

На правах рукописи



Брянский Николай Валерьевич

**ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ЭНЕРГИИ В ГЛИНОВОДНЫХ КОМПОЗИТНЫХ
СРЕДАХ**

01.04.07—физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск—2011

Работа выполнена в Иркутском Государственном Университете
на кафедре электроники твёрдого тела

Научные руководители: доктор физико-математических наук
Мецик Михаил Степанович
доктор физико-математических наук
Непомнящих Александр Иосифович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Сандитов Дамба Сангадиевич
доктор химических наук
Сараев Виталий Васильевич

Ведущая организация: Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

Защита состоится 20 июня 2011 в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Гагарина, 20, физический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом - на сайте ИГУ <http://www.isu.ru>

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664033, Иркутск, К. Маркса, 1, ИГУ, физический факультет

Автореферат разослан «13» мая 2011 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук,
доцент



Мангазеев Б.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Получение электрической энергии с её последующим хранением является важной научно-технической задачей. Получать электрическую энергию можно различными способами – от химических элементов, солнечных батарей, ветровых и приливных станций и т.п. Однако её хранение осуществляется только двумя способами - либо в химических элементах – аккумуляторах и топливных элементах, либо в диэлектрических – конденсаторах. Существующие аккумуляторы являются достаточно дорогими и экологически не безопасными, конденсаторы же не обладают большой электрической емкостью и не позволяют хранить электроэнергию длительное время. Несмотря на всё более расширяющееся применение аккумуляторов, их исследование и производство сконцентрированы на разработке и применении искусственных составляющих. Данная тенденция широко распространилась в настоящее время и на технологию изготовления конденсаторов. В то же время изучению широко распространённых природных материалов, например слюды, глины и других не уделяется достаточного внимания. Эти материалы являются экологически чистыми и, возможно, экономически более выгодными по сравнению с существующими.

Наши предварительные исследования показали пригодность аккумуляторов на основе природных слюд и каолиновых глин для применения их в качестве накопителей электрического заряда. Это обстоятельство обусловлено уникальными особенностями природной глины, состоящей преимущественно из Al_2O_3 , SiO_2 , H_2O . В литературе отсутствуют какие-либо материалы по исследованию электронакопительных свойств ряда наиболее распространенных минералов, таких как глинозем, кварцит, аморфный диоксид кремния и др., а также материалов на их основе, такие как каолиновая глина. Нет данных о величине вклада в электронакопительные свойства минераловодных композитов поляризационного и ионоадсорбционного механизмов образования заряда. Не изучены ионоселективные свойства и активность двойного электрического слоя частиц композита. Не проводились попытки применить измельченные мелкодисперсные минералы в качестве ионоселективной мембраны для топливных элементов.

Цель и задачи работы.

Настоящая работа посвящена установлению процессов накопления электрической энергии (заряда) в композитах, на основе увлажнённых минералов, являющихся основными при образовании природных глин – оксида алюминия и диоксида кремния.

В работе решались следующие задачи:

- Создание установки для получения аморфного диоксида кремния.
- Создание установки для изучения электрических характеристик (тока, напряжения и величины заряда) с целью исследования электронакопительных свойств.
- Изучение природы внутренних механизмов, обеспечивающих генерацию электрической энергии в композитах, содержащих глинозем различного структур-

ного состава, а также кварцит и аморфный диоксид кремния.

• Моделирование электронакопительных свойств композитов с объёмными частями для исследования в них ионного транспорта при варьировании влажности, геометрического размера, концентрации и вида ионов.

Научная новизна.

Проведено комплексное экспериментальное исследование природы электронакопительных свойств минераловодных композитов на основе дисперсных систем из диэлектриков: глины белой, кварцита, аморфного диоксида кремния, глинозёма с различным массовым содержанием альфа фракции. В результате установлено наличие трёх протекающих процессов в механизме накопления электрического заряда в исследуемых системах: процесса, связанного с образованием водорода и кислорода в приэлектродном пространстве; процесса, связанного с ориентацией диполей минерала и воды; а также ионного процесса, проявляющегося в пространственном разделении разноименно заряженных частиц.

Экспериментально установлено, что минералы, входящие в состав исследуемых композитов, обладают ионоселективными свойствами.

Предложена модель, в рамках которой оценён вклад ионного транспорта при варьировании компонентов активной твёрдой и жидкой фаз, геометрического размера ячейки и частиц минерала, концентрации и вида ионов в величину тока и накопленного заряда.

Практическая значимость.

Полученные результаты могут быть использованы для развития представлений об электрохимических процессах, протекающих на границах раздела фаз в минераловодных композитах, построения теории протекания таких процессов, а также для создания дешёвых экологически чистых аккумуляторов электрической энергии. Показана принципиальная возможность применения исследуемых минералов в качестве аналога ионоселективной мембраны для низкотемпературного топливного регенеративного элемента.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Процесс рекомбинации приэлектродных газов, протекающий в системе минераловодного композита, состоящего из оксида алюминия или аморфного диоксида кремния характерен для низкотемпературного топливного элемента. В этой системе при подаче водорода и кислорода к угольным электродам, погружённым в такой композит, между электродами возникает электрический потенциал.
2. Наличие трёх процессов накопления и получения электрической энергии, времена релаксации которых обусловлены: рекомбинацией приэлектродных газов посредством двойных электрических слоёв ($2с < \tau < 5с$), ориентацией диполей ($14с < \tau < 35с$) и процессом переноса ионов и созданием ионно-концентрационной ЭДС ($125 < \tau < 595с$).
3. Понижение симметрии кристаллической решетки оксида алюминия, а также диоксида кремния определяет параметры двойных электрических слоёв и электронакопительные характеристики композита: накопленный заряд, мак-

симальный импульс тока и величину саморазряда, обусловленных ДЭС. Увеличение общего получаемого с композита электрического заряда осуществляется за счёт возрастания вклада процесса со временем релаксации до 10 с, соответствующему механизму топливного элемента, а также увеличения вклада ионного механизма получения электрического тока при понижении симметрии компонентов композита.

Достоверность результатов. Максимальная погрешность воспроизводимости экспериментальных данных составила $\pm 10\%$. Коэффициент корреляции для различных групп опытов и разработанной модели составил от 0.7 до 0.99. Учитывая специфику материала и агрессивность воздействующих факторов в процессе экспериментов, а также измерения в режиме максимальной нагрузки, данная погрешность является вполне удовлетворительной.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: Одиннадцатой республиканской научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов по физике конденсированного состояния (г. Гродно, 2003 г.); Десятой всероссийской конференции аспирантов и студентов физиков (г. Москва, 2004 г.); Ежегодной научно-теоретической конференции молодых ученых (г. Иркутск, 2004 г.); 10-й международной конференции по физике диэлектриков (г. Санкт-Петербург, 2004 г.); Байкальской молодежной научной школе по фундаментальной физике (г. Иркутск, 2004г.); XVIII всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС – XVIII) (г. Санкт-Петербург, 2008 г.); Всероссийская Байкальская конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по наноструктурным материалам (г. Иркутск, 2009 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 работ, из них 2 в рецензируемых журналах.

