Метод эдс с применением твердых электролитов

- анионпроводящие твердые электролиты (смешанные оксиды на основе ZrO_2 и ThO_2; CaF_2)
- катионпроводящие твердые электролиты (стеклообразные, суперионные проводники)

A, AO | O^{2-} электролит | AO, A-B (1)

D, DO | O^{2-} электролит | AO, A-B (2)

O_2 | O^{2-} электролит | AO, A-B (3)

где A – менее благородный компонент сплава A-B,

AO – оксид элемента A, находящийся в равновесии со сплавом,

A,AO; D,DO; O_2 – электроды сравнения, представляющие собой равновесные смеси фаз с фиксированным при данной температуре химическим потенциалом кислорода (типа металл-оксид металла), газовые смеси ($CO+CO_2$, H_2+H_2O, воздух) или чистый кислород.

O_2 (μ'_{O_2}) | O^{2-} электролит | O_2 (μ''_{O_2}) (4)

Ионное число переноса

$t_i=\sigma_i/(\sigma_i+\sigma_e)$

$$E = \frac{1}{4F}\int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_{O^{2-}}\, d\mu_{O_2}$$

При $t_{O^{2-}} = 1$

$$E = \frac{1}{4F}(\mu''_{O_2} - \mu'_{O_2})$$

Электродные процессы можно записать:

левый электрод: $A + O^{2-} = AO + 2e^-$

правый электрод: $AO + 2e^- = A$ (в сплаве A-B) $+ O^{2-}$

Суммарная потенциалобразующая реакция:

$A \rightarrow A$ (в сплаве A-B)

Перенос 1 моля компонента A из левого электрода в правый реализуется в виде переноса 1 моля кислорода из правого электрода в левый

$$-\Delta\mu_A = \mu_A^\circ - \mu_A'' = \mu''_O - \mu'_O = 2EF$$

$$Ni, NiO \mid ZrO_2 (CaO) \mid Sn\text{-}Pd, SnO_2$$

$$D, DO \mid O^{2-} \text{ электролит} \mid AO, A\text{-}B \qquad (2)$$

левый электрод: $D + O^{2-} = DO + 2e^-$

правый электрод: $AO + 2e^- = A$ (в сплаве A-B) $+ O^{2-}$ (тот же, что и в случае элемента (1))

Общий потенциалобразующий процесс:

$$D + AO = DO + A \text{ (в сплаве A-B)}$$

$$\mu''_O - \mu'_O = 2EF = -\Delta\mu_A + \Delta G_f (AO) - \Delta G_f (DO) \qquad (\text{ I })$$

$$A, AF \mid F\text{- электролит} \mid AF, A\text{-}B \qquad (1')$$

$$-\Delta\mu_A = EF$$

Вывод уравнения (I)

Изменение энергии Гиббса в ходе реакции

D + AO = DO + A (в сплаве A-B):

$$\Delta G = G(DO) + \mu''_A - G(AO) - \mu^\circ_D \qquad (I.1)$$

Т.к. реакция образования оксида DO имеет вид: D + O = DO,

то $\Delta G_f\,(DO) = G(DO) - \mu_D - \mu_O$

Соответственно, для AO имеем: A+ O = A,

то $\Delta G_f\,(AO) = G(AO) - \mu_A - \mu_O$

Отсюда: $G(DO) = \Delta G_f\,(DO) + \mu_D + \mu_O$

и $G(AO) = \Delta G_f\,(AO) + \mu_A + \mu_O$

Подставляем в (I.1) и имеем:

$$\Delta G = \Delta G_f\,(DO) + \mu^\circ_D + \mu''_O + \mu''_A - \Delta G_f\,(AO) - \mu^\circ_A - \mu'_O - \mu^\circ_D$$

При равновесии $\Delta G = 0$, т.е.

$$\mu''_O - \mu'_O = 2EF = -\Delta\mu_A + \Delta G_f\,(AO) - \Delta G_f\,(DO)$$

$$Co\text{-}Al,\ AlF_3 \mid CaF_2 \mid Y,\ YF_3 \quad (E_1)$$

$$Al,\ AlF_3 \mid CaF_2 \mid Y,\ YF_3 \quad (E_2)$$

Имея в виду, что $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i$, откуда $\Delta\mu_i = RT \ln a_i$

