

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

НОВЫЕ ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ

С. Н. Мудрецова, А. Ф. Майорова

(кафедра физической химии)

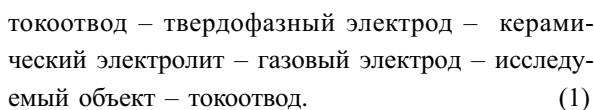
**Описаны новые принципы и ограничения для преобразования и исследования тепловых потоков с помощью электрохимических ячеек с твердым электролитом при повышенных температурах. Построен и испытан датчик тепловых потоков, который может быть использован для исследовательских калориметрических устройств с целью повышения их чувствительности.**

Новые принципиальные возможности преобразования и измерения тепловых потоков основаны на использовании разработок по определению термодинамических свойств веществ с помощью электрохимических ячеек с керамическим электролитом [1–5] (метод ЭДС с твердым электролитом). Использован вариант разделенного газового пространства электродов [4], в котором электроды (газовый и твердофазный) имеют в своем составе химический элемент, ион которого определяет избирательную проводимость электролита. Механизм работы преобразователя состоит в измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки во времени при тепловом процессе внутри ячейки. Источник исследуемого теплового потока не участвует в потенциалобразующем процессе, влияя только на температурный режим, что позволяет определить изменение потенциала электрохимической ячейки в процессе тепловыделения.

Чувствительность к изменению температуры электрохимических ячеек описанного типа на порядок выше, чем чувствительность термопар, используемых в качестве термочувствительных датчиков в калориметрических устройствах различного типа. Количественные измерения тепловых характеристик исследуемых объектов возможны при соблюдении ряда специальных условий.

**Описание устройства**

В общем виде электрохимический датчик может быть построен по следующей схеме:



Рабочие температуры датчика совпадают с температурным интервалом обратимой работы электрохимической ячейки (1) без исследуемого объекта. Кривые зависимостей ЭДС ( $E_{\text{яч}}$ ) от времени ( $\tau$ ) представлены на рис. 1.

Площадь под кривыми ( $S$ ) пропорциональна величине исследуемого теплового потока ( $\Delta H$ ) через калибровочный коэффициент  $\gamma$  ( $\Delta H = \gamma S$ ) при соблюдении ряда условий.

Прежде всего до начала исследований (без исследуемого объекта) следует убедиться, что во всем интервале

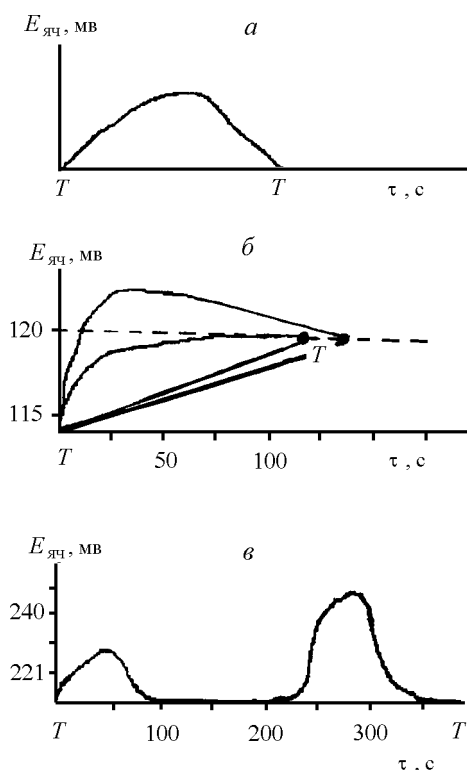


Рис. 1. Зависимости ЭДС от времени при испытаниях работы керамического датчика тепловых потоков: а – тип измеряемой зависимости при «сбросе» исследуемого объекта при комнатной температуре в рабочую зону датчика с температурой  $T$ ; б – плавление хлористого натрия от  $T_1$  до  $T_2$ ; в – нагрев двуокиси ванадия от комнатной температуры («сброс») до температуры  $T$  и окисление его до пятиокиси ванадия