Личный вклад автора. Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач по теме исследований и интерпретации полученных результатов. Самостоятельно разработан экспериментальный метод, поставлены и проведены эксперименты по изучению процессов зарядки/разрядки, получены материалы для исследования, сделан их гранулометрический анализ. Предложена модель для композитов с объемными частицами и произведены расчеты, показавшие хорошую корреляцию с экспериментальными результатами.

Объем работы. Диссертация изложена на 107 страницах, содержит 25 рисунков. Библиография включает 92 наименования. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы.

Содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности работы. Сформулированы цели и задачи исследования; приведены защищаемые положения; показаны новизна, практическая значимость и достоверность полученных результатов, кратко изложено содержание работы.

В 1-й главе проведен аналитический обзор работ по исследованиям и разработкам источников электрического тока, а также перспективному направлению – топливным элементам. Приведены требования к аккумуляторам электрической энергии, а также ионоселективным мембранам в топливных элементах, электролиту и электродам. Рассматриваются работы, указывающие на воз-

возможность применения природных и дешёвых материалов в некоторых частях таких элементах. Описываются виды, состав и свойства таких природных материалов, связанной воды в минералах, её взаимодействию с ними. Рассматривается модель образования проводящих каналов на основе двойных электрических слоёв в минералах; зависимость от структуры и геометрии минералов. Описываются методы исследований электрофизических свойств и модели оптического и акустического исследования диэлектрической проницаемости в приложении к практическому использованию сложных композитных систем.

Краткие выводы по аналитическому обзору.

Актуальным и передовым направлением в мире является исследование в области непосредственного получения электрической энергии из водородосодержащего сырья в топливных элементах. Основным элементом такого источника – мембрана, получается искусственно и при этом имеет очень большую стоимость. Наиболее перспективными топливными элементами для использования представляются низкотемпературные топливные элементы (рабочая температура ниже 423° К). Но, т.к. процесс моляризации газов при таких температурах труднопротекает и зависит от каталитических свойств покрытия электродов и мембраны, чистоты подводимых газов, то такие элементы предъявляют повышенные требования к элементам конструкции топливной ячейки, а также водородосодержащему сырью. Для увеличения КПД без увеличения саморазряда для топливных элементов актуальны такие параметры электролита, как: высокая ионная проводимость, отсутствие электронной проводимости, химическая стойкость, наличие водород или кислородсодержащих ионов. Матрица топливного элемента, содержащая электролит, должна удовлетворять следующим требованиям: высокая пористость, малый размер пор, хорошая смачиваемость электролитом, высокое удельное электрическое сопротивление, химическая инертность по отношению к электролиту. Также для низкотемпературных топливных элементов носитель электролита должен обеспечивать перенос ионов (OH^- , H^+) при работе такого элемента.

В литературе мною не встречались сведения об использовании природных материалов в качестве ионоселективных мембран в топливных элементах. Косвенные данные об эффективности природных мембран можно получить из работ, посвящённых геофильтрационным моделям, однако работы данной тематики в основном посвящены пониманию и прогнозированию процессов, основанных на механических свойствах грунтообразующих пород. Тем не менее, в ряде работ указано на возможность того, что между двумя слоями глины должно происходить интенсивное разрушение молекул воды. В трудах, посвящённых геофильтрационным моделям, прослеживается тот же принцип фильтрации воды через породы, что используется в мембране для топливных элементов, а требованиям, предъявляемым для таких мембран и электролита, хорошо удовлетворяют, согласно описанию в различных источниках, слюды, глины и схожие с ними природные вещества. Основой для их применения, как следует из работ, посвящённых ионадсорбционным свойствам на границе минерал-вода, являются условия наличия координационно-ненасыщенных атомов кислорода или гидроксильных групп.

Применение слюды в качестве ионообменной мембраны в топливных элементах представляется нецелесообразным из-за её большой стоимости, а также сложностью подготовки (в работах, посвящённых исследованию свойств слюды, указано, что её ионоадсорбционные свойства улучшаются при переводе слюды в мелкодисперсное состояние). Таким образом, наиболее доступным материалом для использования в качестве такой мембраны представляется глина. Тем не менее, при использовании глины из-за её неоднородной структуры, различных включений и нестабильных соединений, время на её окончательную формовку (аннигиляцию избыточных ионов, разложение остатков органических веществ, диссоциация гидроксидов) может быть большим. Для оценки возможного применения глины в качестве наполнителя аккумулятора электрической энергии и для выявления основных процессов, протекающих в процессе эксплуатации аккумуляторного элемента на основе такого композита, стоит сконцентрироваться на наиболее чистых соединениях, являющихся основой глин - таких как, диоксид кремния и оксид алюминия. Они наиболее полно отвечают требованиям по чистоте, химической инертности, наличию в кристаллическом состоянии координационно-ненасыщенных атомов кислорода. Оксид алюминия (глинозём) входит во вторичные породы, такие как каолиниты (глины, каолины, глинистые сланцы), бокситы. В глинах алюминий находится в виде водного алюмосиликата – каолинита. Кремний в алюмосиликатах представлен различными модификациями SiO_2 , такими как кварц, опал, халцедон и др. Две формы оксида алюминия с различными кристаллическими решётками (альфа и гамма) представляют, согласно литературным данным, граничные случаи взаимодействия с веществом электролита (вода, щёлочь, кислота). В качестве электролита, это достаточно убедительно показано в работах, посвящённых как топливным элементам, так и процессам накопления ионов на границе глинистых частиц, целесообразно использовать воду и щёлочь на основе калия. Из литературы в таком композите ожидаются следующие механизмы накопления электрического заряда:

1. Перенос ионов водорода H^+
2. Перенос ионов гидроксильной пары OH^-
3. Перенос иона калия K^+
4. Перенос прочих ионов
5. Поворот диполей минерала и гидроксильной группы OH^-
6. Рекомбинация ионов.

Ожидаемое время релаксации для дипольного механизма в глиноводном композите 200 с (для свинцового аккумулятора 200 мкс) ($\tau = R \cdot C$). Для ионного механизма τ будет больше, т.к. длина свободного пробега в таких связанных системах коротка.

