

ВЛИЯНИЕ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ЭДС ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

К.А. Ясаков

Научный руководитель – д.х.н., профессор *А.А. Вечер*
Белорусский государственный университет

Высокая химическая активность атомарных газов представляет собой свойство, требующее специального рассмотрения как с точки зрения их специфического воздействия на конструкционные материалы, так и с точки зрения использования химической энергии атомарного кислорода. Одним из объектов современной техники, которые могут быть использованы в средах с атомарными газами, являются высокотемпературные твердоэлектродные топливные элементы, в которых в качестве окислителя может выступать атомарный кислород.

Известно, что при рекомбинации атомарного кислорода по реакции: $2O \rightarrow O_2$ выделяется энергия порядка $4.15 \cdot 10^{-19}$ джоуля на атом кислорода, и наиболее выгодно превращать её в электрическую, осуществляя процесс в топливном элементе. Другое применение высокотемпературных электрохимических элементов заключается в их использовании в качестве датчиков на атомарный кислород.

Ранее проводились исследования влияния диссоциации кислорода на ЭДС гальванических элементов [1]. В качестве электродов гальванической ячейки использовались манганит, хромит и кобальтит лантана.

Влияние диссоциации молекулярного кислорода исследовалось методом измерения зависимости ЭДС гальванического элемента от температуры. Элемент располагался в вакуумной камере. Фоновое давление в камере поддерживалось на уровне 10^{-2} Па. Атомарный кислород получался при возбуждении микроволнового разряда газовой смеси (кислород-азот) с помощью СВЧ генератора частотой 2450 МГц и мощностью 60 Вт.

Гальванический элемент представляет собой вакуум-плотную пробирку с плоским дном из диоксида циркония стабилизированного кальцием, с преимущественной кислород-анионной проводимостью. Внутренний и внешний электроды выполнены из платины и из манганита лантана $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, для которого наблюдается максимальная проводимость [2]. Внутренний электрод обдувался потоком атомарного кислорода плотностью $2.7 \cdot 10^{16}$ частиц $см^{-2} с^{-1}$ и потоком молекулярного кислорода с плотностью потока $3.4 \cdot 10^{16}$ частиц $см^{-2} с^{-1}$. Внешний электрод находился на воздухе при постоянном парциальном давлении кислорода равном 0.21 атм.

Показано, что в потоке молекулярного кислорода в интервале температур 860-1100 К зависимость ЭДС от температуры для ячейки с электродами из платины линейная и подчиняется уравнению Нернста. При исследовании ЭДС в потоке атомарного кислорода, было обнаружено, что во всем температурном интервале 750–960 К диссоциация кислорода приводит к уменьшению значения ЭДС элемента. Разница в значениях ЭДС при температуре 824 и 826 К для атомарного и молекулярного кислорода составляет приблизительно 0.02В.

Для гальванического элемента с электродами из манганита получена зависимость ЭДС от температуры в потоке молекулярного кислорода в температурном интервале 675-1108К при температурах ниже 1020 К не подчиняется уравнению Нернста. Показано, что в потоке атомарного кислорода в температурном интервале 675-1109К соблюдается линейная зависимость ЭДС от температуры. Разница между значениями ЭДС в атомарном и молекулярном кислороде в этом случае порядка 0.2-0.3В (675-750К), что больше, чем для ячейки с электродами из платины. При низких температурах, порядка 700 К представляется возможным получение ЭДС за счет энергии рекомбинации кислорода.

Литература

1. А. А. Vecher. Diagnostics of Unequilibrium Dissociated Gas // Mater. Science Forum. 1991, vol.76.-p.195-204.

2. E.N. Naumovich, V.V. Kharton, A.A. Vecher, A.V. Nikolaev, A.A. Abugoffa. Properties of Solid solutions based on $LaMnO_3$ // SOLID OXIDES FUEL CELLS. Vol. 95-1, -p. 520-526.