температур измеряемые значения ЭДС ячейки (1) равны их равновесному значению ( $E_{\text{равн}}$ ), т.е.  $\Delta G_{\text{яч}}^{\circ} = -nFE_{\text{равн}}$ , где  $\Delta G_{\text{яч}}^{\circ}$  – энергия Гиббса потенциалообразующего процесса ячейки (1),  $n$  – число электронов, в нем участвующих, и  $F$  – число Фарадея. Затем для ячейки (1) (без исследуемого объекта) следует экспериментально определить предельную скорость изменения температуры  $(\Delta T/\Delta \tau)_{\text{lim}}$ , при которой

$$E_{\text{яч}} = E_{\text{равн}} = a + \epsilon T. \quad (2)$$

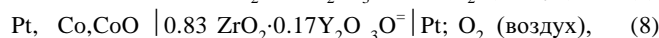
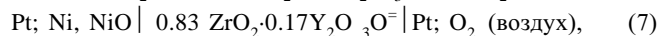
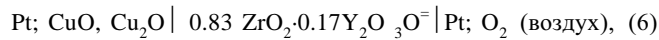
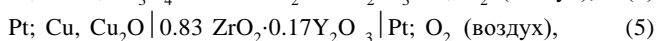
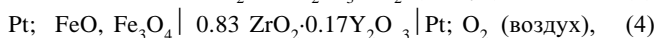
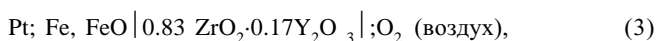
Равенство (2) означает, что гомогенные термоэлектрические потенциалы [6], возникающие при скоростях нагрева, меньших предельной скорости равновесного сканирования  $(\Delta T/\Delta \tau)_{\text{lim}}$ , существенно не влияют на измеряемые значения  $E_{\text{равн}}$ . Значение  $(\Delta T/\Delta \tau)_{\text{lim}}$  находят путем увеличения скорости изменения температуры нагревательной системы до значения, при котором не выполняется условие (2).

Для того, чтобы при работе датчика с исследуемым объектом площадь под кривой была пропорциональна тепловому потоку от исследуемого объекта, необходимо исследовать кривую  $E_{\text{яч}}(\tau)$  после каждого эксперимента. На любом участке кривой  $E_{\text{яч}}(\tau)$  величина  $(\Delta E_{\text{яч}}/b \cdot \Delta \tau)$ , соответствующая изменению температуры от времени, не должна превышать значения  $(\Delta T/\Delta \tau)_{\text{lim}}$ . Величина  $b = \Delta E_{\text{яч}}/\Delta T$  для соответствующей конкретной ячейки, определяемая по уравнению (2) и подтверждаемая литературными данными (если таковые имеются), характеризует высокую чувствительность электрохимических ячеек типа (1) с разноагрегатными электродами, на порядок и более высокую, чем ЭДС термопар, используемых в калориметрических устройствах. Равновесная работа датчика возможна в связи с высокой обратимостью используемых электродов, быстрым установлением равновесных гетерогенных потенциалов на границах электрод–электролит и кинетическими затруднениями при возникновении гомогенного потенциала в твердом электролите (инерционность компенсационных процессов).

Такие возможности могли быть обнаружены на основе экспериментальной практики определения термодинамических свойств веществ методом ЭДС с твердым суперинионным электролитом.

### Экспериментальная часть

Датчик может быть реализован на основе электрохимических ячеек следующего типа:



где Pt, Fe, FeO; Pt, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Pt, Cu, Cu<sub>2</sub>O; Pt, CuO, Cu<sub>2</sub>O; Pt, Ni, NiO; Pt, Co, CoO – твердофазные электроды (Fe, FeO; FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; Cu, Cu<sub>2</sub>O; CuO, Cu<sub>2</sub>O; Ni, NiO; Co, CoO – равновесные гетерогенные смеси); 0.83 ZrO<sub>2</sub>·0.17Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – керамический электролит с избирательной проводимостью по кислороду, изготовленный в виде пенала; Pt(O<sub>2</sub>) – газовый электрод (платиновая фольга, насыщенная кислородом воздуха). Рабочие температуры электрохимических ячеек типа (3) – (8) находятся в интервале от 600 до 1300°. Исследования показали, что при уменьшении степени окисления металла в оксиде в ячейках (3), (4) и (5), (6) чувствительность к изменению температуры увеличивается и составляет 0.37, 0.49 и 0.40, 0.52 мВ/град соответственно, а для ячеек (7) и (8) – 0.47 и 0.40 мВ/град. Следует отметить, что использование различных суперинионных проводников (0.85ThO<sub>2</sub>·0.15La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZrO<sub>2</sub>·0.15CaO; CaF<sub>2</sub>; β-глинозем; AgCl и т. д.) в качестве керамических электролитов и других электродов позволяет изменить условия работы и температурные границы использования электрохимических ячеек на их основе.

Электрохимические ячейки (3) – (8) должны отвечать всем требованиям, предъявляемым к надежной работе электрохимических элементов с твердым электролитом, а именно: элементы работают обратимо, в электролите практически нет электронной и дырочной проводимости, электроды находятся в равновесии с электролитом, нет взаимодействия электродов с частями конструкции, т.е. электролитом, токоотводами, газовой фазой.

На рис. 2 представлена конструкция электрохимической ячейки, использованная в настоящей работе. Конструкция состоит из реакционной ячейки 1 (на основе электрохимической ячейки (6) с наибольшей чувствительностью к изменению температуры), нагревательного устройства 2 и измерительной схемы 3.

Нагревательное устройство 2 представляет собой термоизолированную печь с предельной температурой нагрева 1100° и возможностью изменения температуры со скоростью от 0.63 до 40 град/мин с поддержанием температуры при термостатировании ±2°.

В основу измерительной системы 3 положен потенцилометрический (компенсационный) метод измерения, при котором внешняя разность потенциалов компенсирует ЭДС электрохимической ячейки, и ток во внешней цепи близок к нулю. Его величина при компенсации зависит только от чувствительности применяемого нуля-гальванометра.

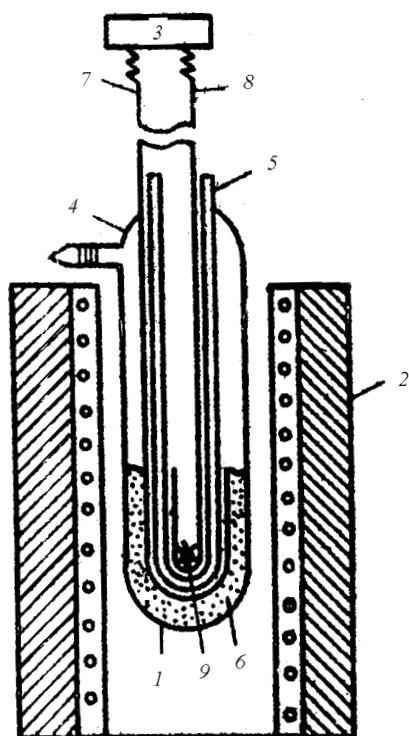


Рис. 2. Конструкция керамического датчика тепловых потоков: 1 – реакционная ячейка (на основе электрохимической ячейки (6)), 2 – нагревательное устройство, 3 – измерительная схема, 4 – наружная кварцевая стенка вакуумированного баллона, 5 – внутренняя стенка, выполненная из керамического вакуум-плотного электролита, 6 – смесь порошкообразных окиси и закиси меди, 7 – Pt-токоотвод, являющийся индикационным электродом, 8 – Pt-токоотвод, насыщенный кислородом воздуха, 9 – внутренний сосуд для размещения источника теплового потока (исследуемого объекта)

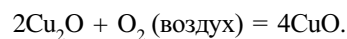
Реакционная ячейка представляет собой предварительно вакуумированный кварцевый баллон с двумя стенками: наружной кварцевой 4 и внутренней 5, выполненной из керамического вакуум-плотного электролита. Зазор между ними заполнен смесью порошкообразных окиси и закиси меди 6 в контакте с Pt-токоотводом 7, являющимся индикационным электродом. Во внутреннем сосуде находится другой (насыщенный кислородом воздуха) электрод (Pt) 8 – газовый электрод сравнения; 9 – внутренний сосуд для размещения источника теплового потока (исследуемого объекта).