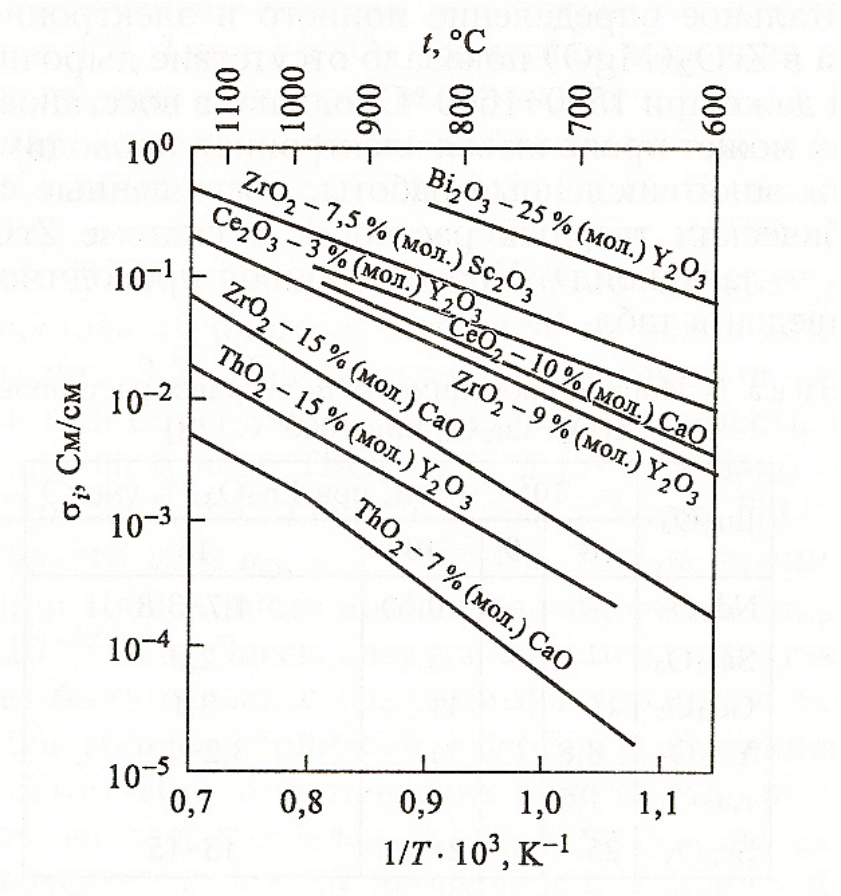
Для первого элемента $$E_1 = -\frac{RT}{3F}\ln a_{Al} + \frac{1}{3F}[\Delta G_f(AlF_3) - \Delta G_f(YF_3)]$$

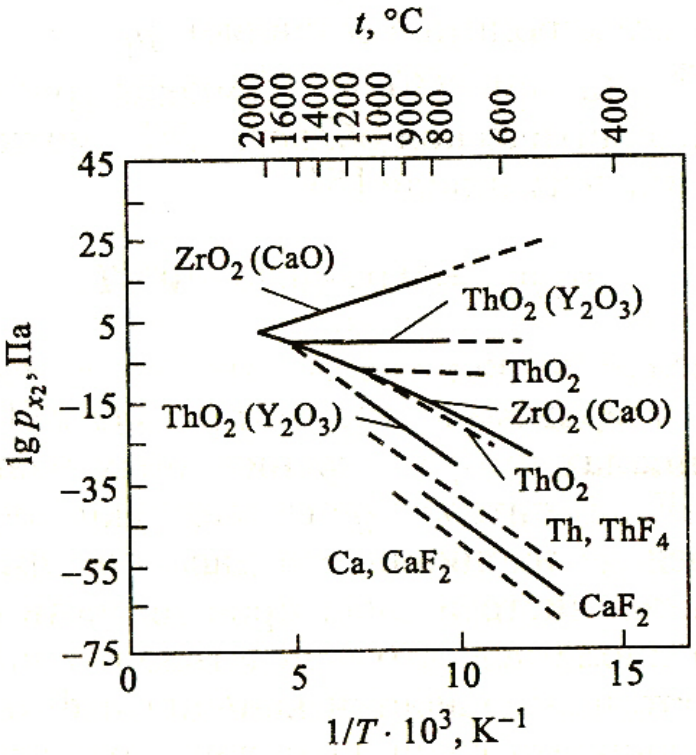
Для второго элемента $$E_2 = \frac{1}{3F}[\Delta G_f(AlF_3) - \Delta G_f(YF_3)]$$

$$E = E_1 - E_2 = -\frac{RT}{3F}\ln a_{Al}$$

Свойства твердых электролитов

- уровень проводимости (>10^{-5} $Ом^{-1}см^{-1}$)
- значение ионного числа переноса (t_i > 0.99)