К сожалению, в литературе не встречается моделей и алгоритмов, позволяющих без практического эксперимента выбрать оптимальное соотношение воды, щёлочи, тип используемого минерала. Пригодность тех или иных вариаций может быть выявлена только экспериментальным путём. Также не встречается исследований влияния симметрии частиц минерала на электроннакопительные свойства минераловодных аккумуляторов электрической энергии.

Во 2-й главе приведены сведения об использованных образцах и описания установок по определению электрофизических характеристик композиционных сред, измерению ионоселективных свойств минералов, определению дисперсности частиц минерала. Описаны реакции, протекающие в ячейке с композитом. Приведена методика приготовления композитов. Приводятся погрешности измерений описанными методами.

Образцы и методика их обработки

Требования к образцам: природное происхождение (экологическая безопасность), доступность и дешевизна.

В качестве исследуемых объектов были выбраны доступные и дешевые минералы, такие как глинозем различной крупности с вариацией кристаллической решеткой (λ и γ глинозем), глина белая, слюда, кварцит кристаллический молотый (Черемшанское месторождение), аморфный диоксид кремния. Состав глины белой приведён в таблице 1 (РСФА ИГХ).

Элементный анализ проведён рентгено-флюоресцентным методом, в ходе которого возникла проблема адекватного учёта влияния крупности различных образцов. Результаты, полученные в результате её решения, опубликованы в статье [8].

Для выявления влияния на накопительные свойства размера частиц глинозем был разделен по крупности на три фракции (крупная, средней крупности и мелкой) ситовым методом (сита 160, 63 и 50 мкм). Для оценки средних размеров минеральных наполнителей, были произведены измерения на гранулометре "Fritsch Analisette 22". В крупной фракции глинозема содержится максимальное количество альфа-глинозема (λ - Al_2O_3) – 13%, тогда как мелкая состоит из смеси с долей альфа-глинозема (λ - Al_2O_3) – 26%. Средняя же содержит 20% альфа-глинозёма (сравнительный график на рис.2).

Таблица 1

Химический состав глины белой (в скобках усреднённый справочный химический состав глин Русской платформы).

Соединение	Концентрация, %
SiO ₂	64,86(50.65)
Al ₂ O ₃	19,46(15.10)
Fe ₂ O ₃	2,85(6.47)
TiO ₂	0,892(0.78)
CaO	0,946(7.19)
MgO	0,892(3.31)
K ₂ O	1,362(3.49)
Na ₂ O	0,2(0.81)
SO ₃	н/о(0.63)
CO ₂	н/о(6.10)

Структурно же глина белая представляет собой каолинит с небольшой примесью кварца (рис.1).

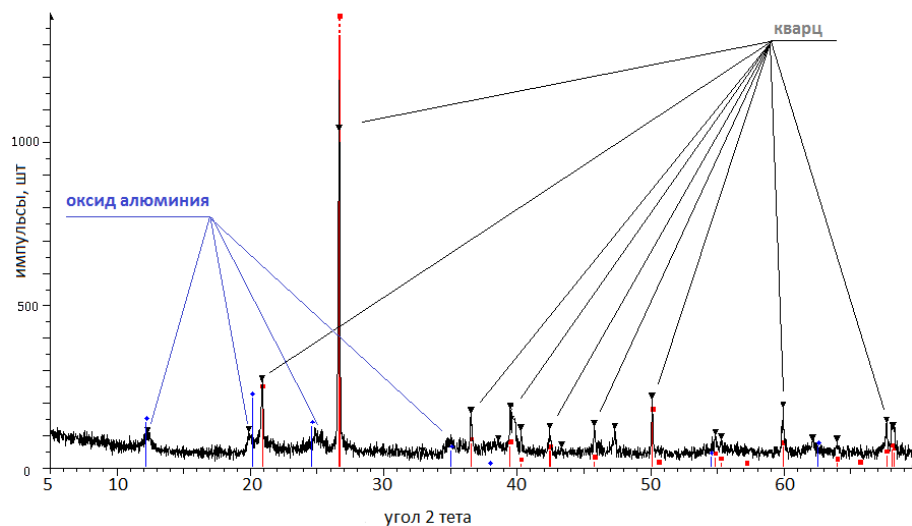


Рис. 1. Дифрактограмма глины белой (линии кварца и каолинита).

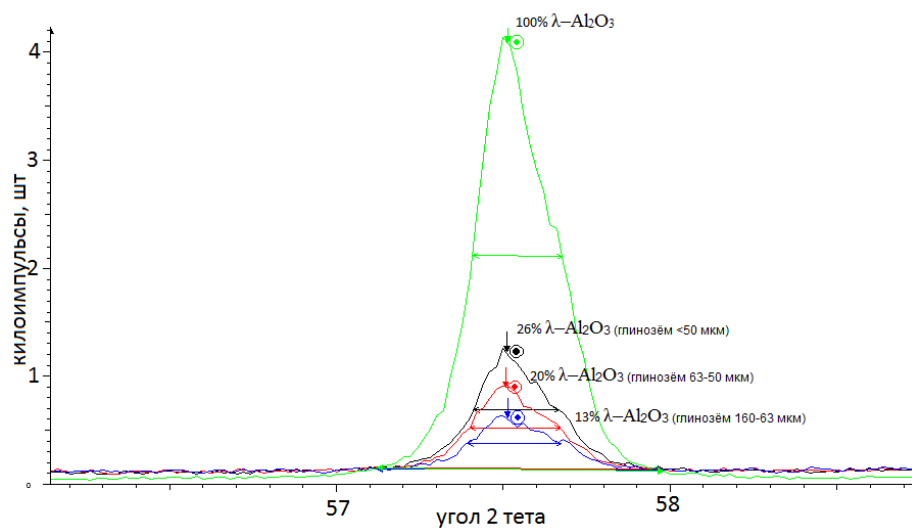


Рис.2. Сравнительная интенсивность характеристической линии корунда для трёх типов смесей глинозёма и чистого корунда.

Таблица 2

Химический состав аморфного диоксида кремния (РСФА ИГХ).

Соединение	Концентрация, %
SiO ₂	99,11
Al ₂ O ₃	0,18
Fe ₂ O ₃	0,02
TiO ₂	н/о
CaO	0,42
MgO	0,01
K ₂ O	0,075
Na ₂ O	н/о
SO ₃	0,153
CO ₂	н/о

Аморфный SiO₂ был получен методом быстрого охлаждения паров высокотемпературного ($t \approx 1700$ °С) расплава кремния в воздухе. При таком методе газообразный кремний над поверхностью расплава моментально окисляется кислородом воздуха и охлаждается, увлекаясь потоком воздуха в фильтр, с которого потом и собирается. При таком методе охлаждения полученное вещество не имеет кристаллической структуры (рентгено-аморфно). Его состав приведён в таблице 2.