Перед опытами в нагревательной системе устанавливаются постоянную температуру ( $T$ ) и фиксируют значение ЭДС ячейки (6), которое должно оставаться постоянным

во времени и воспроизводиться после изменения температуры. Испытания показали, что постоянство ЭДС ячейки (6) при фиксированной температуре  $T$  сохраняется в течение 30 сут (предельное время испытаний) и воспроизводится после выключения и включения нагревательной системы. В пределах погрешности зависимость ЭДС от температуры ячейки (6) соответствовала уравнению, полученному в работе [7]

$$E = (681.0 \pm 0.63) - (523.3 \pm 0.56) \cdot 10^{-3} T, \text{ мВ} \quad (9)$$

с потенциалобразующим процессом



Датчик на основе ячейки (6) имеет чувствительность к изменению температуры  $b = E_{(9)} / T = 0.52 \text{ мВ} \cdot \text{град}^{-1}$  ~ в 50 раз более высокую, чем, например, платино-платинородиевая термопара (~ 0.01 мВ·град<sup>-1</sup>), используемая при конструировании calorиметрических датчиков для повышенных температур.

Испытания датчика на предельную скорость равновесного сканирования  $(\Delta T / \Delta \tau)_{\text{lim}}$  показали, что предельно допустимая скорость нагрева, при которой еще выполняется уравнение (2), составляет 20 град/мин, что соответствует значению  $\Delta E_{(9)} / \Delta \tau = 10.5 \text{ мВ/мин}$ . В нижеописанных рабочих экспериментах эта величина не превышалась, что обеспечивалось регулированием массы исследуемого источника теплового потока. Полуколичественные и качественные испытания работы устройства (рис. 1 а, б, в) были проведены на нескольких объектах.

Оценочное сравнение изменения энтальпии ( $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ) пятиокиси ванадия и пятиокиси ниобия методом «сброса» [8] при комнатной температуре в рабочую зону датчика одинаковых по массе и размерам платиновых капсул с взвешенными количествами оксидов. Предварительно устанавливали значение  $E_{(9)}$  по уравнению (9) при температуре  $T$  для электрохимической ячейки (6). Температуру  $T$  фиксировали в интервале от 700 до 800°. Попадание относительно холодного вещества вызывало нарушение изотермического режима внутри датчика. Расчеты показали, что отношение площадей под кривыми  $E_{\text{яч}}(\tau)$  равно отношению изменения энтальпии ( $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ) этих оксидов с точностью 10%. Тип измеряемых зависимостей представлен на рис.1, а. Здесь и далее значительные погрешности связаны прежде всего с несовершенством использованной нагревательной системы.

Плавление кристаллического хлористого натрия марки «х.ч.». Взвешенные количества хлористого натрия помещали в одинаковые по массе и форме цилиндрические капсулы, изготовленные из платиновой фольги толщиной 0.01 мм. Капсулы поочередно сбрасывали внутрь пробир-

