

PRACA  
DOKTORSKA

A-21-13

A-21-7

K-g-175

K-l-231

**Małgorzata Ruggiero-Mikołajczyk**

**RÓWNOWAGI KWASOWO - ZASADOWE  
W UKŁADZIE PODWÓJNYM STOPIONYCH  
WĘGLANÓW LITU I SODU**



**Praca doktorska**

**Promotor prof. dr hab. Leszek Suski**

21 17 K/L

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.331/1998**



00000000275194

**Instytut Chemii Fizycznej PAN  
Zakład Fizykochemii Soli Stopionych**

**Kraków 1998**



B. 331/99

Panu prof.dr hab. Leszkowi Suskiemu, promotorowi niniejszej pracy, wyrażam głęboką wdzięczność za wszechstronną pomoc, życzliwość oraz za kierownictwo naukowe.

Panu dr hab. Piotrowi Tomczykowi dziękuję za cenną dyskusję.

Wykonanie niniejszej pracy uzależnione było od rozwiązania licznych problemów technicznych i metodycznych. Ich rozwiązanie, budowa wszystkich elementów aparatury i trudna obsługa jej pracy w toku wielomiesięcznych cykli pomiarowych, były możliwe tylko przy współudziale moich kolegów z zakładu, którym za pomoc i włożony trud składam serdeczne podziękowanie.

W szczególności dziękuję panu mgr inż. Grzegorzowi Mordarskiemu za wykonanie i oprogramowanie układu komputerowego, służącego do sterowania pracą aparatury pomiarowej i do naboru uzyskiwanych danych.

Panu Jerzemu Kołaczowi dziękuję za wykonywanie montażu ogniw pomiarowych, w czym wykazał się mistrzowskimi umiejętnościami i bezcennym doświadczeniem w pracy z elektrolitami stopionymi.

Dziękuję panom Janowi Marcincowi, Andrzejowi Różyckiemu i Januszowi Różyckiemu za wykonanie podstawowych elementów stanowiska badawczego oraz za stałą gotowość do udzielania mi pomocy technicznej.

Pani Marii Huk i pani Annie Kołacz dziękuję za pomoc przy przygotowywaniu tekstu tej pracy.

Wszystkim koleżankom i kolegom z Zakładu Fizykochemii Soli Stopionych dziękuję za życzliwość i koleżeńską pomoc w czasie przygotowywania niniejszej rozprawy.

## Spis treści

Spis najczęściej używanych symboli.....	5
Streszczenie.....	6
I. Stopione węglany alkaliczne i ich zastosowanie w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych.....	7
I.1. Wstęp.....	7
I.2. Podstawowe informacje o ogniwach paliwowych.....	7
I.3. WWOP i ich miejsce wśród innych ogniw.....	12
I.4. Stopione węglany alkaliczne jako elektrolit w WWOP.....	15
I.5. Stopione węglany alkaliczne jako ciecze jonowe.....	18
I.6. Równowagi chemiczne w układach: stopione węglany + gaz.....	22
I.7. Omówienie wyników badań Andersena w zakresie równowag kwasowo-zasadowych w stopionych węglanach alkalicznych.....	27
I.8. Fizykochemiczne podstawy zjawisk przewodzenia jonowego w ciałach stałych..	33
II. Cel i zakres pracy. Wybór metody badawczej.....	37
III. Schematy ogniw galwanicznych i formalizm ich siły elektromotorycznej, określonej równowagami kwasowo-zasadowymi w stopionym układzie podwójnym węglanów ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).....	39
III.1. Potencjały elektrod „węglanowej” i „tlenkowej”, a stałe równowagi dysocjacji termicznej i hydrolizy stopionych węglanów.....	39
III.2. Sformułowanie funkcji celu i zadania doświadczalnego.....	63
IV. Metodyka przeprowadzonych badań.....	67
IV.1. Zastosowane ogniwa stężeniowe.....	67
IV.2. Zestaw do pomiaru SEM stężeniowych ogniw gazowych.....	72
IV.3. Użyte odczynniki.....	75

