CALCULATION OF ELECTRODE PROCESSES ON SUPERIONICS

Rakhymbekov A.Zh.¹, Urazaliev U.I.² (Republic of Kazakhstan)

Email: Rakhymbekov339@scientifictext.ru

¹Rakhymbekov Aitbai Zhaparovich - PhD in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor;

²Urazaliev Utegen Iztleuovich - PhD in Chemistry, Associate Professor,
DEPARTMENT OF VOCATIONAL TRAINING AND TECHNICAL DISCIPLINES,
ZHETYSU STATE UNIVERSITY NAMED AFTER I. ZHANSUGUROV,
TALDYKORGAN, REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Abstract: the article analyzes the oxygen exchange rate between the zirconia-based super-ionics and the oxygen-containing atmosphere above the electrode surface. A method has been developed for calculating the material balance based on the phenomenological equation for electrode processes occurring at the boundary of the superionic and gaseous medium above the electrodes. An experimental installation was developed under the technological name, as an oxygen pump (CN), a device for dosing oxygen in a gas stream based on stabilized zirconia. Passing through such a barrier current from an external source, dose oxygen in one of the volumes. This is the principle of the oxygen pump.

Keywords: solid electrolyte, superionic, electromotive force, current, electrode, sensor, control, oxide, dosing, concentration, equation, balance.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА СУПЕРИОНИКЕ

Рахымбеков А.Ж.¹, Уразалиев У.И.² (Республика Казахстан)

¹Рахымбеков Айтбай Жапарович – кандидат физико-математических наук, доцент;

²Уразалиев Утеген Изтлеуович – кандидат химических наук, доцент,
кафедра профессионального обучения и технических дисциплин,
Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова,
г. Талдыкорган, Республика Казахстан

Аннотация: в статье анализируется скорость обмена кислорода между суперионом на основе диоксида циркония и кислородсодержащей атмосферой над электродной поверхностью. Разработан метод расчета материального баланса на основе феноменологического уравнения для электродных процессов, протекающих на границе суперионика и газовой среды над электродами. Разработана экспериментальная установка под технологическим названием, как кислородный насос (КН) – устройство для дозирования кислорода в газовом потоке на основе стабилизированного диоксида циркония. Пропуская через такую перегородку ток от внешнего источника, дозируют кислород в одном из объемов. В этом состоит принцип кислородного насоса.

Ключевые слова: твердый электролит, суперионик, электродвижущая сила, ток, электрод, датчик, контроль, оксид, дозирование, концентрация, уравнение, баланс.

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 $0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$, $0,906ZrO_2 + 0,094Sc_2O_3$ 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 g 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 равное $0.21 \cdot 10^5$ 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 :

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

(здесь R- универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, T-температура окружающей среды, C_1 - парциальное давление кислорода в окружающей атмосфере равное $0.21 \bullet 10^5$ 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.

Список литературы / References

1. Курумчин Э.Х. и др. Изотопный обмен кислорода электролита $0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$ с молекулярным кислородом. Кинетика и катализ, 1976. Т. 17. № 6. С. 1519.
2. Ищук 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 суперионом расплава полупроводника. Издательство «Проблемы науки», журнал Достижения науки и образования. № 2, 02.02.2017. Москва.
5. Рахымбеков А.Ж., Курманбаев А.А., Алмухамбетов С.С., Мухашева М.Б., Алимбекова К.Ж. Электрохимическое определение кислорода в расплаве. Издательство «Проблемы науки». Журнал «Научные исследования». XIII Международная научно–практическая конференция «Научные исследования: ключевые проблемы III тысячелетия». № 2 (13). Стр. 6-9, 2017. Москва.