



Kraków, 24 czerwca 2020 r.

Nowatorski katalizator zbudowany z nanocząstek Pt, Re oraz SnO₂ jako materiał anodowy w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem

Naukowcom z Zakładu Nanomateriałów Funkcjonalnych Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk udało się zaprojektować i wytworzyć funkcjonalny trójskładnikowy katalizator Pt/Re/SnO₂/C jako materiał anodowy w ogniwie paliwowym zasilanym etanolem. Było to możliwe dzięki zsyntetyzowaniu nanocząstek platyny, renu i tlenku cyny o odpowiedniej strukturze oraz zapewnieniu fizycznego kontaktu między nimi. Pozwoli to na produkcję wydajniejszych, bardziej ekologicznych i tańszych katalizatorów do ogniw paliwowych.

Jednym z największych wyzwań, przed którymi stoi współczesna nauka, jest rozwój nowych, wydajnych i przyjaznych dla środowiska technologii przekształcania energii chemicznej w energię elektryczną. Takim alternatywnym źródłem energii stają się ogniwa paliwowe zasilane etanolem. Związek ten wydaje się być idealnym paliwem przyszłości, ponieważ w porównaniu z metanolem czy wodorem charakteryzuje się znacznie niższą toksycznością, łatwością przechowywania i transportu, a także może być pozyskiwany z biomasy. Niestety, katalizatory stosowane w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem (Direct Ethanol Fuel Cell – DEFC) nie są wystarczająco wydajne i zamiast oczekiwanego końcowego produktu utleniania etanolu, czyli dwutlenku węgla, wytwarzają głównie produkty uboczne. Substancje te silnie adsorbują się na powierzchni platyny, która jest najczęściej używanym katalizatorem. W ten sposób blokują miejsca aktywne katalitycznie oraz uniemożliwiają dalszy przebieg reakcji, powodując tak zwane zatrucie katalizatora i obniżając wydajność całego urządzenia. Kluczowym wyzwaniem jest więc opracowanie odpowiedniego rodzaju katalizatorów.

Katalizatory oparte na platynie są powszechnie stosowane w ogniwach paliwowych DEFC. Na powierzchni platyny zachodzi adsorpcja etanolu, co pozwala na rozpoczęcie reakcji jego utleniania (Ethanol Oxidation Reaction – EOR). Problemy wynikające z zatrucia można rozwiązać poprzez dodanie do platyny innych składników, takich jak metaliczny rod oraz tlenki cyny, które wpływają na poprawę wydajności reakcji EOR, ponieważ pełnią unikalną i indywidualną rolę w szlaku utleniania etanolu. Rolą rodu jest rozszczepienie wiązania węgiel-węgiel w molekułę etanolu, podczas gdy dwutlenek cyny dostarcza grup wodorotlenowych do utleniania związków pośrednich i pomaga odblokować nieaktywną powierzchnię platyny. Poza rodem i cyną stosuje się również takie pierwiastki jak Ru, Ir, Cu, Fe, Co, Ni i wiele innych. Szeroko zbadany został też trójskładnikowy nanokatalizator zawierający nanostop platyny i rodu osadzony na tlenku cyny, który obecnie jest uznawany za jeden z najbardziej wydajnych i selektywnych układów w reakcji utleniania etanolu. Sugeruje się również, że kluczową rolę odgrywa fizyczny kontakt między nanocząstkami.

Naukowcy z Zakładu Nanomateriałów Funkcjonalnych Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk, pracujący pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Magdaleny Parlińskiej-Wojtan, podjęli się zaprojektowania i wytworzenia nowego materiału mogącego spełniać rolę katalizatora anodowego. W tym celu postanowili przeanalizować wpływ renu, użytego jako jednego z trzech składników katalizatora, na poprawę wydajności reakcji utleniania etanolu. Ponadto badacze założyli, że wykorzystując oddziaływania międzycząsteczkowe i pomiary potencjału elektrokinetycznego, możliwe będzie połączenie oddzielnie zsyntetyzowanych nanocząstek Pt, Re i SnO₂ w podwójne

oraz potrójne kombinacje, tak aby pozostawały one ze sobą w kontakcie fizycznym. Na takie połączenie pozwalają przeciwne wartości potencjału elektrokinetycznego poszczególnych rodzajów nanocząstek. Wykonując badania stabilności, uczeni starali się również, aby otrzymany przez nich katalizator charakteryzował się trwałością, gdyż degradacja komponentów nanokatalizatora jest poważnym czynnikiem ograniczającym stabilność i komercjalizację katalizatorów.

W pierwszym etapie prac dokonaliśmy optymalizacji procesów otrzymywania poszczególnych nanocząstek: platyny, renu i tlenku cyny, które miały wchodzić w skład ewentualnego katalizatora anodowego – opisuje szczegóły prowadzonych badań dr inż. Elżbieta Drzymała, główna autorka artykułu. – Następnie połączyliśmy indywidualnie zsyntezowane nanocząstki ze sobą, by zapewnić kontakt pomiędzy nimi, wykorzystując oddziaływania międzycząsteczkowe. Otrzymaliśmy w ten sposób dwu- oraz trójskładnikowe układy nanocząstek, które następnie zostały zdeponowane na podłożu węglowym w celu równomiernego rozłożenia i zapewnienia molekułom etanolu jak najlepszego dostępu do aktywnych powierzchni. Kolejnym krokiem było zbadanie właściwości elektrochemicznych wybranych układów dwu- i trójskładnikowych w perspektywie ich potencjalnego wykorzystania jako materiału anodowego w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem. Na koniec porównaliśmy rezultaty naszych prac z komercyjnie dostępnym katalizatorem platynowym.