Анионпроводящие твердые электролиты

Переносимый ион	Соединения
фтор (F^-)	CaF_2, MgF_2, PbF_2, NaF, BaF_2, SrF_2, Na_3AlF_6, $LaOF$, $PbF_2 \cdot AgF$, KPb_3F_7, LaF_3, CeF_3, YF_3, ErF_3, $Ca_{0,75}Y_{0,25}F_{2,25}$, BiO_xF_{3-3x}
хлор (Cl^-)	$BaCl_2$, $PbCl_2$, $SrCl_2$
бром (Br^-)	$BaBr_2$, $PbBr_2$, $NaBr$, KBr
иод (I^-)	PbI_2, KI
кислород (O^{2-})	$Zr_{1-x}M_x^{2+}O_{2-x}$, $Zr_{1-x}M_x^{3+}O_{2-x/2}$, $Th_{1-x}M_x^{2+}O_{2-x}$, $Th_{1-x}M_x^{3+}O_{2-x/2}$, $Hf_{1-x}M_x^{2+}O_{2-x}$, $Hf_{1-x}M_x^{3+}O_{2-x/2}$, $Ce_{1-x}M_x^{2+}O_{2-x}$, $Ce_{1-x}M_x^{3+}O_{2-x/2}$, $Bi_{2-x}Sr_xO_{3-x/2}$, $Bi_{2-x}W_xO_{3+3x/2}$, $Bi_{2-x}Y_xO_3$, $Bi_{2-x}Gd_xO_3$, $LaOF$
сера (S^{2-})	CaS, $CaS-Y_2S_3$
углерод (C_2^{2-})	BaF_2-BaC_2
азот (N^{3-})	AlN

Принципы составления электродных смесей

Добавка оксида менее благородного компонента (AO)

Чтобы избежать реакции:

AO + B (из сплава A-B) = BO + A(из сплава A-B)

необходимо, чтобы $|\Delta G^\circ_f(AO)| - |\Delta G^\circ_f(BO)| > 0$

AO должен быть менее стабильным, чем твердый электролит

Равновесная фазовая смесь оксид - сплав, при этом оксидная фаза может быть из тройной системы A – B -O

Fe_3W_2, W, $FeWO_4$ | $ThO_2(Y_2O_3)$ | Fe,FeO

Fe_3W_2, Fe_2W, $FeWO_4$ | $ThO_2(Y_2O_3)$ | Fe,FeO

Принцип выбора электрода сравнения

- Большая «буферная емкость»
- Равновесный потенциал кислорода (фтора) внутри области чисто ионной проводимости твердого электролита
- Небольшая разность химических потенциалов кислорода в исследуемом электроде и электроде сравнения
- Высокая обратимость электрода по кислороду

Ряд поляризуемости электродов:

$$Ga(ж)+Ga_2O_3(тв) < Cu+Cu_2O < Fe+FeO < Ni+NiO$$

Конструкция приборов

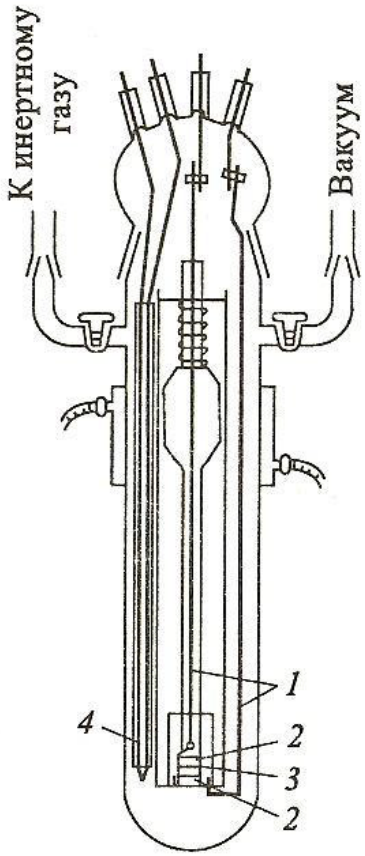
- с разделенным газовым пространством
- с неразделенным газовым пространством

