

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПРОТОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Дюсембекова А.А.^{1,2}, Сохорева В.В.¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

² Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева, Республика Казахстан, г. Алматы

Современные химические исследования все больше базируются на решение проблем экологии. Вследствие антропогенной деятельности окружающая среда значительно загрязняется, поэтому на первый план рассматриваются такие проблемы, как экологическая безопасность производств, обезвреживание отходов, в том числе сточных вод. Другая основная задача – поиск и создание новых источников энергии. Решение этих проблем во многом связано с применением мембранных материалов и твердых электролитов, которые обычно используют для очистки вод, изготовления газовых и жидкостных сенсоров, а также всевозможных электрохимических устройств [1]. Общей особенностью твердых электролитов является высокая ионная проводимость, благодаря которому их широко используют в электрохимии, в основном как тонкие пластины, применяемые при изготовлении топливных элементов (ТЭ). Часто эти пластины имеют низкую ионную проводимость, а также высокую газопроницаемость. Таких минусов лишены полимерные ионообменные мембраны. При их использовании в водородной энергетике проявляются сложности: необходимость увлажнения и регулирования температуры, происходит химическая разрушаемость мембраны и т.д. [2]. Исходя из этого определяется необходимость поиска новых твердых электролитов и мембран. Но круг соответствующих материалов не очень широк. В последние годы получено лишь небольшое число новых твердых протон-проводящих электролитов или мембран, причем все они имеют такие же недостатки и по своим свойствам уступают перфторированным мембранам типа Нафион, разработанным для совершенно других целей (электрохимического производства хлора) [1, 2]. Именно поэтому главное внимание исследователей привлекает синтез композиционных материалов, имеющих ряд преимуществ по сравнению с однофазными образцами [3].

Следует учесть, что речь идет о получении нанокompозитов. Изменение свойств композитов обусловлены в первую очередь явлениями, протекающими на границе раздела фаз. Уменьшение среднего размера частиц способствует увеличению поверхности границы раздела, соответственно, и к изменению свойств материалов. Именно поэтому всевозможные исследования в области композиционных материалов с ионной проводимостью имеют прямое отношение к наноматериалам [4].

Если говорить о ТЭ, то он представляет собой электрохимический источник тока, отвечающий за прямое преобразование энергии топлива и окислителя, непрерывно подводимые к электродам, соответственно в электрическую энергию, избегая малоэффективные, протекающие с большими потерями, процессы горения. Их энергетический КПД значительно выше, чем у обыкновенных энергоустановок и может достигать ~ 70-90% [5]. Химические реакции в ТЭ протекают на особых пористых электродах (аноде и катоде), инициируемых палладием (или другими металлами платиновой группы). В них химическая энергия, имеющаяся в водороде и кислороде, действительно реорганизуется в электрическую энергию. На аноде происходит процесс окисления водорода, а на катоде восстановление кислорода или воздуха (рис. 1).

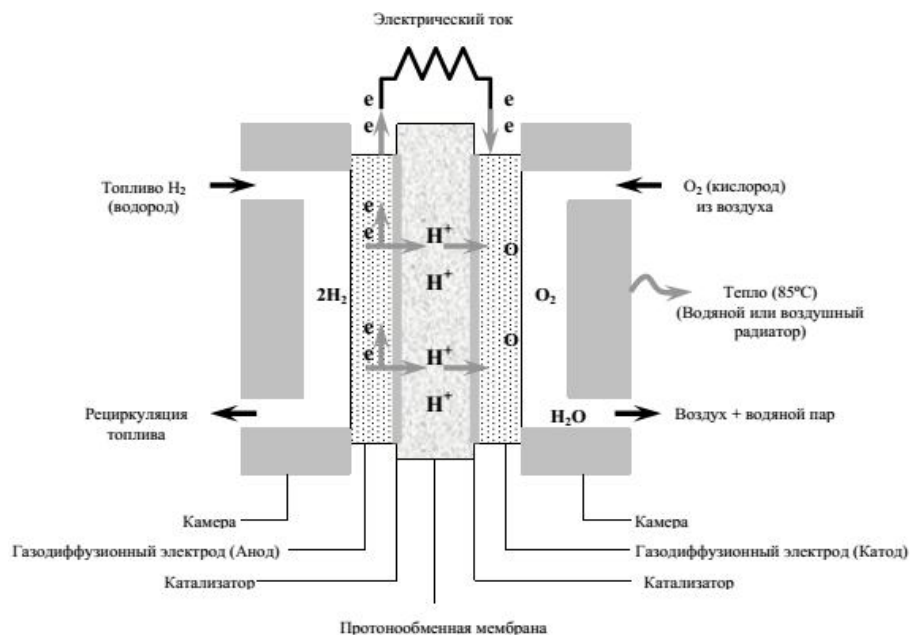
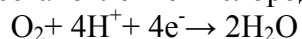


Рис. 1. Принцип действия топливного элемента

На аноде катализатор ускоряет окисление водородных молекул в электроны и водородные ионы (H^+). Далее через мембрану ионы водорода (протоны) продвигаются к катоду, где катализатор катода способствует образованию воды из комбинации протонов, электронов и кислорода. Используемый различными потребителями электрический ток, вырабатывается за счет потока электронов через внешний контур. Таковым является экологический выигрыш: в воздух поступает водяной пар вместо большого количества углекислого газа, создаваемый при эксплуатации традиционных тепловых электростанций. Напряжение, образующееся на отдельном ТЭ, не превосходит 1,1 вольта.