Опыты проводились с двумя типами ячеек, чтобы при изменении геометрии выяснить и разграничить процессы, протекающие в объёме и зависящие от него и протекающие у электродов и зависящие только от их поверхности. Различные размеры были обусловлены этими поставленными задачами и ограничивались доступными материалами. Они отличались площадью электродов, их видом и межэлектродным расстоянием ($d_{np} = 0,96$ и 2 см).

Методика измерения электрического тока и расчёта электрического заряда ячейки с композитом. Сила тока в цепи нагрузки измерялась по величине падения напряжения на сопротивлении 1 Ом. Такой номинал сопротивления был выбран из соображений того, что в реальных условиях эксплуатации ячейки потребители в электрической цепи могут создать сопротивление внешней цепи меньше внутреннего сопротивления источника (ячейки), таким образом, источник будет работать в режиме короткого замыкания. Номинал в 1 Ом подходит для эмуляции такого режима разрядки, а также очень удобен в качестве преобразователя тока в напряжение с коэффициентом 1. Падение напряжения снималось платой аналого-цифрового преобразователя и записывалось в файл через определенный промежуток времени. Параллельно контролировался ток стрелочным амперметром с диапазоном от 10 мкА до 10 А.

Величина как полученного ячейкой заряда, так и отданного ей на нагрузку 1 Ом рассчитывалась из следующего выражения:

$$q = \int_0^t I(t) dt \quad (1)$$

где q – заряд (отданный или полученный ячейкой), рассчитанный за время t . Относительная погрешность измерения не превышала 5%.

Величина электрической емкости ячейки вычислялась по формуле:

$$C_o = \frac{q}{V_o} \quad (2)$$

Метод вычисления заряда

В работе используется аналитический метод определения заряда, который основывается на предположении, что процесс разрядки характеризуется экспоненциальным изменением силы тока, причем для каждого типа ЭДС, т.е.:

$$I = \sum_i I_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3)$$

где индекс i соответствует различным процессам.

Умножив обе части уравнения (3) на dt и проинтегрировав в пределах изменения t от 0 до ∞ , для случая с тремя процессами получим:

$$\int_0^{\infty} I dt = -I_1 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_1}} d \frac{t}{\tau_1} \cdot \tau_1 - I_2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_2}} d \frac{t}{\tau_2} \cdot \tau_2 - I_3 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{\tau_3}} d \frac{t}{\tau_3} \cdot \tau_3 \quad (4)$$

$$q = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 + I_3 \tau_3 \quad (5)$$

Следовательно, для определения заряда по такой схеме достаточно знать максимальные силы тока и постоянные релаксации для каждого процесса возникновения ЭДС (5).

Особенностью данного метода является наглядность процессов, идущих в ячейке при разрядке, если зависимость $I(t)$ построить в логарифмических координатах. Тогда на таком графике ясно будут выражены участки, соответствующие количеству экспонент и, соответственно, различным процессам в исследуемом образце.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию электрофизических свойств минераловодных композитов на основе глинозема, глины белой, кварцита, аморфного кварцита.

В конце диссертации приводятся основные результаты и выводы работы, а также список литературы (библиография).

Определение процессов, протекающих в минеральном композите при разрядке.

На графиках в полулогарифмических координатах составляющие различные процессы экспоненты образуют ломаную линию, которую можно разбить на количество участков, равных числу этих составляющих. На рис. 3 видно, что таких составляющих процессов два, а на рисунке 4 — три.

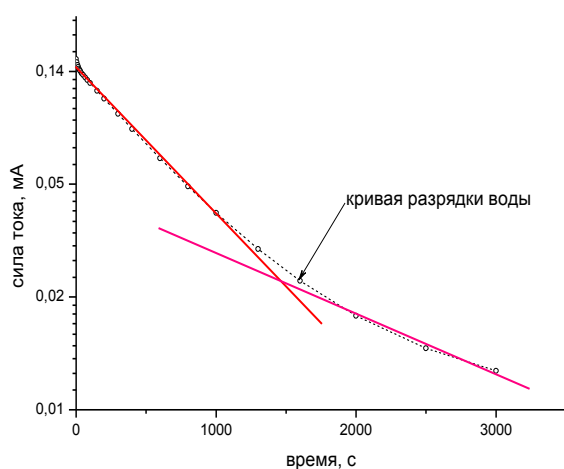


Рис. 3. Графическое представление данных разрядки композита в полулогарифмических координатах для воды.

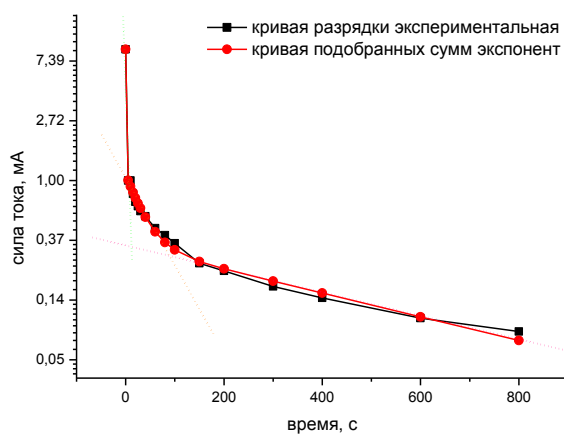


Рис. 4. Графическое представление данных разрядки композита в полулогарифмических координатах для 09% глинозема с 5% КОН в электролите.

Исходя из следующих начальных установок для подбора параметров в программных средах: количество экспоненциальных слагаемых равно десяти, все времена релаксации и начальные токи равны единице; подбирались такие зна-

чения параметров, чтобы сумма среднеквадратичных отклонений между группами экспериментов и расчётными данными была минимальной.

В результате подбора параметров минимизация наступала только в случае с двумя/тремя слагаемыми (остальные были отброшены перебором), что означало, что в данных экспериментах при такой погрешности измерений для описания протекающего процесса достаточно только три/два слагаемых (что предварительно было показано на рисунках 3 и 4).

Идентификация процессов накопления электрической энергии (заряда) в композитах, на основе увлажнённых минералов, являющихся непосредственными при образовании природных каолиновых глин – оксида алюминия и диоксида кремния, осуществлялась путём сравнения групп экспериментов с различными физическими параметрами: с различным наполнением ячейки, как содержащим исследуемые минералы, так и без них; различными вариациями межэлектродного расстояния.

Из анализа таких групп экспериментов возникает представление о характерном порядке величины времени релаксации для конкретных процессов в данных условиях.

