РАЗДЕЛ III. ФИЗИКА

Рахымбеков А.Ж.

Уравнение материального баланса на суперионике

*Жетысуский государственный университет им. И.Жансугурова
(Республика Казахстан, Талдыкорган)*

doi:10.18411/lj-31-03-2018-11

idsp: 000001:lj-31-03-2018-11

Аннотация

В статье анализируется скорость обмена кислорода между супериоником на основе диоксида циркония и кислородсодержащей атмосферой над электродной поверхностью. Разработан метод расчета материального баланса электродных процессов, протекающих на границе суперионика и газовой среды над электродами.

Ключевые слова: твердый электролит, суперионик, электродвижущая сила, ток, электрод, датчик, контроль, оксид.

Abstract

The article analyzes the oxygen exchange rate between a superionic on the basis of zirconium dioxide and an oxygen-containing atmosphere over an electrode surface. A method has been developed for calculating the material balance of electrode processes occurring at the boundary of the superionics and the gaseous medium above the electrodes.

Key words: solid electrolyte, superionic, electromotive force, current, electrode, sensor, control, oxide

Создание на основе твердых оксидных суперионных проводников (ТОСП) или твердоэлектролитных датчиков (первичных преобразователей) и систем контроля и автоматизации – одно из интенсивно развивающихся направлений прикладной физики твердого тела. В работах [1,2,3] проведены измерения скорости обмена кислорода ряда твердых электролитов типа $0,9\text{ZrO}_2 + 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$, $0,906\text{ZrO}_2 + 0,094\text{Sc}_2\text{O}_3$ в атмосферах кислорода и CO-CO₂. Эти оксидные композиции представляют значительный интерес для исследования, так как являются при повышенных температурах электролитами с проводимостью по ионам кислорода. Они стали основой многих высокотемпературных электрохимических устройств, которые все более широко применяются в различных областях науки и техники.

Развитие получил кислородный насос (КН) – устройство дозирования кислорода в газовом потоке (рис.1). Пропуская через такую перегородку ток от внешнего источника, дозируют кислород в одном из объемов. В этом состоит принцип кислородного насоса. В случае дозирования кислорода в газовом потоке перегородкой служит стенка трубки, которая с одной парой электродов образует качающую КС, с другой – измерительную секцию (КС и ИС). По трубке со скоростью Q пропускают инертный газ с концентрацией кислорода C_1 [4].

Значение C на выходе кислородного насоса (КН) зависит от величины тока I в цепи КС:

$$I = \frac{RT}{r4F} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

где r – сопротивление перегородки или стенки трубки кислородного насоса.

Рис.1. Принципиальная схема кислородного насоса на основе твердого оксидного суперионного проводника.

Определяют C_2 по величине E , измеряемой на электродах измерительной секции ИС:

$$C_2 = C_1 \cdot \exp\left(\frac{-4FE}{RT}\right) \quad (2)$$

(здесь C_1 – концентрация, или парциальное давление кислорода вне трубки равно $0.21 \cdot 10^5$ Па).

Все процессы, протекающие в ТОСП, разделяются на массоперенос кислорода из потока к поверхности электрода; адсорбцию на электроде; массоперенос через пористый электрод к границе раздела электрод – электролит и ионизацию атомов; перенос через электролит. Надо учесть, что скорости процессов внешнего массообмена, адсорбции и ионизации атомов в условиях рабочей температуры ТОСП велики, примем, что основные кинетические затруднения обусловлены процессами диффузии кислорода через электрод и его переноса через электролит[5].

Для вывода уравнения материального баланса рассмотрим элементарный участок ТОСП, приняв, что C_0 – концентрация кислорода в окружающей атмосфере.