Чтобы получить нужную величину напряжения, ТЭ объединяются последовательно в батареи, а для получения потребной мощности батареи конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором [6].

Основными токообразующими реакциями в низкотемпературных топливных элементах являются катодное восстановление кислорода:



и анодное окисление водорода:



Мембранно-электродный блок (МЭБ) является важнейшей частью любого ТЭ. В полимерных ТЭ он обычно представляет собой протон-проводящую мембрану (ППМ). С одной стороны ППМ наносится анодный, а на другую – катодный катализаторы. Токосъем со стороны катода и анода, подача исходных реагентов и отвод продуктов реакции осуществляется через газодиффузионные пористые слои, сделанные, как правило, из углеродных материалов. Катализаторы могут быть нанесены как на протон-проводящую мембрану, так и на газодиффузионные слои, также на то и другое одновременно [7]. Для увеличения удельной поверхности катализатора и снижения расхода металла используется высокодисперсный носитель (обычно сажа, углеродные нано-материалы).

Роль полимерной мембраны – основная в МЭБе и состоит в эффективном разделении электродов с целью предотвращения как прямой химической реакции молекулярных реагентов, так и прямого электрического контакта электродов, при

обеспечении беспрепятственного протонного транспорта с анода на катод. Поэтому мембрана должна иметь максимальную проводимость. Для применения в ТЭ необходима удельная проводимость на уровне 10^{-1} – 10^{-3} См/см [8]. Учитывая, что у ТЭ работа должна осуществляться в условиях значимых колебаний влажности и температуры как топлива, так и окислителя, необходимо чтобы действенный перенос протона протекал именно при этих условиях. Электронная проводимость должна быть наименьшей для того, чтобы исключить электрические потери (по сравнению с ионной составляющей минимум ниже на 2-3 порядка).

Кроме того, ПОМ играет роль газоразделительной: она отсекает сторону анода МЭБ, который содержит водород, от катода, через которую продвигается воздух или кислород. Особенно важна низкая газопроницаемость при использовании водорода под повышенным давлением. Газопроницаемость мембран меньше, чем 10^{-2} мл/(мин·см²) считается достаточной для длительного функционирования ТЭ [8].

Для получения ПОМ в экспериментах использовали полимерную пленку ПВДФ ФТОРОПЛАСТ-2М (Санкт-Петербург) с номинальной толщиной 20 мкм.

Образцы диаметром 80 мм вырезали из пленок ПВДФ. Перед прививкой образцы промывали в органических растворителях для удаления поверхностных загрязнений, затем тщательно высушивали до исходного веса и помещали в специально разработанные держатели – контейнер для облучения ионами гелия, ускоренными на циклотроне (рис. 2).



Рис. 2. Контейнеры для облучения образцов полимерной пленки ионами гелия

Контейнер представлял собой диск с углублением и фланец с отверстием в центре, который прижимает пленку ПЭТФ – толщиной 10 мкм.

Образец полимерной пленки помещали в углубление корпуса контейнера, поверх которого размещалась пленка ПЭТФ (лавсан) толщиной 10 мкм. Затем к диску крепилось кольцо и из герметичного контейнера откачивался воздух через отверстия, расположенные на торцевой части диска. После создания вакуума через второе отверстие напускали раствор прививаемого мономера. Радиационно-прививочную полимеризацию проводили в присутствии смеси мономерного раствора – стирола и толуола в соотношении 2:1. аРаствор мономера перед заполнением контейнеров очищали от растворенного кислорода путем пропускания азота при помощи перистальтического насоса.

Для получения мембраны ПВДФ-пленку облучали ускоренными на циклотроне Р-7М ионами гелия-4 (с энергией ~ 1 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 10^{13} - 10^{16} см⁻². Образцы облучали током 0,1 мкА·см⁻² при разных временах облучения для набора разных доз вплоть до 5 МГр.