При расчете процессов, происходящих в водной среде без наполнителей, минимизация сумм групп среднеквадратичных отклонений между экспериментальными данными и рассчитанными возникала при наличии только двух экспоненциальных слагаемых, наиболее вероятно описывающих механизм поляризационного накопления электрической энергии и механизм ионоадсорбционного накопления электрической энергии.

Это подтверждается и на примере эксперимента, где в качестве наполнителя используется увлажнённый кварцит (кривая разрядки кварцита сходна с кривой разрядки воды, имеет два участка в логарифмических координатах). Частицы природного кварцита (используемого в данных экспериментах) не обладают дипольным моментом в силу своей структуры (заряды атомов скомпенсированы в кристаллической решётке). Примеси других элементов и их соединений не превышают 1% по массе. К тому же, в соответствующих экспериментах не было обнаружено его ионоselectивных свойств. В расчётах параметров экспоненциальных слагаемых условие минимизации сумм групп среднеквадратичных отклонений между экспериментальными данными и рассчитанными соответствовало минимуму только при наличии двух слагаемых в уравнении, вероятно соответствующих, также как и в экспериментах с водой без наполнителей, поляризационному и ионоадсорбционному процессам (таблица 3).

При зарядке минераловодного композита на основе кварцита, а не просто дистиллированной воды, как сделано было выше, и последующей разрядкой, также при разложении накопленного ячейкой заряда минимизация сумм групп среднеквадратичных отклонений между экспериментальными данными и рассчитанными достигалась только при двух слагаемых этого общего заряда: доля процесса с $\tau \sim 10^1$ составила 2%, а с $\tau \sim 10^2$ 98%. Соответственно, из этого однозначно определяется соответствие времён релаксации конкретным процессам, протекающим в ячейке. Так, процесс с $\tau \sim 10^1$ характерен для дипольно-ориентационного процесса, а с $\tau \sim 10^2$ - для ионно-концентрационного.

Таблица 3

Распределение электрического заряда в приэлектродной области по механизмам накопления (колонка для процесса с $\tau \sim 10^0$ дана для дальнейшей сравнительной характеристики композитов и в последующем соотносится с процессом получения электрической энергии в топливном элементе)

Добавочный минерал к дистиллированной воде	Заряд процесса с временем релаксации < 10 сек, мКл	Заряд процесса с временем релаксации 10-100 сек, мКл (%)	Заряд процесса с временем релаксации 100-1000 сек, мКл (%)	Суммарный заряд, полученный с ячейки, мКл (%)
нет	0	83 (49%)	86 (51%)	169 (100%)
кварцит, ячейка маленькая	0	25 (20%)	102 (80%)	128 (100%)
кварцит, ячейка большая	0	4 (2%)	228 (98%)	231 (100%)

При изменении геометрических размеров экспериментальной ячейки (увеличении площади электродов в 3 раза, межэлектродного расстояния в 2 раза), можно ожидать следующее изменение заряда и тока для всех трёх процессов:

$$I = \frac{U_1}{R_1} + \frac{U_2}{R_2} + \frac{U_3}{R_3} \quad (6)$$

$$U_2 = \frac{Q_2}{C} \quad (7)$$

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{S}{l} \quad (8)$$

тогда,

$$I = \frac{Q_2}{CR} + \dots = \frac{Q_2 S \cdot l}{\varepsilon \varepsilon_0 l \cdot \rho S} + \dots = \frac{Q_2}{\varepsilon \varepsilon_0 \rho} + \dots \quad (9)$$

, где U_1, U_2, U_3 – потенциалы, создаваемые каждым из трёх процессов в ячейке, так как объём ячейки общий, то $U_1=U_2=U_3$, Q_2 – заряд дипольно-ориентационного процесса, C – ёмкость ячейки, $\varepsilon_0 \varepsilon$ – диэлектрические проницаемости, S и l соответственно площадь электродов и межэлектродное расстояние.

Таким образом, заряд и ток для процесса с $\tau \sim 10^1$ должен увеличиться при таком изменении геометрических размеров на 50%, если он соответствует дипольно-ориентационному механизму.

Из таблицы 4 видно, что процесс с $\tau \sim 10^1$ достаточно близок по изменению своей величины к дипольно-ориентационному механизму накопления электрической энергии.

Таблица 4

Соотношение заряда при увеличении площади электродов в 3 раза и увеличении межэлектродного расстояния в 2 раза.

	Сумма всех процессов	Процесс с временем релаксации < 10 с	Процесс с временем релаксации 10-100 с	Процесс с временем релаксации > 100 с
соотношение заряда, %	148	44	154	170

Для выявления присутствия механизма «топливного элемента» были проведены серии экспериментов, в которых изменялась только величина потенциала зарядки ячейки (2,8 В и 25 В). Результаты для таких экспериментов представлены на рисунке 6. Из рисунков видно, что механизм получения электрической энергии, определяемый первым слагаемым с характерным временем релаксации τ порядка десяти, не изменился, в то время как процессы, соответствующие второму и третьему слагаемым со временами релаксации τ сотни и тысячи соответственно, увеличили свой вклад в отдаваемый заряд. Это можно связать с тем, что при повышенном потенциале зарядки молекулы воды и минерала эффективнее поляризуются, разделяются на ионы, которые в свою очередь также поляризуются. Таким образом, становится понятным, что второй и третий процессы зависят от напряжения зарядки, а первый процесс зависит только от свойств самого композита. При том, что накопленных газов кислорода и водорода становится больше, поверхность минерала, которая участвует в возникновении топливного элемента, мало зависит от напряжения зарядки и тока, поэтому не изменяет значительно своих свойств, что, соответственно, не влияет и на величину заряда, соответствующего механизму топливного элемента.

Влияние кристаллической решётки на двойные электрические слои и электронакопительные характеристики композита.

Без минерального наполнителя в ячейке значительно уменьшалась величина напряжения на выводах электродов за время, составляющее менее суток, а с минеральным наполнителем типа глинозёма величина напряжения на выводах электродов оставалась неизменной в течение нескольких дней. Нам представляется, что механизм изолирования ионов обусловлен присутствием двойных электрических слоёв, образующихся на частицах минерала и в объёме композита, при определённых условиях реализующихся как сквозные каналы с заряженными стенками. Такие одноименно заряженные каналы характерны для мембран топливных элементов и не позволяют ионам различного знака хаотично вступать друг с другом в реакцию, выделять тепло (приводя к взрыву) и уменьшать заряд системы. За счёт своего заряда такие каналы не позволяют ионам с таким же знаком заряда проходить через них, а ионы с другим

