

Исследование кислородной проницаемости аналитической твердоэлектrolитной ячейки со средой палладий—оксид палладия

Т. С. ВОРОНОВА, Ю. А. ЛИПНИН, В. Г. МАЗУР, А. Д. ПУДАЛОВ

Ангарская государственная техническая академия,
Ангарск, Россия, e-mail: puddim@yandex.ru

Приведены результаты исследований кислородной проницаемости аналитической твердоэлектrolитной ячейки со средой палладий—оксид палладия, которые можно применять в газоанализаторе кислорода. Теоретически рассмотрен механизм электролитической проницаемости кислорода через твердый электролит. Определена зависимость натекания кислорода от температуры для циркониевой керамики. Рассчитано время службы твердоэлектrolитной ячейки.

Ключевые слова: газоанализатор, кислород, твердоэлектrolитная ячейка, палладий, оксид палладия, электролитическая проницаемость.

The results of studies of oxygen permeability of analytical solid electrolyte cell with the medium palladium—palladium oxide which can be successfully used in oxygen analyzers are presented. The mechanism of electrolytic permeability of oxygen through solid electrolyte is theoretically considered. The dependence of oxygen inleakage from temperature for zirconia ceramics has been determined. The service time of solid electrolyte cell has been calculated.

Key words: gas analyzer, oxygen, solid electrolyte cell, palladium, palladium oxide, electrolytic permeability.

В летательных аппаратах широко используют кислородные установки для получения дыхательной смеси, подаваемой в систему жизнеобеспечения экипажа. Сложность конструкций таких установок и высокие требования к их надежности обуславливают необходимость применения устройств контроля. В настоящее время для этой цели используют газоанализаторы парциального давления кислорода, подключаемые к точкам отбора дыхательной смеси из системы жизнеобеспечения.

Для создания подобного отечественного газоанализатора авторы исследовали методы измерений парциального давления кислорода на основе твердоэлектrolитных ячеек (ТЭЯ). Существует много методов, предназначенных для определения содержания кислорода: химические (измерение объема пробы анализируемой газовой смеси при ее сжигании или избирательном поглощении кислорода сорбентом), оптические (флуоресцентный метод измерений концентрации кислорода); магнитные (основаны на использовании аномальных магнитных свойств кислорода); электрохимические с жидким электролитом (измерение количества электричества, затраченного на электрохимическое превращение); электрохимические с твердым электролитом (применение высокотемпературных кислородоионных твердоэлектrolитных ячеек) и др. Однако лишь некоторые из методов эффективны для определения парциального давления кислорода, так как большинство приборов на их основе предназначены для измерений массовых концентраций. Для определения парциального давления необходимо знать общее давление анализируемой газовой смеси, что существенно усложняет измерительную схему. Непосредственно определять парциальное давление позволяют методы, основанные на применении ТЭЯ.

В ТЭЯ применяют твердые электролиты на основе диоксида циркония с добавками оксидов редкоземельных эле-

ментов, которые имеют при температуре выше 500 °С (773,15 К) униполярную ионную проводимость с числом переноса ионов кислорода, близким к единице. Вследствие ионной проводимости на основе твердых электролитов возможно создание двух типов аналитических ячеек: потенциометрическую и кулонометрическую. Авторы выбрали для изучения потенциометрическую ТЭЯ (рис. 1).

Твердоэлектrolитная мембрана 3 герметично разделяет рабочую 5 и сравнительную камеры 1. Стрелками показаны вход и выход анализируемого газа, поступающего в рабочую камеру. В сравнительной камере находится образцовая среда с известным постоянным парциальным давлением кислорода. На мембрану нанесены электропроводящие электроды 2, 4, к которым подключено измерительное устройство. Ячейки снабжены нагревателем 6, создающим рабочую температуру, обычно выше 600 °С (973,15 К).

