DOI: 10.17117/na.2016.02.02.448

<http://ucom.ru/doc/na.2016.02.02.448.pdf>

Поступила (Received): 15.02.2016

Рахымбеков А.Ж., Уразалиев У.И, Абдухаирова А.Т., Койшыбай М.Б. Суперионное устройство для измерения скорости кислородного обмена

**Rakhymbekov A.Zh., Urazaliev U.I.,
Abduhairova A.T., Koishybay M.B.
Superionic device for measuring the rate of oxygen exchange**

Предложено устройство, разработанное для измерения скорости кислородного обмена объекта, находящегося в пробирке из суперионного проводника на основе стабилизированной двуокиси циркония при высокой температуре и метод измерения скорости кислородного обмена объекта с внешней средой

Ключевые слова: скорость, суперионик, температура, преобразователь, метод

A device designed for measuring the oxygen transfer rate object located in the tube of the superionic conductor based on stabilized zirconium dioxide at high temperature and velocity of the object measuring method of the oxygen exchange with the environment

Key words: speed, superionic, temperature, transmitter, method

Рахымбеков Айтбай Жапарович

Кандидат физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой
Жетысуский государственный университет им. И.
Жансугурова
г. Талдыкорган, ул. Жансугурова, 187 А

Rakhimbekov Aitbai Zhaparovich

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Associate Professor, Head of Department
Zhetysu state university named I. Zhansugurov
Taldykorgan, Zhansugurov st.,187 A

Уразалиев Утеген Изтилеуович

Кандидат химических наук, доцент
Жетысуский государственный университет им. И.
Жансугурова
г. Талдыкорган, ул. Жансугурова, 187 А

Urazaliev Utegen Iztleuovich

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor
Zhetysu state university named I. Zhansugurov
Taldykorgan, Zhansugurov st.,187 A

Абдухаирова Алчак Танышевна

Кандидат педагогических наук, старший
преподаватель
Жетысуский государственный университет им. И.
Жансугурова
г. Талдыкорган, ул. Жансугурова, 187 А

Abduhairova Alchak Tanashevna

Candidate of Pedagogic Sciences, Senior Lecturer
Zhetysu state university named I. Zhansugurov
Taldykorgan, Zhansugurov st.,187 A

Койшыбай Марат Болатович

Старший преподаватель
Жетысуский государственный университет им. И.
Жансугурова
г. Талдыкорган, ул. Жансугурова, 187 А

Koishybay Marat Bolatovich

Senior Lecturer
Zhetysu state university named I. Zhansugurov
Taldykorgan, Zhansugurov st.,187 A

Результат многих технологических процессов определяется скоростью и направлением кислородного обмена между объектом и атмосферой технологической камеры. Для исследований и, в конечном отчёте, оптимального управления такими процессами нужны простые, точные, пригодные в широком диапазоне условий методы непрерывного измерения скорости кислородного обмена, dM/dt моль/с.

Если снабженная платиновыми электродами перегородка из плотного твердого оксидного ионного проводника (ТОИП) или суперионика на основе стабилизированной двуокиси циркония, разделяет газовые пространства с парциальными давлениями кислорода p' и p , то при температуре несколько сот градусов на электродах такой ячейки быстро устанавливается кислородная концентрационная электродвижущая сила э.д.с.:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p'}{p}, \quad (1)$$

измеряя, которую нетрудно рассчитывать неизвестное p' [1-2]. Здесь R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея. В нашей работе мы измеряли скорость кислородного обмена, используя концентрационную ячейку на твёрдом оксидном электролите. Здесь мы предлагаем метод, сохраняющий характерную для ТОИП абсолютную избирательность к кислороду, но свободной от недостатков метода, основанного на измерении E .

Метод применим при любых концентрациях кислорода из диапазона, в котором ТОИП сохраняет исключительно ионную проводимость. Проще осуществлять такие измерения при атмосферном давлении и концентрации кислорода 0,21 атм. В этом случае внешний электрод ячейки не нужно изолировать от окружающей атмосферы и задача конструирования сводится к герметизации одного из электродных пространств.

Рис. 1. Устройство для измерения скорости кислородного обмена:
 1 – пробирка из суперионика на основе стабилизированной ZrO_2 ; 2 – термопара;
 3 – стеклянная часть; 4 – затвор; 5 – стеклянный колпак; 6 – токоотвод;
 7 – контейнер; 8 – уплотнитель; 9 – электропечь