Otrzymane wyniki okazały się bardzo istotne i zachęcające do dalszych badań nad tego typu materiałami. Uzyskany przez krakowską grupę katalizator zbudowany z nanocząstek Pt, Re i SnO₂ może zostać z powodzeniem użyty jak katalizator anodowy w ogniwach paliwowych zasilanych etanolem. Analizy przeprowadzone za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) w połączeniu z wykorzystaniem spektroskopii EDS pozwoliły potwierdzić istnienie połączeń pomiędzy nanocząstkami tworzącymi katalizator trójskładnikowy Pt/Re/SnO₂/C (rysunek). Za pomocą technik voltamperometrycznych doświadczalnie stwierdzono, że ten trójskładnikowy katalizator wykazuje ponad dziesięciokrotnie wyższą aktywność w reakcji utlenienia etanolu w porównaniu z komercyjnie dostępnym katalizatorem platynowym. Ponadto udowodniono, że katalizator Pt/Re/SnO₂/C charakteryzuje się najlepszą stabilnością – po przeprowadzonych testach zachowywał blisko 96% elektrochemicznie aktywnej powierzchni (w porównaniu do 12% w przypadku komercyjnego katalizatora). Istotny jest również fakt, że reakcja utleniania etanolu dla trójskładnikowego katalizatora zaczyna się najwcześniej – wartość początkowego potencjału utleniania jest niemal o 0,3 V niższa w porównaniu z komercyjnym katalizatorem platynowym. Zatem wykorzystanie renu jako trzeciego składnika oraz doprowadzenie do połączenia nanocząstek ze sobą w taki sposób, aby pozostawały w kontakcie fizycznym, przyniosło pożądany efekt w postaci poprawy wydajności reakcji EOR.

Nasze dalsze prace badawcze będą nadal koncentrować się na katalizatorach do ogniw paliwowych – wyjaśnia dr inż. Drzymała. – Idąc jednak krok dalej, chcielibyśmy rozwiązać dylemat ekonomiczny i opracować układ katalizacyjny o właściwościach lepszych bądź przynajmniej porównywalnych do opisanego, jednak bez dodatku platyny. Wierzę, że wykorzystanie nanocząstek pozbawionych platyny, udekorowanych małymi nanocząstkami SnO₂ o wielkości 2 nanometrów jako składników takiego katalizatora, przybliży nas do stworzenia w pełni funkcjonalnego materiału na anodę ogniwa paliwowego. Mam nadzieję, że katalizator bez platyny w najbliższym czasie zostanie zsyntetyzowany w Zakładzie Nanomateriałów Funkcjonalnych IFJ PAN.

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie zajmuje się strukturą materii i własnościami oddziaływań fundamentalnych od skali kosmicznej po wnętrza cząstek elementarnych. Wyniki badań – obejmujących fizykę i astrofizykę cząstek, fizykę jądrową i oddziaływań silnych, fazy skondensowanej materii, fizykę medyczną, inżynierię nanomateriałów, geofizykę, biologię radiacyjną i środowiskową, radiochemię, dozymetrię oraz fizykę i ochronę środowiska – są każdego roku przedstawiane w ponad 600 artykułach publikowanych w recenzowanych wysoko punktowanych czasopismach naukowych. Częścią Instytutu jest nowoczesne Centrum Cyklotronowe Bronowice, unikalny w skali europejskiej ośrodek obok badań naukowych zajmujący się terapią protonową nowotworów. IFJ PAN jest członkiem Krakowskiego Konsorcjum Naukowego „Materia-Energia-Przyszłość” o statusie Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW) na lata 2012-2017. Instytut zatrudnia ponad pół tysiąca pracowników. W 2017 roku Komisja Europejska przyznała IFJ PAN prestiżowe wyróżnienie „HR Excellence in Research” jako instytucji stosującej zasady „Europejskiej Karty Naukowca” i „Kodeksu Postępowania przy rekrutacji pracowników naukowych”. W kategoryzacji MNIŚW Instytut został zaliczony do kategorii naukowej A+ w grupie nauk ścisłych i inżynierskich.

KONTAKT:

dr inż. Elżbieta Drzymala
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk
tel. +48 12 662 8390
e-mail: elzbieta.drzymala@ifj.edu.pl

PUBLIKACJE NAUKOWE:

1. Elżbieta Drzymala, Grzegorz Gruzel, Joanna Depciuch, Mirosława Pawlyta, Mikołaj Donten i Magdalena Parlińska-Wojtan „Ternary Pt/Re/SnO₂/C catalyst for EOR: Electrocatalytic activity and durability enhancement” Nano Research 2020, 13(3): 832–842
DOI: 10.1007/s12274-020-2704-1

POWIĄZANE STRONY WWW:

<http://www.ifj.edu.pl/>
Strona Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk

<http://press.ifj.edu.pl/>
Serwis prasowy Instytutu Fizyki Jądrowej PAN

MATERIAŁY GRAFICZNE:

IFJ20200624_foto1s.jpg

HR: http://press.ifj.edu.pl/news/2020/06/24/IFJ20200624_foto1s.jpg

Trójskładnikowy katalizator Pt/Re/SnO₂/C: a) Mapa EDS potwierdzająca obecność Pt (czerwony), SnO₂ (niebieski) i Re (żółty) oraz b) wysokorozdzielczy obraz HAADF STEM potwierdzający kontakt fizyczny pomiędzy nanocząstkami Pt, Re i SnO₂, uzyskane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. W prawym górnym rogu przedstawiono schemat nanocząstek SnO₂ udekorowanych metalicznymi nanocząstkami Pt i Re. Czarnymi przerywanymi strzałkami zaznaczono miejsca fizycznego kontaktu pomiędzy poszczególnymi składnikami. (Źródło: IFJ PAN)