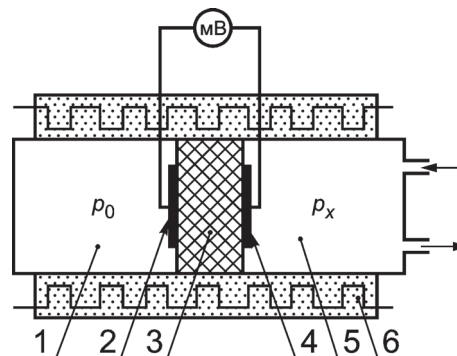


Рис. 1. Потенциометрическая ТЭЯ:

1 — сравнительная камера; 2, 4 — электропроводящие электроды; 3 — твердоэлектrolитная мембрана; 5 — рабочая камера; 6 — нагреватель

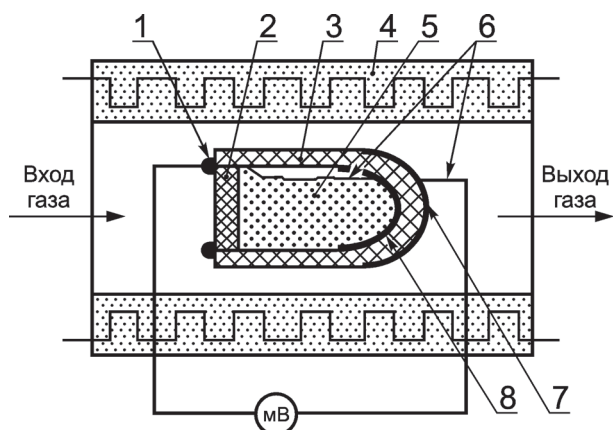


Рис. 2. ТЭЯ со сравнительной средой Pd—PdO:

1 — высокотемпературный клей; 2 — герметизированная вставка; 3 — ТЭЯ; 4 — нагреватель; 5 — образцовая среда; 6 — токоотводы; 7, 8 — наружный и внутренний рабочий электроды

Аналитическим сигналом служит электродвижущая сила (ЭДС), возникающая на электродах ячейки вследствие различия парциальных давлений кислорода в анализируемой и образцовой средах. В соответствии с формулой Нернста запишем ЭДС ячейки как

$$E = RT \ln(p_x/p_0)/(4F), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура ячейки; $4F = 4 \cdot 96485 \text{ А} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$ — количество электричества, необходимое для электрохимического переноса одного моля кислорода; p_x, p_0 — парциальные давления кислорода в анализируемой и образцовой средах, соответственно. Формула (1) и рассмотренные ниже соотношения действительны при условиях обратимости процессов, протекающих на электродах, и достижении системой состояния термодинамического равновесия.

Таким образом, при использовании потенциометрической ячейки для определения p_x при известной $T = \text{const}$ к одному из электродов нужно подать анализируемый газ, а второй электрод будет контактировать с образцовой средой с известным $p_0 = \text{const}$. Тогда ЭДС ячейки зависит только от парциального давления кислорода в анализируемой среде, которое можно найти, преобразовав (1) к виду

$$p_x = p_0 \exp[4FE/(RT)].$$

Потенциометрические ТЭЯ, применяемые в аналитической практике, отличаются друг от друга в основном способами создания образцовой газовой среды. Можно выделить ТЭЯ со следующими средами: проточной газовой; гетерогенной типа металл—оксид металла; герметизированной газовой; генерированной образцовой.

При исследовании методов измерений парциального давления кислорода на основе ТЭЯ выбрана ячейка с гетерогенной средой палладий—оксид палладия (Pd—PdO). Конструкция такой ячейки, разработанная авторами данной статьи и [1, 2], показана на рис. 2. Образцовая среда 5 в виде твердой смеси размещена внутри ячейки, которая выполнена в виде камеры из твердого электролита состава $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$, герметизированной с помощью вставки 2 и высо-

котемпературного клея 1. Ячейка помещена в нагреватель 4. Анализируемая газовая смесь окружает наружный рабочий электрод 7, а внутренний электрод 8 контактирует с образцовой средой. Аналитическим сигналом ячейки служит ее ЭДС, которую измеряют милливольтметром, подключенным к токоотводам 6.