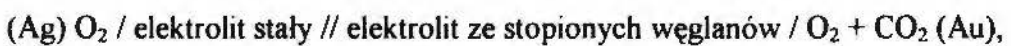
IV.4. Procedura pomiarów.....	77
V. Wyniki pomiarów siły elektromotorycznej gazowych ogniw stężeniowych.....	79
V.1. Wyznaczone zależności SEM ogniwa 1 od zmiennego ciśnienia cząstkowego $\text{CO}_2$ w półogniwie I, przy standardowych ciśnieniach cząstkowych $\text{O}_2$ i $\text{CO}_2$ w półogniwie II.....	79
V.2. Wyznaczone zależności SEM ogniw 2 i 3 o standardowych ciśnieniach cząstkowych $\text{O}_2$ i $\text{CO}_2$ w półogniwach II od zmiennego ciśnienia cząstkowego $\text{O}_2$ w półogniwach I.....	82
V.3. Wyznaczone zależności SEM ogniw 2 i 3 od zmiennego ciśnienia cząstkowego $\text{CO}_2$ w półogniwach II, przy stałych ciśnieniach cząstkowych $\text{O}_2$ w obydwóch półogniwach.....	94
V.4. Wyznaczone zależności SEM ogniwa 2 od zmiennego ciśnienia cząstkowego $\text{O}_2$ w półogniwie II, przy stałym ciśnieniu cząstkowym $\text{O}_2$ w półogniwie I.....	99
VI. Nadmiarowy potencjał chemiczny tlenków rozpuszczonych w stopionym elektrolicie $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	101
VI.1. Związki pomiędzy SEM ogniw wyznaczoną doświadczalnie, a nadmiarowym potencjałem chemicznym tlenku metalu alkalicznego rozpuszczonego w stopionym węglanie.....	101
VI.2. Rozpuszczalność $\text{CO}_2$ w stopionym układzie $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	112
VI.3. Podsumowanie wyników badania równowagi w układzie $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{M}_2\text{O} + \text{CO}_2$ dla elektrolitu $0,53 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,47 \text{Na}_2\text{CO}_3$ .....	121
VII. Wnioski końcowe.....	124
Aneks.....	127
Literatura.....	131

## Spis najczęściej używanych symboli

- SEM - siła elektromotoryczna,  
 $\Delta G^{\circ}$  - molowa swobodna entalpia reakcji,  
 $\Delta S^{\circ}$  - molowa entropia reakcji,  
 $\Delta H^{\circ}$  - molowa entalpia reakcji,  
T - temperatura,  
 $X_i$  - ułamek molowy składnika „i” (lub ułamek jonowy dla jonu „i”),  
n - liczba moli,  
 $P_i$  - ciśnienie cząstkowe składnika „i”,  
 $a_i$  - aktywność składnika „i”,  
 $\gamma_i$  - współczynnik aktywności składnika „i”,  
 $C_i$  - stężenie składnika „i”,  
 $\mu_i^{\circ}$  - potencjał standardowy składnika „i”,  
 $\mu_i$  - potencjał chemiczny składnika „i”,  
K - stała równowagi,  
R - stała gazowa,  
F - stała Faradaya,  
H - stała Henry’ego,  
<s> - faza stała,  
(l) - faza ciekła,  
g - faza gazowa.

## Streszczenie

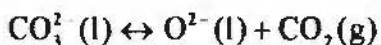
W pracy przedstawiono wyniki badań równowagi w podwójnym układzie stopionych węglanów litu i sodu o składzie eutektycznym i gazowego dwutlenku węgla, wykonanych metodą pomiaru sił elektromotorycznych gazowych ogniw stężeniowych według schematu



w zakresie temperatur 550 - 750° C. Po raz pierwszy zastosowano półogniwa z elektrolitami stałymi o przewodzeniu anionowym ( $ZrO_2 + Y_2O_3$ ) do badań układu stopionych węglanów alkalicznych. Wyznaczono potencjały elektrody tlenowo-tlenkowej z zastosowaniem tych elektrolitów w funkcji ciśnienia cząstkowego tlenu, w stosunku do półogniwa z elektrolitem węglanowym w równowadze ze standardowym składem atmosfery gazowej tlenu i dwutlenku węgla. Wykazano odwracalność elektrody tlenowo-tlenkowej z elektrolitem stałym, jej stabilność w ciągu cykli pomiarowych o czasie trwania ponad 5 000 godzin i pełną przydatność jako elektrody odniesienia w stopionych węglanach litu i sodu. Wykazano również możliwość bezpośredniego wyznaczenia z pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa z elektrolitem  $ZrO_2 + Y_2O_3$ , wartości ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w równowadze z nasyconym roztworem tlenków metali alkalicznych w ich stopionych węglanach.

Z zależności siły elektromotorycznej ogniw stężeniowych od ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w równowadze z elektrolitem węglanowym, wyznaczono współczynniki aktywności roztworu tlenków w węglanach.

Praca przyczynia się do wypełnienia luki w podstawowych danych dotyczących równowagi kwasowo-zasadowej



a jej temat wynika z potrzeby rozszerzania podstaw fizykochemicznych i elektrochemicznych niezbędnych dla rozwoju wysokotemperaturowych ogniw paliwowych z elektrolitem ze stopionych węglanów.



