

12

Ионоселективные свойства минераловодного композита на основе глины, глинозема и кварцита в низкотемпературном регенерационном топливном элементе

© Н.В. Брянский, М.С. Мецик

Иркутский государственный университет
E-mail: tridigron@yandex.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2005 г.

Описаны результаты исследования ионоселективных свойств минераловодных композитов и оценена эффективность их применения в качестве аналогов ионоселективных мембран в водородно-кислородных низкотемпературных топливных элементах. Обсуждены проблемы использования такого метода оценки и пути их решения. Даны сравнительные характеристики по импульсу тока исследованных минералов.

PACS: 82.47.Jh

В настоящее время является актуальной проблема внедрения топливных элементов для замены загрязняющих окружающую среду источников энергии. В электролите топливного элемента происходит обмен протонами H^+ между катодом и анодом [1], а также переход электронов от кислорода к водороду. Для того чтобы получить электродвижущую силу, используются ионоселективные (протонообменные) мембраны, которые сосредотачивают продукты реакции у электродов и являются катализаторами процесса окисления. Так как ионоселективные мембраны промышленного производства очень дороги, то в целях понижения себестоимости такого элемента целесообразно использовать дешевые минералы. Настоящая работа посвящена оценке влияния дешевых и общедоступных минералов: глины белой, глинозема, кварцита и аморфного кварцита, — на получаемый ток и заряд от низкотемпературных регенеративных топливных элементов.

Методика эксперимента. В эксперименте был смоделирован случай, когда внешняя нагрузка равна 1Ω . Использовались два цилиндрических угольных электрода радиусом 6 mm , чистота примесей в которых составляла около 1 ppm , а расстояние между ними равнялось 9.6 mm . Электроды были помещены в колбы из пластика диаметром 14.5 mm , повернутые дном вверх. Колбы исполняли роль газгольдеров. На верхнюю (контактную) часть электродов был прикреплен медный проводник, который выводился через дно колбы наружу. Контактная часть была залита химически инертным герметиком. Нижняя часть электродов выступала на расстояние порядка 29 mm .

Ячейка заливалась дистиллированной водой, из колб удалялся воздух.

После заполнения газгольдеров газами (H_2 , O_2) в ячейку засыпался минерал. Такой метод позволил снизить погрешность оценки ионоселективных свойств за счет того, что при засыпании вода перемешивалась и снималась ее заполяризованность.

Максимальная допущенная погрешность воспроизводимости в работе равна 10% и объясняется тем, что в ячейке идут активные процессы химического и физического характера — прикрепление пузырьков газа на активную часть электродов, корродирование угольных электродов под воздействием ионов кислорода, изменение температуры в процессе измерения (нагрев воды) и т. д.

Измерения проводились на следующих видах минералов:

- глинозем крупной фракции порядка $160\text{--}63 \mu\text{m}$;
- глинозем средней фракции порядка $63\text{--}50 \mu\text{m}$;
- глинозем мелкой фракции менее $50 \mu\text{m}$;
- глина белая фракцией менее $10 \mu\text{m}$;
- кварцит кристаллический (99% диоксида кремния SiO_2) молотый до фракции менее $10 \mu\text{m}$;
- кварцит аморфный (молекулярный), полученный путем осаждения в атмосферной среде из паров расплава кремния (100% диоксида кремния SiO_2).

Глиноземы крупный, средний и мелкий были получены путем ситового рассеивания и состоят из 99% оксида алюминия Al_2O_3 .

Результаты и их обсуждение. Закон уменьшения величины электрического разрядного тока при действии исследуемого низкотемпературного регенерационного топливного элемента является экспоненциальным, что обусловлено низкой активностью поступления и

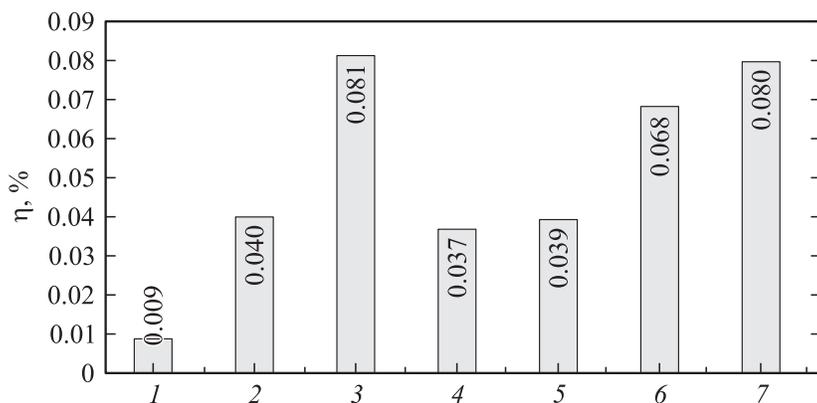


Рис. 1. Коэффициент полезного действия в топливных элементах на основе исследуемых минералов: 1 — вода, 2 — кварцит молотый, 3 — глина белая, 4 — глинозем мелкий, 5 — глинозем средний, 6 — кварцит аморфный, 7 — глинозем крупный.

