

МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС КИСЛОРОДНОИОННОГО ТОКА

Аннотация

Рассматривается возможность применения кислородного насоса из твердого электролита на основе стабилизированной двуокиси циркония для регулирования концентрации кислорода в потоке различных газов, содержащих кислород в своем составе. Исследована вольт-амперная характеристика кислородного насоса в условиях больших плотностей тока.

Summary

possibility of application of oxygen pump is Examined from a hard electrolyte on the basis of steady-state dioxide of zirconium for adjusting of concentration of oxygen in the stream of different gases, containing oxygen in the composition. Volt-ampere description of oxygen pump is investigational in the conditions of high-slays of current.

Ключевые слова: твердый электролит, суперионик, анод, катод, электрод, электродвижущая сила, ток, вольт – амперная характеристика.

Keywords: a hard electrolyte, superionic, anode, cathode, electrode, electromotive force, current, volt, is ampere description.

Современная техника физического эксперимента, а также технология полупроводниковых и других материалов заинтересованы в развитии методов дозирования кислорода [1].

В этом отношении перспективны материалы на основе оксидов IV В – примесные твердые оксидные ионные проводники (ТОИП), называемые также высокотемпературными или твердыми оксидными электролитами. Они отличаются исключительно кислородноионным переносом в широком диапазоне температур T , и парциальных давлений кислорода P . Высокотемпературную кубическую с решеткой флюорита модификацию диоксида циркония ZrO_2 стабилизируют во всем диапазоне температур добавлением катионов меньшей валентности. Недостаток заряда компенсируется активными вакансиями, по ним осуществляется перенос анионов кислорода O^{2-} .

Твердый раствор $ZrO_2 + 12 \text{ мол. \% CaO}$ при $T = 1000^{\circ}C$ имеет удельную электропроводность $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ и сохраняет ионную долю электропроводности $t_{\text{и}} \geq 0,99$ вплоть до парциального давления кислорода $P = 10^{-20}$ атм. При меньших давлений P , часть кислорода покидает решетку, заряд компенсируется электронами, растет электронная составляющая проводимости, материал электролита деградирует «восстанавливается» [2].

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

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{P'}{P_x} \quad (1)$$

(здесь R - универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, T -температура окружающей среды, P^1 -парциальное давление кислорода в окружающей атмосфере равно $0,21 \cdot 10^5$ Па, P_x –искомое давление кислорода). Это явление используют в топливных элементах, термодинамических исследованиях, газовом анализе.

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 ϑ пропускают инертный газ с концентрацией кислорода P^1 . Значение P на выходе кислородного насоса (КН) зависит от величины тока I в цепи КС:

$$I = \frac{RT}{r4F} \cdot \ln \frac{P'}{P_x} \quad (2)$$

где r – сопротивление перегородки или стенки трубки кислородного насоса.

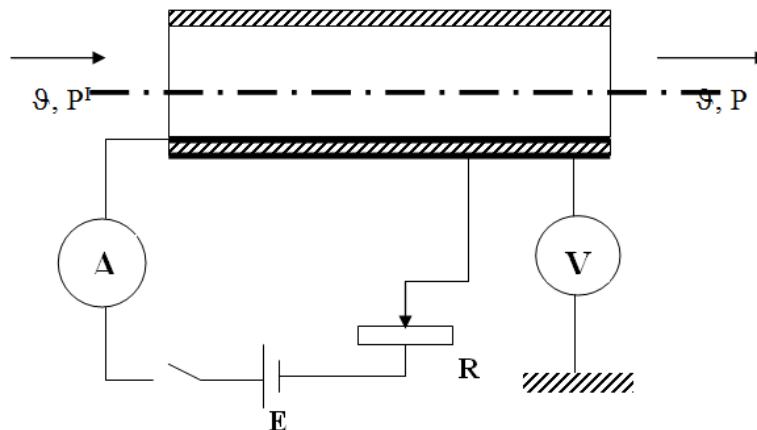


Рис.1

Определяют P_0 по величине E , измеряемой на электродах измерительной секции ИС:

$$P_0 = P^1 \exp \left(\frac{-4FE}{RT} \right) \quad (3)$$

(здесь P^1 – концентрация, или парциальное давление кислорода вне трубки равное $0.21 \cdot 10^5$ Па) [3].