Рекомендации по выбора типа конструкции

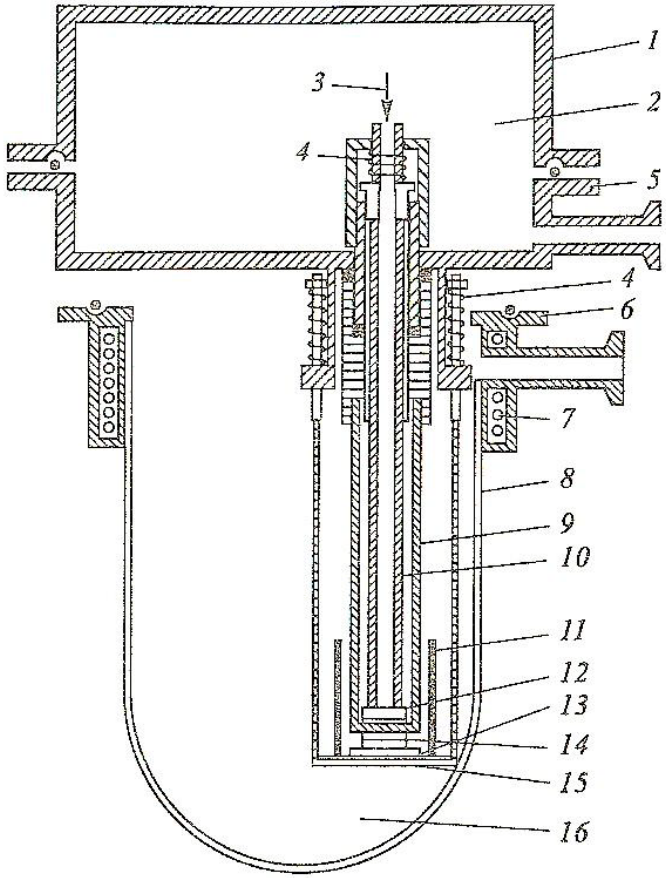
Если давления кислорода над исследуемым электродом составляет 10^{-3}-10^{2} Па, то необходимо применять приборы с разделенным газовым пространством, а объем прибора должен быть минимальным.

Если $p_{O2} < 10^{-10}$ Па, то изменение состава в ходе эксперимента будет несущественным, следовательно прибор может иметь общую газовую фазу и достаточно большого объема.

Если $p''_{O2} \approx 10^{-10}$ Па и $p''_{O2} \approx p'_{O2}$, то электроды могут иметь общую газовую фазу, но ее объем должен быть небольшим.



Ячейка с твердым электролитом с неразделенным электродным пространством
1 — токоотводы; *2* — электроды; *3* — твердый электролит; *4* — термопара