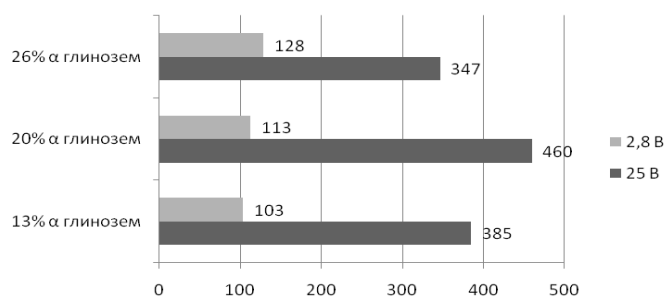
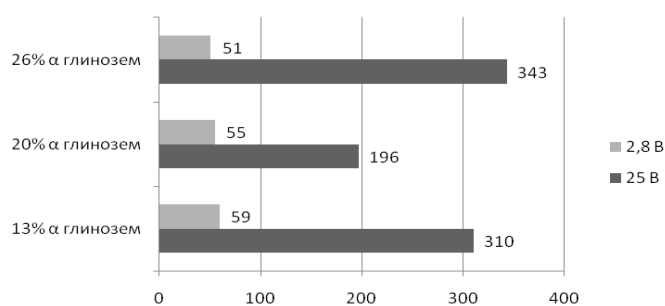
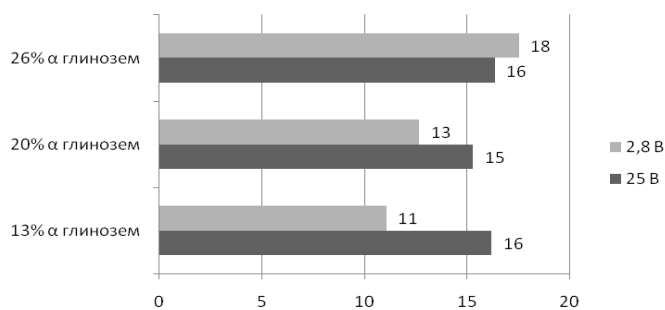


Рис. 6. Изменение полученного заряда с ячейки для процессов с t 0-го (а), 1-го (б) и 2-го (в) порядка при изменении напряжения зарядки этой ячейки на порядок.

знаком дозировано подводятся к месту реакции у границы электрод-композит. Данное свойство минералов является одним из ключевых, и задача сравнения эффективности минералов в однонаправленном подводе ионов сводится к оценке величины таких двойных электрических слоёв, основывающейся на сравнении электрических зарядов, полученных из этого процесса.

Следует отметить и то, что при наличии двойных электрических слоёв, их величина косвенно сказывается на количестве ионов, образовавшихся в процессе зарядки (молекулы воды или электролита требуют меньшего потенциала для своего распада), т. е. можно также судить об эффективности двойных электрических слоёв по ионно-адсорбционному механизму. В сумме для различных смесей глинозёмов, а также таких составов при одинаковой крупности, из дан-

ных, показанных на рис. 7 видно различное воздействие структуры глинозёма на эффект образования двойных электрических слоёв.

Изменение вклада для процесса с τ_2 порядка 10-100 с находится в пределах погрешности. Однако увеличение для остальных процессов происходит попарно, что подтверждает выдвинутое выше предположение.

Следует отметить, что, несмотря на то, что γ -глинозём является минералом с наиболее развитой поверхностью, в смеси с его максимальным содержанием он не проявляет лидирующих показателей по образованию двойных электрических слоёв. Предположительно это связано с тем, что при зарядке композита электролит насыщается ионами OH^- , а это делает среду щелочной. Как известно, γ -глинозём хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Т.е. в такой среде он частично теряет свою кристаллическую решётку, и, следовательно, не может образовывать столь же много двойных электрических слоёв, как если бы он был в нейтральной среде.

В экспериментах с подщелачиванием электролита до 5% содержания КОН по массе, смеси с большим количеством γ -глинозёма сильнее нейтрализовали щелочную среду и уменьшали заряд ячейки относительно экспериментов со щелочным электролитом без минералов. Как видно из рисунка 8 не чувствительный к воздействию щёлочи аморфный диоксид кремния не уменьшил заряд, сообщаемый ячейке.

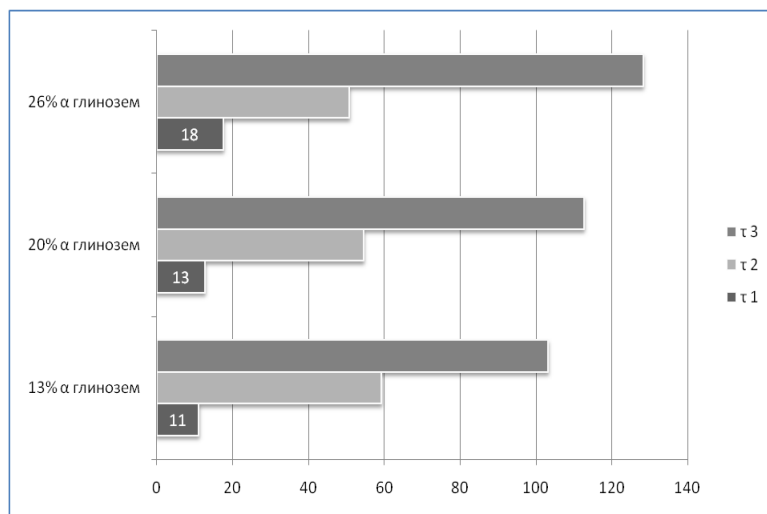


Рис. 7. Влияние изменения соотношения α и γ -глинозёма на протекание процессов получения электрической энергии, мКл.

В некоторых экспериментах сильное взаимодействие измельчённой смеси глинозёма (с наибольшим количеством γ -глинозёма) со щёлочью не позволило проявиться механизму топливного элемента, основанного на существовании двойных электрических слоёв, как видно из эксперимента «5% КОН 4 мкм 13% α -глинозем» таблицы 5.

В ячейке без минерального наполнения со щелочным электролитом наблюда-

лась коррозия электродов, влияющая на процессы протекания механизмов накопления электрической энергии и непосредственно влияющая на СКО, которое в таких случаях ожидаемо возрастает.

Таблица 5
Количественная оценка для процессов, протекающих в щелочной среде с 5% содержанием КОН по массе и различными типами минералов.