ионизации рабочих газов у электродов [2]. Тем не менее в наших опытах крутизна экспоненциального спада была различна для различных минералов. Для того чтобы оценить эффективность минераловодных композитов, на рис. 1 представлены коэффициенты полезного действия для исследуемых топливных ячеек. Потраченный на электролиз воды заряд одинаков для всех опытов, полученный с ячейки заряд подсчитан за одинаковое время, их отношение характеризует скорость спада, если учитывать максимальное значение начального тока при разрядке. Т.е. чем меньше проявляется эффект недостатка рабочих газов у электродов (преимущественно водорода у анода), тем больше коэффициент полезного действия ячейки. КПД элементов достигает 0.1%. Эти результаты являются предварительными и могут быть улучшены при увеличении поверхности электродов в дальнейших экспериментах.

Для оценки ионоселективных свойств минералов оценивалась зависимость величины электрического тока во времени и полученный в результате этого заряд. Полученные величины электрического разрядного тока для различных минералов представлены на рис. 2.

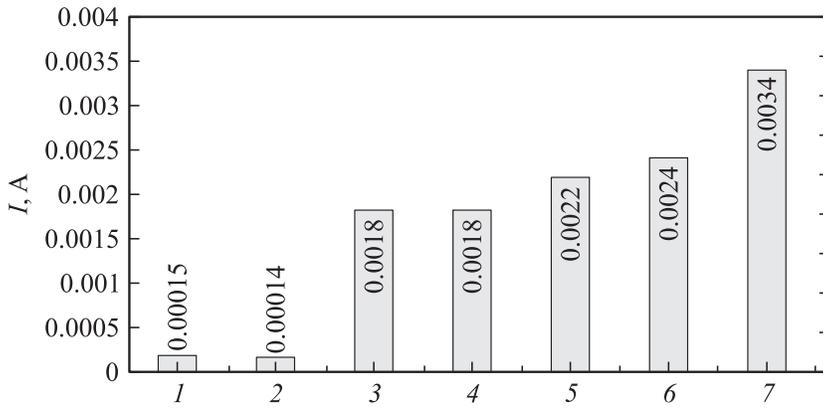


Рис. 2. Зависимость максимального тока от типа минералов и их дисперсности. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Так как глиноземы крупный, средний и мелкий были получены путем ситового рассеивания, то вследствие этого структура и свойства полученных глиноземов немного различаются.

Наиболее заметно влияние двойного электрического слоя на процесс протонного обмена в топливном элементе наблюдается у кварцита. Если молотый кварцит не проявляет сколько-нибудь ионоселективных свойств, то его молекулярный аналог, полученный путем окисления паров кремния кислородом атмосферы, имеет в двадцать раз больший начальный импульс тока при разрядке, а стало быть, намного эффективнее осуществляет ионизацию газов и проводит через себя ионы водорода к аноду. При одинаковом химическом составе минералов это объясняется только тем, что при обычном перемалывании частицы кварцита не образуют микропереходов, т.е. двойные электрические слои разных частиц не образуют единого коридора, в то время как аморфный кварцит, имеющий фрактальную структуру с развитой системой микропор, эффективно останавливает одни ионы (кислорода) и пропускает другие (водорода) посредством данных коридоров.

Таким образом, на основании проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Развитая поверхность оксида алюминия в глиноземе проявляет лучшие ионоселективные свойства, чем диоксид кремния, пусть даже в молекулярном виде. Это обусловлено не только структурой, но и физико-химическими свойствами молекул оксида алюминия и оксида кремния.

2. Уменьшение размера частиц в целом повышает ионоселективные свойства композита на основе диоксида кремния.

3. Белая глина, состоящая более чем из 35% оксида алюминия и 30% диоксида кремния, дает начальный импульс разрядного тока, равный полусумме импульсов чистого кварцита и чистого крупного глинозема, что соответствует их долям химических соединений в глине.

4. Снижение электрического потенциала топливных элементов с течением времени наименее выражено у крупного глинозема и глины белой, так как крупный глинозем имеет другую кристаллическую решетку, нежели остальные глиноземы, а в глине имеются примеси порядка 30–40%, увеличивающие проводимость композита.

Список литературы

- [1] *Коровин Н.В.* Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
- [2] *Давтян О.К.* Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 150 с.