

УДК 544.623

МЕТОД НЕПРЕРЫВНОГО ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА С ПОМОЩЬЮ СУПЕРИОНИКА

Рахымбеков А.Ж.

*Жетысуский государственный университет им. И. Жансугурова, Талдыкорган,
e-mail: rahim_tal@mail.ru*

Разработан метод измерения скорости окисления твердых образцов в реакционной установке из суперионика с применением функции преобразования, которая линейна и не зависит от давлений и температуры, при этом ни погрешность, ни коэффициент преобразования практически не зависят от условий измерения. Измерен ток короткого замыкания, который кроме информации о скорости кислородного обмена обеспечивает постоянство исходной концентрации кислорода в газе, участвующем в исследуемой реакции. Благодаря этому преобразование практически не оказывает обратного воздействия на измеряемую величину и метод обладает высокой точностью, во всем диапазоне концентрации кислорода в газе.

Ключевые слова: твердый, оксидный, ионный, суперионик, функция преобразования, температура, давление, электродвижущая сила, ячейка

METHOD OF CONTINUOUS MEASUREMENT OF VELOCITY OF OXYGEN EXCHANGE USING SUPERIONIKA

Rakhymbekov A.Z.

*Head of the Department Zhetysu State University named after Ilyas Zhansugurov, Taldykorgan,
e-mail: rahim_tal@mail.ru*

The method of measuring of speed of oxidization of hard standards is worked out in the reactionary setting from a superionic with the use of function of transformation, that is linear and does not depend on pressures and temperature, here neither an error nor. The current of short circuit, that except information about speed of oxygen exchange provides constancy of initial concentration of oxygen in gas participating in the investigated reaction, is measured. Due to it transformation practically does not render the reverse affecting measurand and method possesses high exactness, in all range of concentration of oxygen in gas.

Keywords: hard, oxide, ion, superionic, function of transformation, temperature, pressure, electromotive force, cell

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 (ГОИП) или суперионика на основе стабилизированной двуокиси циркония, разделяет газы 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]. Здесь R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея. В нашей работе мы измеряли скорость

кислородного обмена, используя концентрационную ячейку на твёрдом оксидном электролите. Реакционной камерой служило одно из электродных пространств ячейки, в котором при заданных T и p герметизировали объект. О скорости кислородного обмена судили по изменению p , текущие значения которого рассчитывали по результатам измерения E .

Проанализируем возможности метода. Выделение dM молей кислорода в камере объемом V вызывает приращение p и E .

$$dp = \frac{RT}{V} dM, \quad (2)$$

$$dE = \frac{(RT)^2}{4F} \cdot \frac{1}{Vp} \cdot dM, \quad (3)$$

откуда получим текущее значение p , функцию преобразования и расчётную формулу:

$$p = p_0 \frac{RT}{V} \int_0^{\tau} \frac{dM}{d\tau} d\tau, \quad (4)$$

$$\frac{dE}{d\tau} = \frac{(RT)^2}{4FV} \cdot \frac{1}{p_0 + \frac{RT}{V} \int_0^{\tau} \frac{dM}{d\tau} d\tau} \cdot \frac{dM}{d\tau}, \quad (5)$$

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{4F}{(RT)^2} \cdot V \cdot p_{cp} \cdot \frac{1}{p_0 + \frac{RT}{V} \int_0^\tau \frac{dM}{d\tau} d\tau} \cdot \frac{dE}{d\tau} \quad (6)$$

Здесь p_0 и p – концентрации кислорода в камере, исходная и средняя за время исследуемого процесса. Коэффициент преобразования (чувствительность величины на входе к изменению величины на выходе) и погрешность имеют вид:

$$K_n = \frac{d(dE/d\tau)}{d(dM/d\tau)} = \frac{(RT)^2}{4FV} \cdot \frac{1}{p} \quad (7)$$

$$\frac{\Delta\left(\frac{dM}{d\tau}\right)}{\frac{dM}{d\tau}} = \frac{2\delta T}{T} + \frac{\Delta p}{p_0} + \frac{\delta E}{E} \quad (8)$$

где $\delta T/T$, $\delta E/E$ и $\Delta p/p_0$ – относительные погрешности, последняя из которых – изменение p за время исследуемого процесса. Нетрудно видеть, что диапазон условий применения метода невелик. В области окислительных атмосфер он ограничен характером зависимости K_n от p_0 . В области нейтральных и восстановительных атмосфер погрешность $\Delta p/p_0$ растёт так, что метод практически не работает. Точность метода не может быть высокой, так как функция преобразования нелинейна, зависит от p и T и включает интеграл измеряемой величины. Кроме того из-за изменения p преобразование оказывает воздействие на измеряемую величину [2, 3].