Наиболее важное свойство образцовой среды — долговечность, ведущая к длительному сроку службы датчика в целом. По данным [3], ячейка сохраняет первоначальную теоретическую характеристику в течение нескольких лет. Время непрерывной работы зависит от проницаемости кислорода через стенки твердоэлектролитной камеры со смесью металл—оксид металла. Если парциальное давление кислорода в газовой смеси, окружающей ячейку снаружи, выше, чем над смесью Pd—PdO внутри ячейки, то с течением времени Pd полностью окислится. В противоположном случае палладий восстановится из оксида до чистого Pd. Теоретическая характеристика ячейки с образцовой средой Pd—PdO представлена следующим уравнением [4]:

$$p_x = \exp[-26033/T + 22,8 - 4FE/(RT)]. \quad (2)$$

Механизм проницаемости кислорода может быть различным — проникновение из-за механических зазоров (трещин, пор и т. п.) в стенках сравнительной камеры, перенос под действием тока, протекающего через твердый электролит. Усовершенствовав технологии изготовления чувствительных элементов, их последующий отбор и выбор электрической схемы, проницаемость можно минимизировать до необходимого значения.

Существует еще один механизм проникновения кислорода через твердый электролит — электролитическая проницаемость v , связанная с существованием в твердом электролите не только носителей зарядов в виде кислородных ионов (или вакансий), но и свободных неионных носителей зарядов p - и (или) n -типа (электронов и дырок). Вследствие этого под действием разности потенциалов происходит движение электронных носителей зарядов и компенсирующее перемещение ионов кислорода, заканчивающееся их разрядкой на электроде и выделением в газовую фазу [5]. На противоположном электроде образуется точно такое же количество ионов кислорода. Этот процесс происходит независимо от того, замкнута электрическая цепь между электродами или разомкнута.

Значение v зависит от разности потенциалов на электродах и количества неионных носителей зарядов в твердом электролите, т. е. от состава электролита. Кроме того, v определяется парциальными давлениями p_x, p_0 кислорода в анализируемой и образцовой средах и температурой ячейки, соответственно. Парциальные давления кислорода и температура обусловлены техническими условиями жизнеобеспечения экипажа летательного аппарата, поэтому электролитическая проницаемость является важнейшим фактором, влияющим на постоянство во времени образцовой среды. Теоретически можно оценить v для рассматриваемых условий [6].

Явление переноса кислорода через оксидные пленки со смешанной проводимостью теоретически рассмотрено в [6] и на основе предложенного механизма переноса заряженных частиц в [5] выведена зависимость v от ионных и неионных составляющих проводимости. Для рассматриваемой ячейки, в которой ведущую роль играет дырочная проводимость, v можно представить в виде

$$v = RT\sigma_i p_h^{-1/4} (p_x^{-1/4} - p_0^{-1/4}) / (4F), \quad (3)$$

где σ_i — ионная проводимость твердого электролита; p_0 — парциальное давление кислорода над сравнительным электродом; p_h — дырочный параметр переноса [5].

Анализ экспериментальных данных [7] показал, что для циркониевой керамики параметры переноса зависят главным образом от термодинамических свойств основного оксида и температуры ячейки, а зависимость дырочного параметра переноса от T примет вид

$$\lg p_h = 28000/T - 16.$$

Количество кислорода M , перенесенное через площадь S поперечного сечения твердого электролита при толщине его H за время t согласно [9] составит

$$M = 32\pi St/H.$$

Значения M при различных T приведены в таблице. При расчетах принимали $S = 0,1 \text{ см}^2$, $H = 0,1 \text{ см}$, $t = 1 \text{ с}$, $p_x = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, значения σ_i взяты из [5].

Расчетные значения количества кислорода при различной температуре ячейки

$T, \text{ К}$	$p_h, \text{ Па}$	$p_0, \text{ Па}$	$\sigma_i, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$M, \text{ г}$
900	$7,8 \cdot 10^{23}$	$2,1 \cdot 10^2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-14}$
1000	$1,8 \cdot 10^{22}$	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
1100	$8 \cdot 10^{20}$	$3,85 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$

На рис. 3 показана зависимость количества кислорода M от температуры T .