В объеме, ограниченном сечениями X_1 и X_2 за время Δt остается кислорода:

$$\Delta A_1 = [C(x_1) - C(x_2)]Q\Delta t = -Q \frac{\partial C_x}{\partial x} \Delta x \Delta t \quad (3)$$

через электрод к поверхности раздела за время Δt диффундирует кислорода

$$\Delta A_2 = P \frac{\pi d}{\delta} [C_x - C_3] \Delta x \Delta t \quad (4)$$

где P – коэффициент проницаемости электрода; C_3 – концентрация кислорода на границе раздела фаз электрод-электролит; δ – толщина электрода; d – внутренний диаметр ТОСП. Под действием приложенного напряжения через электролит за время Δt током переносится кислорода

$$A_3 = \frac{M \Delta I \Delta t}{nF} = \frac{M E_{\partial} \sigma_3 \pi d}{b n F} \Delta x \Delta t \quad (5)$$

где σ_3 – эффективная удельная проводимость электролита, равная $K \cdot \sigma$; σ – удельная проводимость электролита; K – коэффициент, определяемый экспериментально и равный отношению эффективной поверхности рабочей зоны ТОСП к общей ее поверхности; b – толщина стенки ТОСП; E_{∂} – действующее напряжение. Приравнявая (2) и (3), получим уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial C_x}{\partial x} = - \frac{P \pi d}{Q \delta} (C_x - C_3) \quad (6)$$

На электродах перегородки из такого материала, разделяющий объемы с $C_1 > C_2$, существует электродвижущая сила (ЭДС) E :

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (7)$$

(здесь R - универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, T -температура окружающей среды, C_1 - парциальное давление кислорода в окружающей атмосфере равное $0.21 \cdot 10^5$ Па, C_2 – искомое давление кислорода). Это явление используют в топливных элементах, термодинамических исследованиях, газовом анализе.

В установившемся режиме (расход газа через ТОСП постоянный и отсутствуют иные механизмы проводимости, кроме кислородноионной) зависимость между током переноса и концентрацией в соответствии с законом Фарадея выражается соотношением:

$$C = 0,7 \cdot 10^9 \frac{IM}{QnF} \quad (8)$$

где C -концентрация кислорода, ppm; I - ток, мка; Q - расход газа (при н.у.), см³/с; M -молекулярный вес кислорода; F - число Фарадея; n - число зарядов, необходимых для переноса одной молекулы кислорода. Напряжение питания должно быть достаточным лишь для практически полного переноса кислорода без превышения величины потенциала разложения электролита.

Все процессы, протекающие в ТОСП, разделяются на массоперенос кислорода из потока к поверхности электрода; адсорбцию на электроде; массоперенос через пористый электрод к границе раздела электрод – электролит и ионизацию атомов; перенос через электролит.

Надо учесть, что скорости процессов внешнего массообмена, адсорбции и ионизации атомов в условиях рабочей температуры ТОСП велики, примем, что основные кинетические затруднения обусловлены процессами диффузии кислорода через электрод и его переноса через электролит.

1. Курумчин Э.Х. и др., Изотопный обмен кислорода электролита с молекулярным кислородом. – Кинетика и катализ, 1976, т.17, №6, с.1519
2. Ишук В.П., и др.; Гетерообмен кислорода твердого окисного электролита в атмосфере CO-CO₂. – Кинетика и катализ, 1980, т.21, №3, с.74
3. Курумчин Э.Х. и др., Изотопный обмен кислорода твердого электролита с газообразным кислородом. – Кинетика и катализ, 1982, т.23, №4, с.1005
4. Рахымбеков А.Ж., Уразалиев У.И., Электролитическая очистка супериоником расплава полупроводника. Издательство «Проблемы науки», журнал Достижения науки и образования, №2, 02.02.2017г, Москва.
5. Рахымбеков А.Ж., Курманбаев А.А., Алмухамбетов С.С., Мухашева М.Б., Алимбекова К.Ж. Электрохимическое определение кислороде в расплаве. Издательство «Проблемы науки», журнал «Научные исследования», XIII Международная научно – практическая конференция «Научные исследования: ключевые проблемы III тысячелетия» №2(13), Стр.6-9, 2017г, Москва.