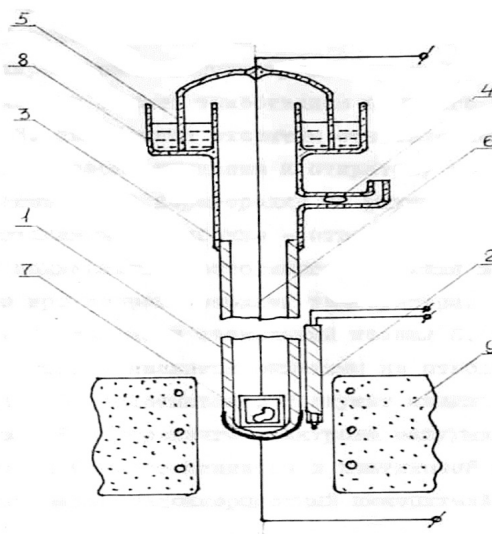
Действительно, окисляя таким образом предварительно восстановленный в водороде образец ZrO_2 , массой 0,08 г, при $p = 0,21$ атм., и $T = 920^\circ C$, мы не обнаружили заметного изменения E .

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.

Именно для таких измерений нами сконструировано измерительное устройство, показанное на рисунке. 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.



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 – электродная печь

Корпус включает пробирку 1, термопару 2, стеклянную часть 3 и затвор 4. Пробирка 1 из вакуумплотной керамики состава $ZrO_2 + 9$ 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 – ответ-

влении 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 термодары 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.

$$\dot{i} = V \cdot \text{div} \mathbf{j} = -V \cdot \frac{d\rho}{d\tau} \quad (9)$$

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

$$\dot{i} = 4FdM/d\tau \quad (10)$$

$$dM/d\tau = \dot{i}/4F \quad (11)$$

а коэффициент преобразования и погрешность отвечают выражениям

$$K_n = \frac{d(\dot{i})}{d(dM/d\tau)} = 4F \quad (12)$$

$$\frac{\Delta(dM/d\tau)}{dM/d\tau} = \frac{\delta \dot{i}}{\dot{i}} \quad (13)$$

где $\delta \dot{i}/\dot{i}$ – относительная погрешность измерения тока. Выгодный характер функции преобразования очевиден. Она линейна и не зависит от p и T , поэтому ни погрешность, ни коэффициент преобразования практиче-

ски не зависят от условий измерения. Ток которого замыкания кроме информации о скорости кислородного обмена обеспечивает постоянство исходной концентрации кислорода в газе, участвующем в исследуемой реакции. Благодаря этому преобразование практически не оказывает обратного воздействия на измеряемую величину и метод обладает высокой точностью, во всем диапазоне концентрации кислорода в газе.

В результате метод пригоден для исследования высокотемпературных процессов, проводимых в окислительных, нейтральных и восстановительных атмосферах. При осуществлении метода важно, чтобы превращение потока молекулярного кислорода в поток ионов через твёрдый электролит и, далее, в электронный ток внешней цепи происходил практически безынерционно по отношению к исследуемому кислородному обмену [4, 5].

Предложенным методом исследовали окисление поликристаллического образца $BaTiO_3 + 15 \text{ ат}\% \text{Ce}$, массой 0,005 г при $T = 900^\circ \text{C}$, $p = 0,21 \text{ атм}$. 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 $ZrO_2 + 9 \text{ моль}\% \text{Y}_2\text{O}_3$, массой 0,008 г, при $T = 920^\circ \text{C}$, $p = 0,21 \text{ атм}$. 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 литературы

1. Рахымбеков А.Ж. и др. Ионный кислородный насос, Наука и образование в жизни современного общества, № 8, 30.12.2014 г., г.Тамбов, стр. 133–134.
2. Рахымбеков А.Ж. и др. Baro electromotive force in the low-temperature electrolyte, The Way of Science, 2014, № 7 (7), p. 36–38.
3. Рахымбеков А.Ж. Oxyden pump from a hard electrolyte, Global Science and innovation, March 12-13th, 2015, Chicago, p. 296–298.
4. Рахымбеков А.Ж. Исследование скорости кислородного обмена суперионного проводника с внешней средой. Science and world. 2014, № 11 (15), Vol. 1, p. 18–23.
5. Рахымбеков А.Ж., Абдухаирова А.Т. Experimental characteristics of the superionic oxygen pump, Science and world. 2015, № 2 (18), Vol. 1, p. 18–21.