	заряд, мКл	τ 1, мКл	τ 2, мКл	τ 3, мКл	СКО
5% КОН	500				0,25
5% КОН 13% α глинозем	200	40	40	120	0,20
5% КОН 20% α глинозем	280	80	50	150	0,04
5% КОН 26% α глинозем	310	50	60	200	0,05
5% КОН 4 мкм 13% α глинозем	200	0	30	170	0,03
5% КОН 4 мкм 20% α глинозем	310	30	50	230	0,09
5% КОН 4 мкм 26% α глинозем	350	50	70	230	0,10
5% КОН аморфный диоксид кремния	490	80	100	310	0,06

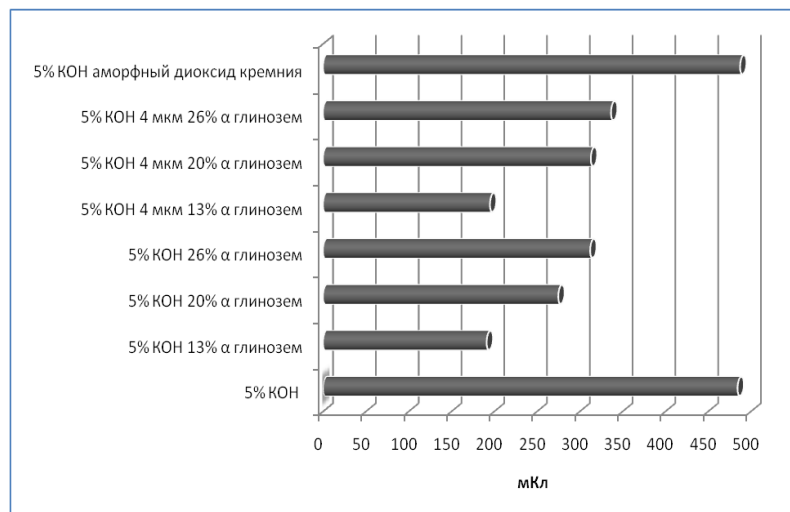


Рис. 8.
Влияние типа наполнителя на накапливаемый заряд.

Аморфный диоксид кремния, до этого в нейтральном электролите показывающий средние результаты по вкладу механизма, соответствующего топливному элементу, в щелочной среде оказался в числе лидеров по этому показателю. По

отношению же к диоксиду кремния с кристаллической решёткой – аморфный диоксид кремния проявляет, несомненно, выдающиеся показатели.

Для сравнения в таблице 6 приведены величины электрических зарядов для глины. Видно, что глина (смесь диоксида кремния и оксида алюминия) проявляет намного лучшую активность в процессе ионно-концентрационного накопления, превышает по показателю дипольно-ориентационного накопления электрической энергии аморфный диоксид кремния и находятся близко по значению к оксиду алюминия.

Таблица 6

Распределение получаемого электрического заряда для диоксида кремния в аморфном и в кристаллическом состоянии для рассматриваемых процессов.

	заряд, мКл	Заряд для процесса с $\tau < 10$ с, мКл	Заряд для процесса с $\tau 10-100$ с, мКл	Заряд для процесса с $\tau > 100$ с, мКл	СКО
аморфный диоксид кремния	660	20	280	360	0,079
кварцит	234	0	4	230	0,001
глина белая	1470	20	450	1000	0,008

Моделирование электронакопительных свойств композитов с объемными частицами.

Рассмотрим, какой электрический заряд можно ожидать у минераловодного композита, учитывая только ионно-концентрационный механизм.

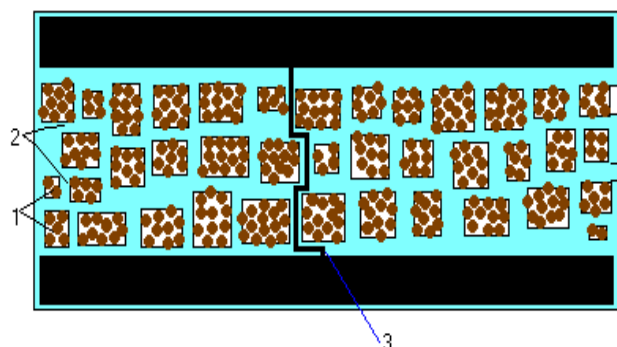


Рис. 9. Схематичное построение глиноводного композита между электродами ячейки. 1 – частицы глины, 2 – водные каналы между частицами, 3 – траектория движения зарядов; H , h – усредненные толщины частиц и каналов воды.

Между электродами на границах композита существуют сквозные зигзагообразные водно-пленочные мостики, по которым в электрическом поле движутся ионы. В соответствии со схемой рис. 9 длина L траектории движения ионов

будет определяться толщиной d_{np} (расстояния между электродами) образца, размером частиц l и их толщиной H (определяемую, например, ситовым методом). Предположим, что глина представляет, в основном, систему частиц, спрессованных в объекты кубической формы, тогда в дальнейшем $l = H$. Пусть $H \gg h$ (размеры частиц глины намного превосходят размеры каналов воды, образованные вокруг них), имеем следующую зависимость (параметры выбираются с учетом их средних величин):

$$q = n \cdot e = n_0 \cdot e \cdot V_{\text{воды}} \quad (10)$$

$$\sigma = n_0 \cdot e \cdot \sum \omega_i \rightarrow n_0 = \frac{\sigma}{e \cdot \sum \omega_i} \quad (11)$$

$$q = \frac{\sigma \cdot V_{\text{воды}}}{\sum \omega_i} = \frac{V_{\text{воды}}}{\rho \cdot \sum \omega_i} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} V_{\text{воды}} &= V - \frac{V}{(H+h)^3} H^3 = V \cdot \left(1 - \frac{H^3}{(H+h)^3}\right) = V \left[1 - \left(1 + \frac{h}{H}\right)^{-3}\right] \approx \\ &\approx V \left(1 - 1 + 3 \frac{h}{H}\right) = \frac{3Vh}{H} = \frac{M_{\text{воды}}}{\rho_{\text{воды}}} \end{aligned} \quad (13)$$

$$R'_3 = \rho \cdot \left(3(H+h) + \frac{H}{4} + H + \frac{H}{4}\right) \cdot \frac{d_{np}}{4 \cdot (H+h)} \quad (14)$$

$$R_3 = R'_3 \cdot \frac{S_{эл}}{(H+h)^2} = \rho \cdot \left(4H + 3h + \frac{H}{2}\right) \cdot \frac{S_{эл} \cdot d_{np}}{4 \cdot (H+h)^3} = \rho \cdot \left(\frac{9H}{2} + 3h\right) \cdot \frac{V}{4 \cdot (H+h)^3} \quad (15)$$

выразим

$$\rho = \frac{4R_3(H+h)^3}{\left(\frac{9H}{2} + 3h\right)V} \quad (16)$$

тогда

$$q = \frac{3Vh\left(\frac{9H}{2} + 3h\right)V}{H4R_3(H+h)^3 \sum \omega_i} = \frac{3V^2 h \left(\frac{9H}{2} + 3h\right)}{4R_3 \sum \omega_i H(H+h)^3} \quad (17)$$

$$h = \frac{HV_{\text{воды}}}{3V}$$

Тогда при ρ получается

$$q = \frac{V \cdot V_{\text{воды}} \left(\frac{9}{2} + \frac{V_{\text{воды}}}{V} \right)}{4R_2 \sum \omega_i H \left(1 + \frac{V_{\text{воды}}}{2V} \right)^3} \quad (18)$$