Таблица 3. Поглощенная доза ПВДФ пленок

№ образца	Число упавших частиц на 1 см ² , ион/см ²	dE/dx, МэВ·см ² /мг	Время облучения, сек	Поглощенная доза, МГр
1	$0,94 \cdot 10^{13}$	0,388	30	0,583
2	$1,875 \cdot 10^{13}$		60	1,164
3	$5,625 \cdot 10^{13}$		180	3,492
4	$9,375 \cdot 10^{13}$		300	5,82

Процесс радиационно-прививочной полимеризации проводили методом на прямом эффекте. В эксперименте модификацию образцов проводили по прямому методу, согласно которому облучение ионами гелия образцов проходило в присутствии смеси мономерного раствора стирола и толуола. При облучении ПВДФ преобладающим процессом является сшивание. После проведения процесса прививочной полимеризации пленки извлекали из контейнера, промывали от остатков стирола на поверхности и помещали в термостойкие колбы, заполненные концентрированной H₂SO₄ (78%) для сульфирования. Сульфирование привитого полистирола придает поверхности пленок ПВДФ способность набухать в воде и гидрофильность. Для исследования проводимости синтезированной матрицы ПВДФ проводили методом импедансометрии с помощью электрохимической рабочей станции ZIVE SP2. Для измерения общего сопротивления (импеданса), образец мембраны размерами 20x20x1 мм перед измерением помещали на 24 часа в деионизованную воду при комнатной температуре. Затем воду с поверхности удаляли. Затем исследуемый материал размещали в измерительную ячейку, при наложении на электроды ячейки переменного синусоидального напряжения.

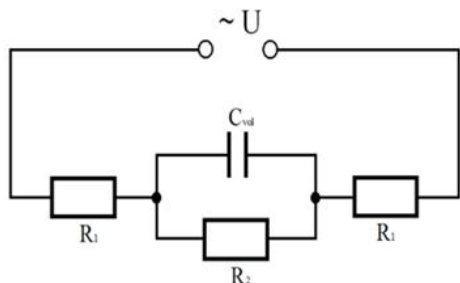


Рис. 3. Эквивалентная электрическая схема измерительной ячейки

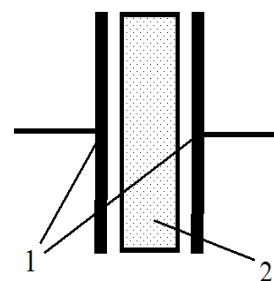


Рис. 4. Схема плоского конденсатора: 1 – электроды, 2 – электролит

При наложении переменного напряжения ток, возникающий в ячейке, также имеет переменный характер. Увеличение его частоты (скорости изменения направления тока) сопровождается тем, что скорость электродных реакций перехода ионов в атомы и наоборот приближается к нулю. В результате ток, который протекает через ячейку, расходуется только на перезарядку двойного электрического слоя, который образуется на границе электрод/электролит. В системе, таким образом, возникает емкостная составляющая. Эквивалентная электрическая схема измерительной ячейки при использовании тока высокой частоты приведена на рисунке 3. Электрохимическая ячейка представляет собой простой плоский конденсатор (рис. 4), в котором проводимость исследуемого электролита определяется величиной его активного сопротивления R , зашунтированного объемной емкостью, образованной двойными электрическими слоями. Поскольку импеданс электролита представляет собой параллельное соединение емкости и активного сопротивления, его значения можно

рассчитать по формуле (1). Найденная из уравнения (1) величина адмиттанса Y характеризует проводимость исследуемого материала. Y находили по формуле:

$$Y = \frac{1}{R} + j \cdot C \cdot \omega \quad (1)$$

Полное сопротивление определяет проходящий ток через мембрану, а величина проводимости будет обратно пропорциональна сопротивлению.

Исследования проводились при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России на 2014-2016 годы по теме № 1750.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т.3. - № 11-12. – С.67-99.
2. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs) // Chem. Rev. – 2004. . – Vol. 104. – P. 4587-4612.
3. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. - № 4. – С. 307-329.
4. Пул Ч. Нанотехнологии. Техносфера. – М.: Изд-во, 2004. – 327 с
5. Шинкаренко В.В. Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ / В.В. Шинкаренко, А.А. Евдокимов, В.О. Квитковский. – М.: МИРЭА, 2004. – 273 с.
6. Grove W.R. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum // London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1839. – Vol. 14. - № 3.– P. 127-130-420.
7. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Андреев В.Н., Богдановская В.А. Перспективы создания низкотемпературных топливных элементов, не содержащих платину // Рос.хим. ж. об-ва им. Д.И.Менделеева. – 2006. – Т. L. - № 6. – С.109–114.
8. Галлямов М.О. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с

НТВ ТЕХНОЛОГИЯ НА КОТЛЕ П-49

Усатов А.Ю. Щинников П.А.

Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Совершенствование котлов с целью повышения их эффективности актуальная задача для современной энергетики с точки зрения энергоэкономичности. [1,2]

Эффективность использования топлива в паровом котле зависит от трех основных параметров: полноты сгорания топлива в топочной камере; глубиной охлаждения продуктов сгорания при прохождении поверхностей нагрева; снижения потерь теплоты в окружающую среду с уходящими газами.

Современные котлы при условии максимального сгорания топлива и использования теплоты газов имеют КПД от 92 до 95 %. Фактический КПД котлов часто не превышают 85-87%.

В свою очередь современные энергоблоки, эксплуатируемые в России в среднем имеют эффективность не выше 37%. Обеспечить снижение тепловых потерь на каждом участке преобразования энергии – важно для снижения совокупного расхода топлива