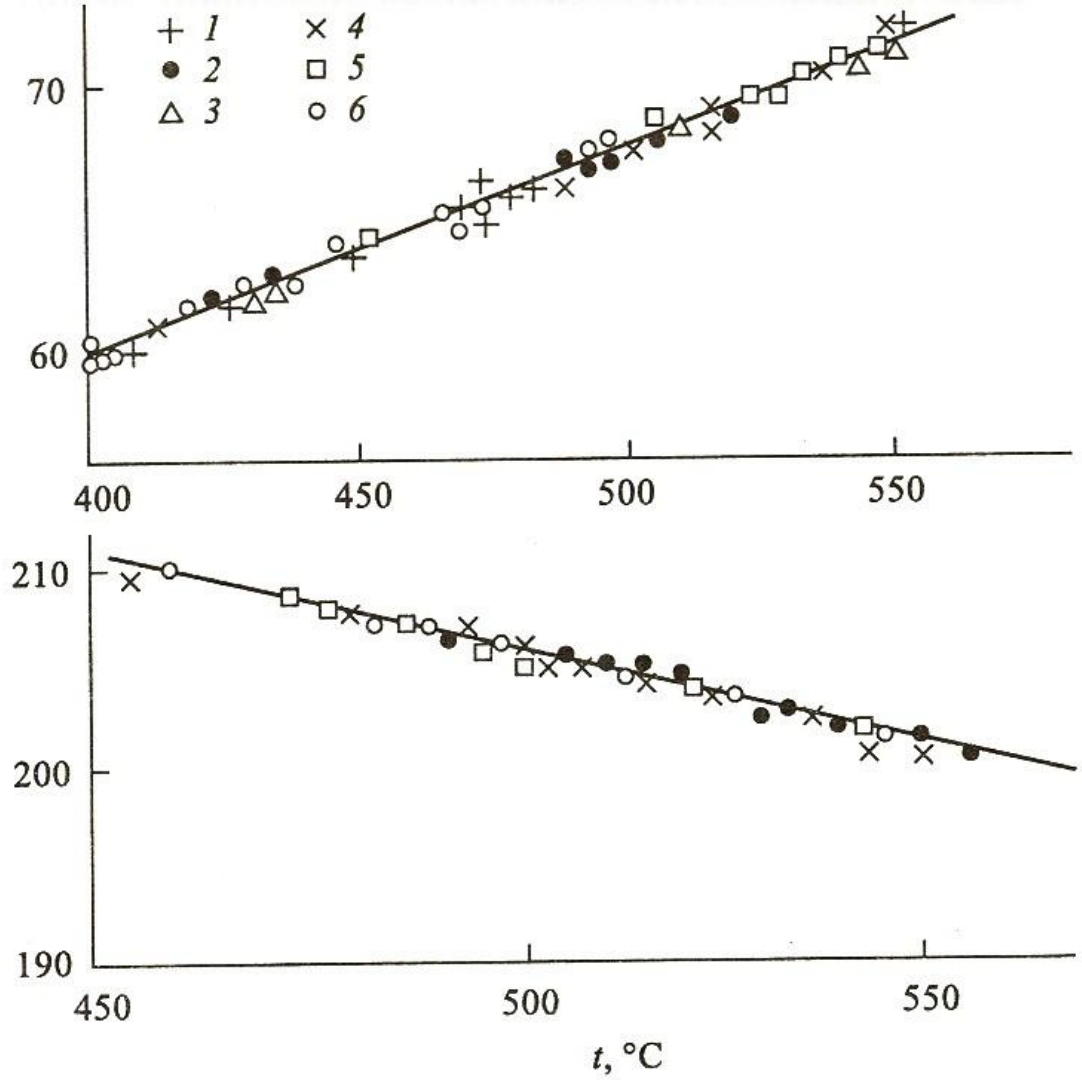
Ячейка с твердым электролитом с разделенным электродным пространством : *1* — верхняя крышка; *2* — внутреннее газовое пространств; *3* — инертный газ; *4* — пружина; *5* — латунная крышка; *6* — станина; *7* — водяное охлаждение; *8* — кварцевая трубка; *9* — трубка из твердого электролита; *10* — карборундовая трубка; *11* — никелевый экран; *12* — электрод с платиновым токоотводом; *13* — пластина из твердого электролита; *14* — электрод сравнения с платиновым токоотводом; *15* — карборундовый диск; *16* — внешнее газовое пространство

Стеклообразные катионпроводящие твердые электролиты

Стекло	Состав, % (мол.)			
	SiO_2	Me_2O*	Al_2O_3	прочие компоненты
Литиевое	70,0	20,0	10,0	—
Натриевое	70,0	12,3	12,7	TiO_2 2,0; ZrO_2 2,0; Ce_2O_3 1,0
Калиевое	64,8	15,0	15,2	TiO_2 2,0; ZrO_2 2,0; Ce_2O_3 1,0
Рубидиевое	75,0	20,0	5,0	—
Цезиевое	77,0	20,0	3,0	—

* Оксид соответствующего названию стекла щелочного металла.

(–) Na|стекло|Na (x_{Na} = 0,310), Cd (+);
(–) Na|стекло|Na (x_{Na} = 0,484), Pb (+).



Проверка твердого электролита перед проведением эксперимента

Определение ионного числа переноса образца ТЭЛ

$$Ni, NiO \mid ZrO_2\ (CaO) \mid Cu, Cu_2O$$

$$Cu_2O + 2e = 2Cu + O^{2-}$$

$$Ni + O^{2-} - 2e = NiO$$

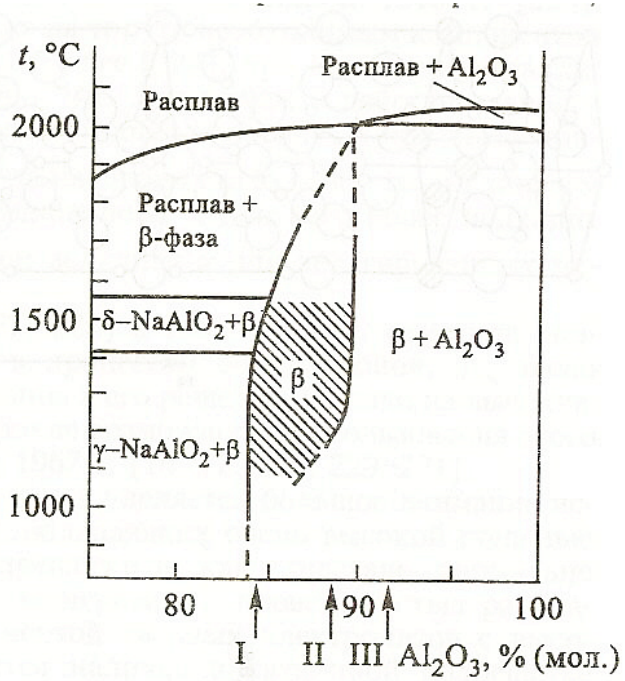
Суммарный потенциалобразующий процесс:

$$Cu_2O + Ni = 2Cu + NiO$$

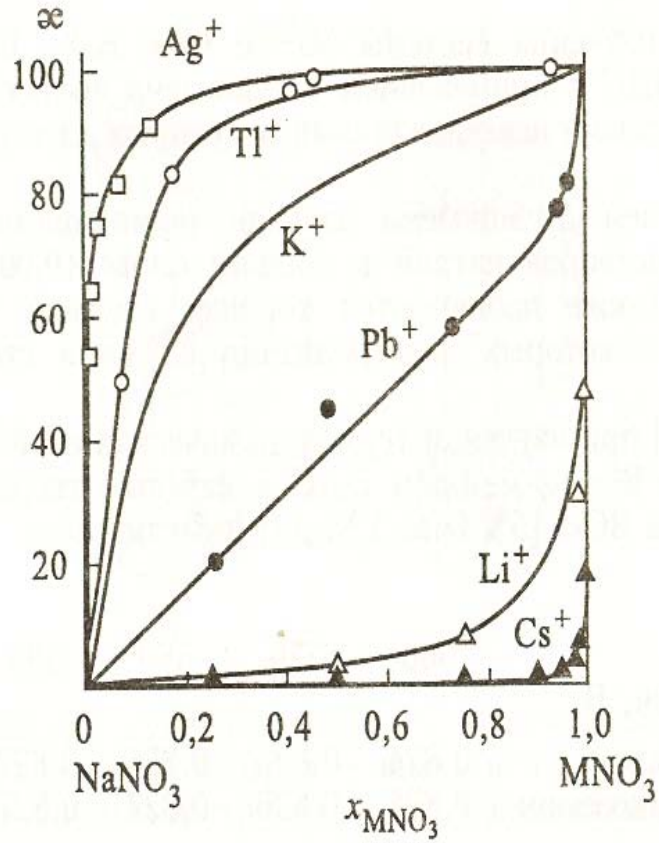
$$\Delta G = \Delta G_f\ (NiO) + 2\Delta G_f(Cu) - \Delta G_f\ (Cu_2O) - \Delta G_f(Ni)$$

$$2EF = \Delta G = \Delta G_f\ (NiO) - \Delta G_f\ (Cu_2O)$$

Электролиты на основе β-глинозема



Фазовая диаграмма системы $Na_2O-Al_2O_3$ (заштрихованная область соответствует области сосуществования β– и β''-фаз): I — приблизительный состав электролита $2Na_2O \cdot 11Al_2O_3$, выпускаемого промышленностью; II — состав, отвечающий промышленному огнеупору «Монофакс»; III — стехиометрический состав $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$



Зависимость степени ионного обмена β-глинозема $\varkappa$ от состава расплава нитратов, в котором осуществляется обмен

Основные достоинства метода эдс:

- Измеряемая физическая величина – эдс связана простым соотношением с термодинамическим свойством – изменением химического потенциала одного из компонентов исследуемого вещества.
- Точность измерения химического потенциала и энергии Гиббса, выше, чем у большинства других термодинамических методов. Точность определения этих величин не уступает ни одному другому экспериментальному термодинамическому методу.
- Измерения проводятся при повышенных температурах, а следовательно может достигаться равновесное состояние исследуемого вещества.
- Экспериментальные данные являются достаточно достоверными, т.к. получаются в результате длительной изотермической выдержки образца при температуре эксперимента, причем результаты измерений почти не меняются со временем.
- Относительное простое аппаратурное оформление эксперимента.

Основные недостатки метода:

- Парциальные энтропия и энтальпия определяются косвенным методом – из температурной зависимости эдс элемента от температуры. Часто эти величины имеют большую погрешность, чем данные калориметрии.
- Опыты длительные и требуют непрерывной работы. Эксперимент достаточно трудоемкий.
- Метод эдс нельзя использовать для исследования ряда систем из-за невозможности создания обратимо работающего электрохимического элемента.