ки из твердого электролита. Отлаживали работу ячейки (б) по зависимости (9), отвечающей термодинамическому равновесию, и устанавливали стационарное значение электродвижущей силы ячейки (б) при температуре  $T_1$ , которая несколько ниже температуры плавления хлористого натрия ( $T_1 = 800^\circ$ ,  $E_{(9)} = 119.5$  мВ). Затем температуру нагревательной системы повышали со скоростью 2.5 град/мин и регистрировали изменения электродвижущей силы во времени,  $E_{\text{яч}}(\tau)$ , (рис. 1, б). На самом крутом участке кривой  $\Delta E_{\text{яч}}/\Delta\tau = 5.7$  мВ/мин, что составляет 7.8 град/мин и не превышает предельной скорости равновесного сканирования (10.5 град/мин) для ячейки (б). Нагрев прекращали после окончания плавления хлористого натрия при температуре  $T_2$ , которая была несколько выше температуры плавления хлористого натрия ( $810^\circ$ ,  $E_{(9)} = 114.3$  мВ). Затем температуру понизжали до  $T_1$ . Операцию температурного циклирования проводили 10 раз с двумя порциями хлористого натрия  $m_1 = 0.1298$  г и  $m_2 = 0.0716$  г до установления значений  $E_{(9)}$ , равных (после нагрева и охлаждения) их значениям при  $T_1$  и  $T_2$  для ячейки (б) (нулевая линия). Площади  $S_1$  и  $S_2$  под кривыми зависимостей  $E_{\text{яч}}(\tau)$  плавления хлористого натрия для  $m_1$  и  $m_2$  оказались равными в среднем 510 и 259 мВ·с соответственно. В общем виде справедливы соотношения  $S_1 = \gamma\Delta H_{\text{пл}}(m_1)$ ;  $S_2 = \gamma\Delta H_{\text{пл}}(m_2)$ , где  $\gamma$  – калиб-

ровочный коэффициент;  $\Delta H_{\text{пл}}(m_1)$  и  $\Delta H_{\text{пл}}(m_2)$  – количество тепла, которое необходимо затратить для плавления хлористого натрия соответствующей массы. В общем виде  $m_1/m_2 = S_1/S_2 = \Delta H_{\text{пл}}(m_1)/\Delta H_{\text{пл}}(m_2)$ . Последнее соотношение в условиях проведенного эксперимента выполнялось с точностью 8.5%, ( $m_1/m_2 = 1.81$ ;  $S_1/S_2 = 1.96$ ).

*Исследование (качественное) процесса нагрева двуокиси ванадия ( $VO_2$ ) и окисления его до пятиокиси ( $V_2O_5$ )* методом «сброса» [8] закрытых платиновых капсул с  $VO_2$  в чувствительную зону датчика с температурой  $T$  ( $T = 605^\circ$ ,  $E_{(9)} = 221.5$  мВ). Первый пик на кривой  $E_{\text{яч}}(\tau)$  (рис. 1, в) отражает процесс нагрева капсулы с  $VO_2$  от комнатной температуры до температуры печи. Далее капсула вскрывалась специальной иглой, и второй пик отражал процесс окисления  $VO_2$  до  $V_2O_5$ . Завершение процессов характеризуется установлением первоначального равновесия при  $T = 605^\circ$  и  $E_{(9)} = 221.5$  мВ (нулевая линия).

Развитие описанных в работе принципиальных возможностей измерения и преобразования тепла может привести к построению керамических чувствительных и энерго-сберегающих конструкций, работающих при повышенных температурах, совпадающих с рабочими температурами атомных реакторов и двигателей внутреннего сгорания. Эти устройства могут найти применение как сверхчувствительные сенсоры в калориметрических приборах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kiukkola K., Wagner C.* // J. Elektrochem. Soc. 1957. **104**. P. 308.
2. *Kiukkola K., Wagner C.* // J. Elektrochem. Soc. 1957. **104**. P. 379.
3. *Schmalzried H.Z.* // Electrochem. 1962. **66**. P. 572.
4. *Третьяков Ю.Д.* // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1965. **1**. С. 928.
5. *Alcock C.B., Fitzner K., Jacob K.* // J. Chem. Thermodynamics. 1977. № 9. P. 1011.
6. *Чеботин В.Н.* // Физическая химия твердого тела. М., 1982.
7. *Ketory N., Katayama J., Kozuka Z.* // J. Chem. Thermodynamics. 1979. P. 215.
8. *Топор Н.Д., Киселева И.А.* // Геохимия. 1972. №10. С. 335.

Поступила в редакцию 10.01.99