Исследована теоретическая входная характеристика (ВХ) идеализированного устройства в предположении, что ТОСП сохраняет исключительно кислородно-ионную проводимость при всех условиях, в том числе при сколь угодно малых концентрациях кислорода в газе. В области глубокой откачки она кончается вертикальным участком при токе насыщения

$$I_H = \lim_{p \rightarrow 0} I = p_0 \vartheta (4F / RT) \quad (4)$$

когда носители поставляемые входным газовым потоком, полностью израсходованы, дальнейшее увеличение тока через КС невозможно.

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

$$C = 0,7 \cdot 10^9 \frac{IM}{QnF} \quad (5)$$

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 [2].

Показания ТОПС зависят только от входной концентраций и расхода газа, причем колебания температуры окружающего воздуха и барометрического давления оказывают косвенное влияние на расход газа.

Напряжение питания должно быть достаточным лишь для практически полного

переноса кислорода без превышения величины потенциала разложения электролита. Рассмотрена зависимость между выходным сигналом ТОСП и его параметрами при следующих ограничениях: режим течения газа внутри ТОСП – ламинарный; выход потока – 100%; компоненты газа химически не взаимодействуют с материалом электрода и 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.

Создание на основе твердых оксидных суперионных проводников или твердоэлектролитных датчиков (первичных преобразователей) и систем контроля и автоматизации – одно из интенсивно развивающихся направлений прикладной физики твердого тела. Именно в этом направлении на сегодняшний день достигнут наиболее осязаемые практические результаты. Для вывода уравнения материального баланса рассмотрим элементарный участок ТОСП, приняв, что C_0 -концентрация кислорода в окружающей атмосфере [3].

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

$$\Delta A_1 = [C(x_1) - C(x_2)]Q\Delta t = -Q \frac{\partial C_x}{\partial x} \Delta x \Delta t \quad (6)$$

через электрод к поверхности раздела за время Δt диффундирует кислорода:

$$\Delta A_2 = P \frac{\pi d}{\delta} [C_x - C_3] \Delta x \Delta t \quad (7)$$

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

$$A_3 = \frac{M\Delta I \Delta t}{nF} = \frac{ME_\partial \sigma_3 \pi d}{bnF} \Delta x \Delta t \quad (8)$$

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 (6) и (7), получим уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial C_x}{\partial x} = -\frac{P\pi d}{Q\delta} (C_x - C_3) \quad (9)$$

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

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (10)$$

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

Твердоэлектролитные датчики успешно конкурируют с другими типами первичных преобразователей и находят все более широкое практическое использование. Обусловлено это тем, что эти датчики обладают целым рядом преимуществ и часто позволяют решать такие практические задачи, которые другими средствами реально решить не удастся.

Наиболее широко используются датчики двух типов: потенциометрические и кулонометрические. Однако, предложены и начинают находить применение и датчики, в которых использованы другие принципы работы.

До недавнего времени внимание исследователей и разработчиков было сосредоточено, в основном, на высокотемпературных датчиках с оксидным электролитом, предназначенных для определения содержания кислорода или кислородного потенциала в газообразных и жидких средах, а также так называемого кислородного коэффициента твердых оксидов переменного состава [4].

Принципиальные возможности твердоэлектролитных датчиков весьма широки. Так, например датчики с кислородпроводящим оксидным электролитом типа стабилизированного диоксида циркония, позволяют определять парциальное давление кислорода в газовых средах от нескольких десятков атмосфер до 10^{-26} атм.

Литература

1. Chandra S. Superionic Sol., North-Holland, 1981. 885 p.
2. Phys., Superionic Conductors/ed. M. B. Salamon, Springer – Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1979. 364 p.
3. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 146 с.
4. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 345 с.