Время службы ячейки можно рассчитать, предположив, что оно соответствует времени полного окисления Pd в ячейке. При массе палладия G_{Pd} количество кислорода B , необходимое для полного окисления Pd до PdO, составит $B = 32/212 G_{\text{Pd}}$. Приняв $M = B$, получим

$$32\pi St/H = 32/212 G_{\text{Pd}}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что

$$t = G_{\text{Pd}} H / (212\pi S). \quad (5)$$

Общая и ионная (или дырочная) проводимости зависят от номинального состава микропримесей и технологии изготовления. Другие переменные, входящие в (3), в первую очередь температуру сравнительной камеры, поскольку от нее зависят значения проводимости и параметров переноса, можно определить приблизительно. Полученная формула (5) дает возможность оценить срок службы ячейки, ее можно использовать в расчетах при конструировании датчика, его узлов и выборе рабочих условий.

Учитывая важность времени службы ячейки, проведены опыты по определению проницаемости. Суть опытов заключается в практически полном извлечении кислорода с последующим контролем его натекания путем измерения парциального давления. Для этого использовали установку, представленную на рис. 4.

Твердозлектролитная ячейка 12 имеет внутренний 3 и наружный 4 электроды из пористой платины. Ячейку помещали в трубчатый нагреватель длиной около 10 мм в зону постоянной температуры. Внутри цилиндра размещен чистый оксид палладия массой 0,02 г. Ячейка герметизирована вклеенной при $T \approx 1380^\circ \text{C}$ (1753,15 K) вставку 11, причем PdO 2 практически полностью окисляется до металла и, таким образом, внутри ячейки перед началом опытов находится почти чистый Pd. Опыты проводили при температуре $T \approx 1051 \text{ K}$, что согласуется с

результатами экспериментов в [8]. Температуру поддерживали с погрешностью $\pm 2^\circ \text{C}$ с помощью регулятора 6 нагревателя 1 и измеряли термопарой 5.

При проведении опытов к электродам ячейки прикладывали напряжение 0,5 В от стабилизированного источника 10 (в полярности «плюс» к наружному электроду). Кислород извлекали из внутренней камеры ячейки с помощью выключателя 7. Процесс извлечения кислорода контролировали миллиамперметром 9 и прекращали при токе, близком к нулю. После этого напряжение на электродах отключали и измеряли ЭДС высокоомным вольтметром 8. В течение начального периода времени происходил спад поляризации, поэтому во внимание принимали значения ЭДС спустя 30 мин после отключения напряжения.

Количество кислорода G_{O_2} , поступившего внутрь ячейки, рассчитывали следующим образом. Используя (2), вычисляли парциальные давления p_1 , p_2 кислорода в начале и конце промежутка времени натекания Δt . Разность давлений составила

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \Delta V_{\text{O}_2} / V_k, \quad (6)$$

где ΔV_{O_2} — объем кислорода, проникающий в сравнительную камеру ячейки за время Δt (в рассматриваемом случае $\Delta t = 5 \text{ мин}$); V_k — объем сравнительной камеры ячейки с Pd—PdO, определяемый как

$$V_k = \pi d^2 / (4L),$$

где d , L — диаметр и длина камеры ячейки. После подстановки значений получили

$$V_k = 3,14 \cdot 0,12^2 \cdot 1/4 = 7,85 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3.$$

В начале временного промежутка Δt ЭДС ячейки $E = 118,3 \text{ мВ}$, через 5 мин — $E = 96,7 \text{ мВ}$. Парциальное давление внутри ячейки вычислили из [4]:

$$E = RT (\ln p_0^i - \ln p_x) / (4F),$$

где p_0^i — парциальное давление ионов кислорода внутри ячейки над Pd—PdO.

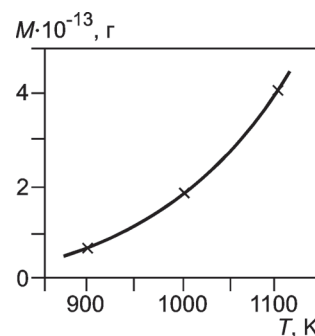


Рис. 3. Зависимость количества кислорода, перенесенного через площадь S поперечного сечения твердого электролита при толщине его H за время t от температуры; $\times$ — расчетные данные