Именно для таких измерений нами сконструировано измерительное устройство, показанное на рис.1. Оно состоит из стационарного корпуса и съемного центрального узла. Корпус образует внутреннее электродное пространство электрохимического преобразователя, которое служит реакционной камерой. Центральный узел служит для внесения образца во внутреннее электродное пространство. Корпус включает пробирку 1, термопару 2, стеклянную часть 3 и затвор 4. Пробирка 1 из вакуумплотной керамики состава $ZrO_2 + 9 \text{ моль\% } Y_2O_3$ снабжена на своем закрытом конце внутренним и наружным вожженными платиновыми электродами. Пробирка образует стенки реакционной камеры и служит твёрдым оксидным электролитом преобразователя. Платина – платинородиевая термопара 2 открытым рабочим концом прикреплена к наружному электроду пробирки. Платиновая ветвь термопары служит токоотводом внешнего электрода. Стеклянная деталь 3, снабженная открытым ответвлением и заканчивающаяся кольцевыми пазом, припаяна к открытому концу пробирки. Затвор 4 представляет собой перегородку из ртути в горизонтально расположенной стеклянной трубочке – ответвлении детали 3. Затвор служит для поддержания постоянного давления в замкнутой реакционной камере при корректировании температуры. Центральный узел включает стеклянный колпак 5, токоотвод 6 и контейнер 7. Колпак 5 является ответным по отношению к кольцевому пазу в детали 3. Уплотнителем 8 служит жидкий галлий. Платиновый токоотвод 6 внутреннего электрода вакуум плотно впаян в колпак 5. Токоотвод 6 подсоединяется к платиновой ветви термопары 2 через низкоомный малоинерционный измеритель постоянного тока Р – 341. Устройство снабжено цилиндрической электрической печью сопротивления 9, которая обеспечивает изотермический нагрев рабочей зоны, включающей закрытый конец пробирки с электродами и контейнер с образцом.

Поскольку твёрдый электролит – единственная электропроводящая стенка замкнутого электродного пространства, мы измеряем полный ток через замкнутую поверхность.

$$\dot{i} = V \cdot \text{div} j = -V \cdot \frac{d\rho}{d\tau} \quad (2)$$

где ρ – плотность заряда, τ – плотность тока. Ток протекает, когда образец выделяет или поглощает кислород, если на электродах существуют условия для его ионизации и деионизации, обеспечивающие возможность превращения потока молекулярного кислорода в поток ионов через твёрдый электролит и далее, в электронный ток внешней цепи.

Поскольку носителями в ZrO_2 являются ионы O^{2-} , перенос $Vd\rho$ соответствует переносу $Vd\rho/4F$ молей кислорода. Функция преобразования и расчетная формула в этом случае имеют вид

$$\dot{i} = 4FdM/d\tau \quad (3)$$

$$dM/d\tau = \dot{i}/4F \quad (4)$$

а коэффициент преобразования и погрешность отвечают выражениям

$$K_{\Pi} = \frac{d(i)}{d(dM/d\tau)} = 4F \quad (5)$$

$$\frac{\Delta(dM/d\tau)}{dM/d\tau} = \frac{\delta i}{i} \quad (6)$$

где $\delta i/i$ – относительная погрешность измерения тока. Выгодный характер функции преобразования очевиден. Она линейна и не зависит от p и T , поэтому ни погрешность, ни коэффициент преобразования практически не зависят от условий измерения. В результате метод пригоден для исследования высокотемпературных процессов, проводимых в окислительных, нейтральных и восстановительных атмосферах [3].

Предложенным методом исследовали окисление поликристаллического образца $\text{BaTiO}_3 + 15\text{ат}\%\text{Ce}$, массой 0,005 г при $T = 900^\circ\text{C}$, $p=0,21$ атм. Наблюдали поглощение кислорода образцом в течение 20 мин., со скоростью, монотонно убывающей от $2 \cdot 10^{-10}$ до 0 моль/с. (Расчетная погрешность измерения составляла 1,5 %, систематическая ошибка, обусловленная фоновым термотоком, оставалась в пределах 10%). Исследовали окисление предварительно восстановленного в атмосфере водорода поликристаллического образца $\text{ZrO}_2 + 9$ моль% Y_2O_3 массой 0,008 г., при $T=920^\circ\text{C}$, $p=0,21$ атм. Скорость поглощения кислорода образцом монотонно убывала в течение 1 часа от $1,05 \cdot 10^{-10}$ до 0 моль/с, суммарное поглощение составило $6,35 \cdot 10^{-8}$ моля. Рассчитали, что избыточные вакансии, связанные с восстановлением, составляли 0,1% от общего количества кислородных узлов.

Список используемых источников:

1. Рахымбеков А.Ж., и др. Ионный кислородный насос // Наука и образование в жизни современного общества. №8. 2014. Тамбов. С. 133-134.
2. Рахымбеков А.Ж., и др. Baro electromotive force in the low-temperature electrolyte // The Way of Science. 2014. №7 (7). Р. 36-38.
3. Рахымбеков А.Ж. Oxyden pump from a hard electrolyte // Global Science and innovation. 2015. Chicago. Р. 296-298.

© 2016, Рахымбеков А.Ж., Уразалиев У.И.,
Абдухаирова А.Т., Койшыбай М.Б.
Суперионное устройство для измерения скорости
кислородного обмена

© 2016, Rakhymbekov A.Zh., Urazaliev U.I.,
Abduhairova A.T., Koishybay M.B.
Superionic device for measuring the rate of oxygen
exchange