS , mS	d – sample thickness, mm	γ - specific electrical conductivit y, S/m
1.	2:1 Vulkan+Fiber	215 mS	2.01	$4.32 \cdot 10^{-3}$
2.	2:1 Fiber	500 mS	1.32	$6.60 \cdot 10^{-3}$

Данните от таблица 1 показват висока специфична електропроводимост на композитните материали с пълнител от Carbon fiber (въглеродни влакна) - $6.60 \cdot 10^{-3}$ S/ m. Докато съставите с вторична фаза Vulcan и Carbon fiber показаха проводимост от порядъка на $4.32 \cdot 10^{-3}$ S/ m.



Фиг.2. Графично представяне на електрическа и специфична проводимост

След определяне на проводимостта слоевете се нанасят с помощта на шпатула върху метална мрежа под $0.25 \mu m$ с размер 30mm. След 24h сушене на стайна температура са нанесени дифузионни слоеве от политетрафлуоретилен, който има важна роля за осъществяване на дифузията на кислорода.

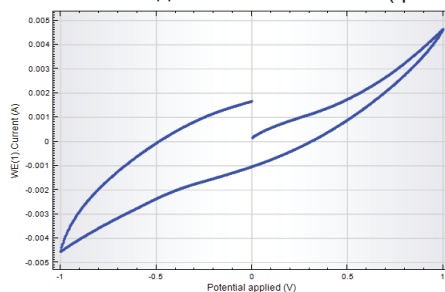
Изследване на електрохимичните показатели на въздушните катоди

За да се изследват електрохимичните показатели на получените въздушни катоди е създадена тестова електрохимична клетка. Електролита в клетката е от 500 mM разтвор на NaCl за осигуряване на добра проводимост. Чрез потенциостат *Autolab potentiostat/galvanostat - Metrohm Autolab B.V.* се контролират и потенциала (в режим потенциостат) и тока (в режим галваностат) на изследвания електрод с цел изучаване на електрохимичните му параметри. Системата е три електродна: работен (анод или катод), референтен и сравнителен електрод. Цикличната

волтаметрия е стандартен инструмент в електрохимията чрез който може да бъде направен бърз сравнителен анализ за потенциала на катода.

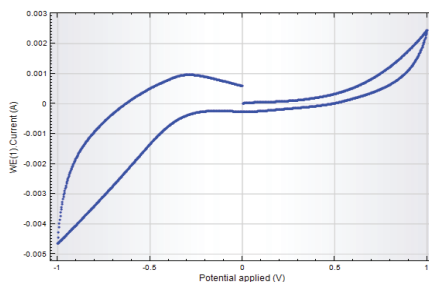
Извършени са изследвания с два електрода:

- а) Електрод със състав Епоксидна смола: Vulcan/Fiber - 2:1(фиг.3.);
- б) Електрод със състав Епоксидна смола: Fiber - 2:1(фиг.4.);



Фиг.3. Волтамограма на въздушен катод с катализиращ слой Епоксидна смола: Vulcan/Fiber - 2:1

Данните представени на фиг.3. показват, че стойността на тока на първия катод е около – 47 mA при зададен обхват на потенциала от -1 до 1V.



Фиг.4. Волтамограма на въздушен катод с катализиращ слой Епоксидна смола: Fiber - 2:1

Аналогични са резултатите представени на фиг.4., показващи приблизително същата стойност на тока в диапазона на зададения потенциал. За ефективното протичане на електрохимичните реакции на катода трябва стойността на остатъчния ток да е по - малка т.е. по - широк диапазон на работната област. При първия катод е по- симетрично изразена кривата на волтамограмата и тока достига до 18 mA, докато при втория катод стойността е по-ниска и е около 10 mA. По литературни данни потенциала на въздушен катод от въглеродно платно инкорпорирано с Pt чрез цикличната волтаметрия е в граници от -19 ± 8 mV, стойности, които са близки до наблюдаваните от нас [10]. Поради факта, че условията при които се провеждат експериментите са едни и същи, можем да предположим, че характеристиките на катода с пълнител Vulcan и въглеродни нишки са по-добри поради осъществяване на по-добър контакт между зърната от Vulcan и нишките от въглерод. Използването на нови катализаторни слоеве с епоксидна смола и Vulcan може да подобри възможностите за приложение на МГК в реални условия поради понижаване на производствените разходи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени и охарактеризирани са композитни материали на основа епоксидна смола с графитно платно и Vulcan (графитни сажди). Установено е, че:

- Вида на пълнителите влияе на характеристиките на получените електропроводими композити.
- Направен е сравнителен електрохимичен анализ за охарактеризирането на въздушни катоди с електропроводими слоеве.
- При използване като катализиращ слой на композицията от Епоксидна смола: Vulcan/Fiber - 2:1, бе установено по - стабилно поведение и по -голям диапазон на работната област в сравнение със състав Епоксидна смола: Fiber - 2:1.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] He Z., H. Shao, L.T. Angenent, Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22 (12), 3252-3255,
- [2] Oh S., B. Min and B. Logan, Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4900–4904
- [3] Logan B.E., Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells, *Nat Rev Microbiol*, 2009, 7, 375-381
- [4] Crosby, J. M., C. A. Carreno, K. L. Talley, Melt processible fluoropolymer composites, *Polymer Composites*, 1982, 3, 97-100
- [5] Zhang F., S. Cheng, D. Pant, G. Van Bogaert, B. E. Logan, Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11 (11), 2177-2179
- [6] Dumas C., R. Basseguy and A. Bergel, Electrochemical activity of *Geobacter sulfurreducens* biofilms on stainless steel anodes. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 (16), 5235-5241
- [7] Logan B.E., J. M. Regan, Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.* 2006, 14, (12), 512–518
- [8] Niessen J., U. Schröder, F. Scholz, Exploiting complex carbohydrates for microbial electricity generation - a bacterial fuel cell operating on starch. *Electrochem. Commun.* 2004, 6, 955–958
- [9] Subrahmanyam, V., N. Lakshmenarayanaiah, A rapid method for the determination of electrical conductance of ion-exchange membranes, *Journal of Physic Chemistry*, 1968, 72, 4314-4315
- [10] Kakarla R., J. R. Kim, B.H. Jeon, B. Min, Enhanced performance of an air-cathode microbial fuel cell with oxygen supply from an externally connected algal bioreactor, *Bioresource Technology* 2015, 195, 210–216

За контакти:

Благовеста Мидюрова, докторант към Катедра “ТВНВС” Университет “Проф.д-р Ас. Златаров”, тел.: 0888784893, e-mail: blagi77@abv.bg

Ралица Колева, докторант към Катедра “ТВНВС” Университет “Проф.д-р Ас. Златаров”, e-mail: koleva.ralica@gmail.com

Ахмед Айдан, доктор в American University of Sharjah UAE, e-mail: aidan@aus.edu

Валентин Ненов, професор към Катедра “ТВНВС”, Университет “Проф.д-р Ас. Златаров”, тел.: 0887698169 e-mail: vnenov@btu.bg

Докладът е рецензиран



**РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „АНГЕЛ КЪНЧЕВ”
UNIVERSITY OF RUSE „ANGEL KANCHEV“**

ДИПЛОМА

**Програмният комитет на
Научната конференция RU&SU'15
награждава с КРИСТАЛЕН ПРИЗ
“THE BEST PAPER”**

**БЛАГОВЕСТА МИДЮРОВА, РАЛИЦА КОЛЕВА,
АХМЕД АЙДАН, ВАЛЕНТИН НЕНОВ
автори на доклада
“Въздушни катоди с електропроводими слоеве”**

DIPLOMA

**The Programme Committee of
the Scientific Conference RU&SU'15
Awards the Crystal Prize "THE BEST PAPER"
BLAGOVESTA MIDYUROVA, RALITSA KOLEVA,
AHMED AIDAN, VALENTIN NENOV
authors of the paper
“Air cathodes with conductive layers“**

*РЕКТОР
RECTOR*

*чл.-кор. проф. д.т.н. Христо Белоев, DHC
Prof. Hristo Beloiev, PhD, DSc, DHC*

17.10.2015