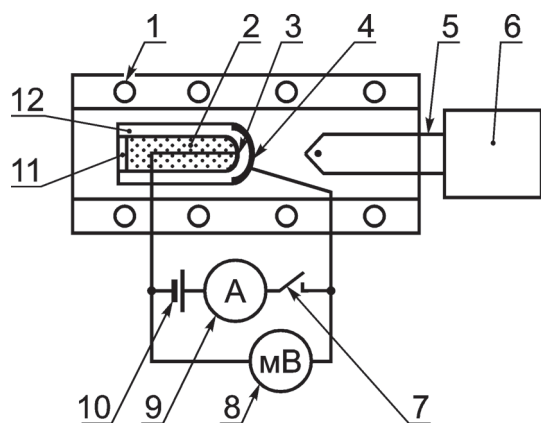


Рис. 4. Установка для определения значения проницаемости:

1 — нагреватель; 2 — Pd—PdO; 3, 4 — внутренний и наружный электроды; 5 — термопара; 6 — регулятор температуры; 7 — выключатель; 8 — вольтметр; 9 — миллиамперметр; 10 — источник напряжения; 11 — герметизированная вставка; 12 — твердозлектролитная ячейка

Соответственно при $p_1 = 1,07 \cdot 10^2$ Па, $p_2 = 2,67 \cdot 10^2$ Па парциальное давление в камере ячейки возрастает на $\Delta p = 1,6 \cdot 10^2$ Па за $\Delta t = 5$ мин вследствие натекания внутрь кислорода. Преобразовав (6), получили $\Delta V_{O_2} = \Delta p V_k$. После подстановки значений Δp , V_k при $T = 1051$ К определили $\Delta V_{O_2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 7,85 \cdot 10^{-5} = 12,56 \cdot 10^{-8}$ см³. При нормальных условиях $\Delta V_{O_2} = 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 273/1051 = 3,25 \cdot 10^{-6}$ см³, масса проникающего кислорода за $\Delta t = 5$ мин $G_{O_2} = 32 \cdot 3,25 \cdot 10^{-6} / (22,4 \cdot 10^3) = 4,64 \cdot 10^{-6}$ г.

Количество кислорода B , необходимое для полного окисления 0,02 г Pd, определили из уравнения химической реакции окисления $2Pd + O_2 \rightarrow 2PdO$. Тогда $B = 0,02 \cdot 32 / (2 \cdot 106,4) = 3 \cdot 10^{-3}$ г и время полного окисления Pd $t = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 5 / (4,64 \cdot 10^{-9}) = 3,2 \cdot 10^6$ мин или приблизительно 6 лет.

Таким образом, рассмотренные ячейки с Pd—PdO достаточно долговечны, имеют простую конструкцию и малые

габаритные размеры. Простая технология изготовления обуславливает конструирование недорогих, малогабаритных датчиков-газоанализаторов кислорода. Эти ячейки можно применять при измерениях парциального давления кислорода в газоанализаторах.

Литература

1. Пинхусович Р. Л. Анализ метрологических характеристик ячеек с твердым электролитом. Ангарск, 1969 г.
2. Подругин Д. П. Исследование и разработка потенциометрических анализаторов ультрамалых концентраций кислорода с твердозлектролитными ячейками: Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. М.: МИХМ, 1975.
3. Fouletier B. J., Vitter G. Proc. 2 International Meeting on Chemical Sensors. Bordeaux, France, 1986.
4. Липнин Ю. А., Пудалов А. Д., Воронова Т. С. Исследование твердозлектролитной ячейки со средой Pd—PdO // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. 2013. Т. 39. № 3. С. 156—159.
5. Вечер А. А., Вечер Д. В. Твердые электролиты. Минск, 1988.
6. Wagner C.Z. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs (Theory of the tarnishing process) // Zeitschrift für Physikalische Chemie. Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie. 1933. N. 21. P. 25—41.
7. Вечер А. А., Вечер Д. В. Изучение термодинамических свойств веществ с помощью высокотемпературных гальванических элементов и количественного термографического анализа: Автореферат дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук. Минск, 1973.
8. Spirig J. V., Ramamoorthy R., Akbar S. A., Routbort J. L., Singh D., Dutta P. K. High temperature zirconia oxygen sensor with sealed metal/metal oxide internal reference // Sensors and Actuators B. 2007. V. 124 P. 192—201.

Дата принятия 17.12.2014 г.