При $V_{\text{воды}} = V/k$ получим

$$q = \frac{V^2 \left(\frac{9}{2} + \frac{1}{k} \right)}{4kR_2 \sum \omega_i H \left(1 + \frac{1}{2k} \right)^3} \quad (19)$$

При $k=2$ (отношение общего объёма к объёму воды 2:1)

$$q_2 = 0.3936 \cdot \frac{V^2}{R_2 \sum \omega_i H} \quad (20)$$

При $k=3$

$$q_3 = 0.2936 \cdot \frac{V^2}{R_2 \sum \omega_i H} \quad (21)$$

При $k=3.85$ (минимальное количество воды в композите, покрывающее минерал)

$$q_4 = 0.2396 \cdot \frac{V^2}{R_2 \sum \omega_i H} \quad (22)$$

Как видно из таблицы 7, заряд, рассчитанный на основании модели показал хорошую корреляцию с экспериментально определённым.

Таблица 7

Коэффициенты корреляции для различных опытов, сгруппированных по схожим условиям экспериментов.

группы опытов	коэффициент корреляции
13% α глинозем; 20% α глинозем; 26% α глинозем; те же истёртые до 4 мкм; аморфный диоксид кремния; глина белая; кварцит	0,92
5% КОН; 5% КОН + :13% α глинозем; 20% α глинозем; 26% α глинозем; те же истёртые до 4 мкм ; аморфный диоксид кремния	0,92
60%; 75%; 90% и 100% масс. д. воды в 13% α глинозёме	0,93
5% КОН; 10% КОН; 20% КОН; 30% КОН; 40% КОН; 49,4% КОН электролиты с 13% α глиноземом	0,88
13%; 20% и 26% α глиноземы с водой	0,97
60%; 75%; 90%; 100% масс. д. 49,4% КОН в 13% α глинозёме	0,99

Основные результаты и выводы

- Проведённое комплексное экспериментальное исследование природы электронакопительных свойств минераловодных композитов на основе дисперсных систем из диэлектриков: глины белой, кварцита, аморфного диоксида кремния, глинозёма с различным массовым содержанием альфа фракции (13, 20 и 26%), позволило выявить наличие трёх характеристических процессов в рассматриваемых системах, основополагающим фактором которых является накопление электрической энергии, связанное с: рекомбинацией приэлектродных газов посредством двойных электрических слоёв (ДЭС) с характерным временем релаксации порядка 10^0 с (2-5с), дипольно-ориентационным процессом с характерным временем релаксации порядка 10^1 с (14-38с) и ионным процессом получения электрической энергии с характерным временем релаксации порядка 10^2 с (188-595с).
- Установлено наличие процесса рекомбинации приэлектродных газов, характерного для низкотемпературного топливного элемента, являющегося самым быстро затухающим процессом в такой системе. Впервые экспериментально выявлено, что на межфазных границах электрически нескомпенсированной поверхности минералов и полярных молекул воды в области двойных электрических слоёв происходит ионизация молекул газов с образованием электрических зарядов, а также насыщение каналов, образованных двойными электрическими слоями ионами одного знака.
- Симметрия кристаллической решетки оксида алюминия, а также диоксида кремния определяет параметры двойных электрических слоёв и электронакопительные характеристики композита: накопленный заряд, максимальный импульс тока и величину саморазряда, обусловленных двойными электрическими слоями. Увеличение общего получаемого с композита электрического заряда осуществляется за счёт возрастания вклада процесса со временем релаксации порядка 10^0 с, который соответствует механизму топливного элемента, а также увеличением ионного механизма получения электрического тока. Для увеличения ДЭС необходимо понижение симметрии (увеличение компоненты с тригональной крист. решеткой и уменьшения кубической).
- Предложена модель для композита из объёмных частиц, позволяющая оценить вклад ионного транспорта свободных зарядов при варьировании компонентов активной твёрдой и жидкой фазы, геометрических размеров частиц, концентрации и природы ионов в величину тока и накопленного заряда. Заряд, рассчитанный на основании модели показал хорошую корреляцию с экспериментально определённым.
- Создана установка для получения аморфного диоксида кремния из расплава металлического кремния.
- Разработан экспериментальный метод изучения физических свойств и создана установка по получению электрического заряда с системы с минераловодным композитом.

Публикации по теме диссертации:

1. Н.В. Брянский. Накопитель электрических зарядов на основе увлажненного диспергированного мусковита // Физика Конденсированного Состояния. - Гродно, 2003. - С. 39.
2. Н.В. Брянский, А.А. Рудых, И.Г. Писларь, М.С. Мецик. Минераловодные аккумуляторы // Вестн. Иркутского Университета. - Иркутск, 2003. - С. 168-169.
3. Н.В. Брянский, М.С. Мецик. Электро-накопительные свойства глино-водного композита и их оценка // Веснік ГрДУ №1 (31). - Гродно, 2005. - С. 127-130.
4. Н.В. Брянский, М.С. Мецик, В.А. Световостоков. Методика сравнительного изучения ионоселективных свойств минераловодного композита // Конференция аспирантов и молодых ученых: Труды IX конференции по физике п/п, диэлектрических и магнитных материалов. – Владивосток ИАПУ ДВО РАН, 2005. - С.344-348.
5. Н.В. Брянский, М.С. Мецик. Реакции в глино-водном композите и механизмы возникновения ЭДС // Веснік ГрДУ № 2(34). – Гродно, 2005. - С. 113-115.
6. Н.В. Брянский, М.С. Мецик. Ионоселективные свойства минераловодного композита на основе глины, глинозема и кварцита в низкотемпературном регенерационном топливном элементе // Письма в ЖТФ. - 2006. - Т. 32, вып.7 - С. 69-73.
7. Н.В. Брянский, М.С. Мецик, Ю.В. Аграфонов. и др. Сегнетоэлектрический эффект при зарядке-разрядке композитной системы на основе Al_2O_3 // Сборник трудов XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. – С-Пб., 2008. - С.345-346.
8. A.L. Finkelshtein, N. Brjansky. Estimating particle size effects in X-ray fluorescence spectrometry // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. - 2009. - № 267. - P. 2437-2439.

Подписано в печать 11.05.11. Формат 60×84¹/₁₆
Бумага офсетная. Печать трафаретная.
Гарнитура Times. Усл. печ. л. 1,2.
Тираж 100 экз. Заказ № 397.
Типография ИГХ СО РАН, г. Иркутск,
ул. Фаворского, 1а