## I. Stopione węglany alkaliczne i ich zastosowanie w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych

### I.1. WSTĘP

Temat niniejszej pracy dotyczy jednego z podstawowych zagadnień związanych z wysokotemperaturowymi węglanowymi ogniwami paliwowymi WWOP (MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell). Ogniwa paliwowe realizują koncepcję bezpośredniego przetwarzania energii chemicznej w elektryczną. W ogniwach tych prąd elektryczny generowany jest na powierzchniach międzyfazowych elektroda / elektrolit, ze stopionych węglanów alkalicznych, które stanowią środowisko reakcji chemicznych i elektrochemicznych zachodzących podczas przepływu prądu pomiędzy elektrodami. Elektrolitem jest jak dotąd najczęściej, układ podwójny  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$  o składzie eutektycznym, ale obecnie alternatywny układ eutektyczny  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  skupia na sobie coraz większe zainteresowanie realizatorów WWOP. Ciekły elektrolit znajduje się w bezpośrednim kontakcie z gazami zasilającymi ogniwo podczas jego pracy. W układach pomiędzy elektrolitem i gazami ustalają się równowagi kwasowo-zasadowe, które mają bardzo istotny wpływ na przebieg wszystkich procesów zachodzących w ogniwie. Wobec tego badanie tych równowag jest równocześnie próbą rozwiązania problemów fizykochemicznych tego rodzaju ogniw. Istnieją luki w wiedzy na temat parametrów określających wspomniane równowagi. Praca niniejsza ma służyć do poznania tych równowag w stopionych węglanach  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### I.2. PODSTAWOWE INFORMACJE O OGNIWACH PALIWOWYCH

#### *I.2.1. Elektrochemiczne generatory prądu.*

W dzisiejszych czasach intensywnie prowadzone są poszukiwania nowych źródeł energii, które potrafiłyby przetworzyć energię chemiczną naturalnych nośników energii na prąd elektryczny z dużą wydajnością i które mogłyby funkcjonować w sposób

nieszkodliwy dla środowiska. Te podstawowe wymagania mogą być spełnione przez urządzenia pracujące na zasadzie ogniwa paliwowego. Ogniwa paliwowe są obecnie w fazie rozwoju technologicznego, ale bardzo wiele podstawowych zagadnień związanych z ich prawidłowym funkcjonowaniem pozostało jeszcze do rozwiązania. Obok prac rozwojowych, prowadzonych w związku z budową instalacji pilotujących o mocy dochodzącej do 2 MW, prowadzone są szeroko podstawowe badania fizykochemiczne, bez których nie byłoby możliwe podwyższanie parametrów pracy tych urządzeń.

Technologia ogniw paliwowych różnego typu ma swoją olbrzymią literaturę naukowo-techniczną i patentową, a szereg bardzo istotnych informacji zawarty jest w trudno dostępnych sprawozdaniach technicznych poszczególnych firm. W tym ogólnym rozdziale zrezygnowano z podawania źródeł literaturowych, ponieważ zawarte tu informacje są uznawane za elementarne i powszechnie znane wszystkim, którzy interesują się tym zagadnieniem.

Wytwarzanie prądu elektrycznego w elektrochemicznych generatorach działających na zasadzie ogniw paliwowych, jako nowa alternatywna technologia energetyczna, ma następujące zalety:

- wydajność energetyczna ogniw paliwowych, które działają izotermicznie, może być wyższa od sprawności maszyn cieplnych określonej cyklem Carnota; obecnie osiąga się wydajność 40-45%; wysokotemperaturowe węglanowe ogniwa paliwowe charakteryzują się wydajnością wykorzystania paliwa ponad 50% (bez uwzględnienia ciepła zrzutowego);
- generatory są przyjazne dla środowiska, nie emitują pyłów i tlenków azotu do atmosfery, a emisja  $\text{SO}_2$  jest zanedbywalnie niska (nie przekracza 2-3 ppm); ich działanie jest całkowicie bezszmerowe;
- powyżej 500 kW wydajność energetyczna generatorów nie zależy od ich mocy i obciążenia;
- nowa opcja energetyczna oparta o ogniwa paliwowe polegać ma na wytwarzaniu i instalowaniu licznych, stosunkowo niedużych urządzeń oraz ich rozbudowywaniu w miarę potrzeb, co zmniejsza obciążenie użytkownika wydatkami inwestycyjnymi;
- możliwość rozmieszczenia sieci tych niewielkich generatorów w pobliżu odbiorców i zmniejszenie tym samym kosztów przesyłania energii;

- usytuowanie niewielkich generatorów w bezpośredniej bliskości odbiorców energii, umożliwia wykorzystanie przez nich również ciepła zrzutowego, wytwarzanego w toku zachodzących w nich procesów; ciepło to może być użyte do ogrzewania pomieszczeń i wody oraz do chłodzenia absorpcyjnego;
- sterowanie pracą ogniw paliwowych może być łatwo zautomatyzowane;

Wadą omawianych urządzeń działających na zasadzie ogniwa paliwowego jest wytwarzanie w nich energii elektrycznej w formie prądu stałego, który do wielu zastosowań praktycznych musi być przetworzony na prąd zmienny.

### *1.2.2. Definicje i elektrochemiczne zasady działania ogniw paliwowych.*

Ogniwo paliwowe jest ogniwem galwanicznym, do którego reagenty potrzebne do przebiegu procesów elektrodowych są podawane w sposób ciągły. Takie ogniwo galwaniczne nie ulega rozładowaniu i nieprzerwanie zachodzić w nim może konwersja energii chemicznej reagentów, na energię elektryczną.

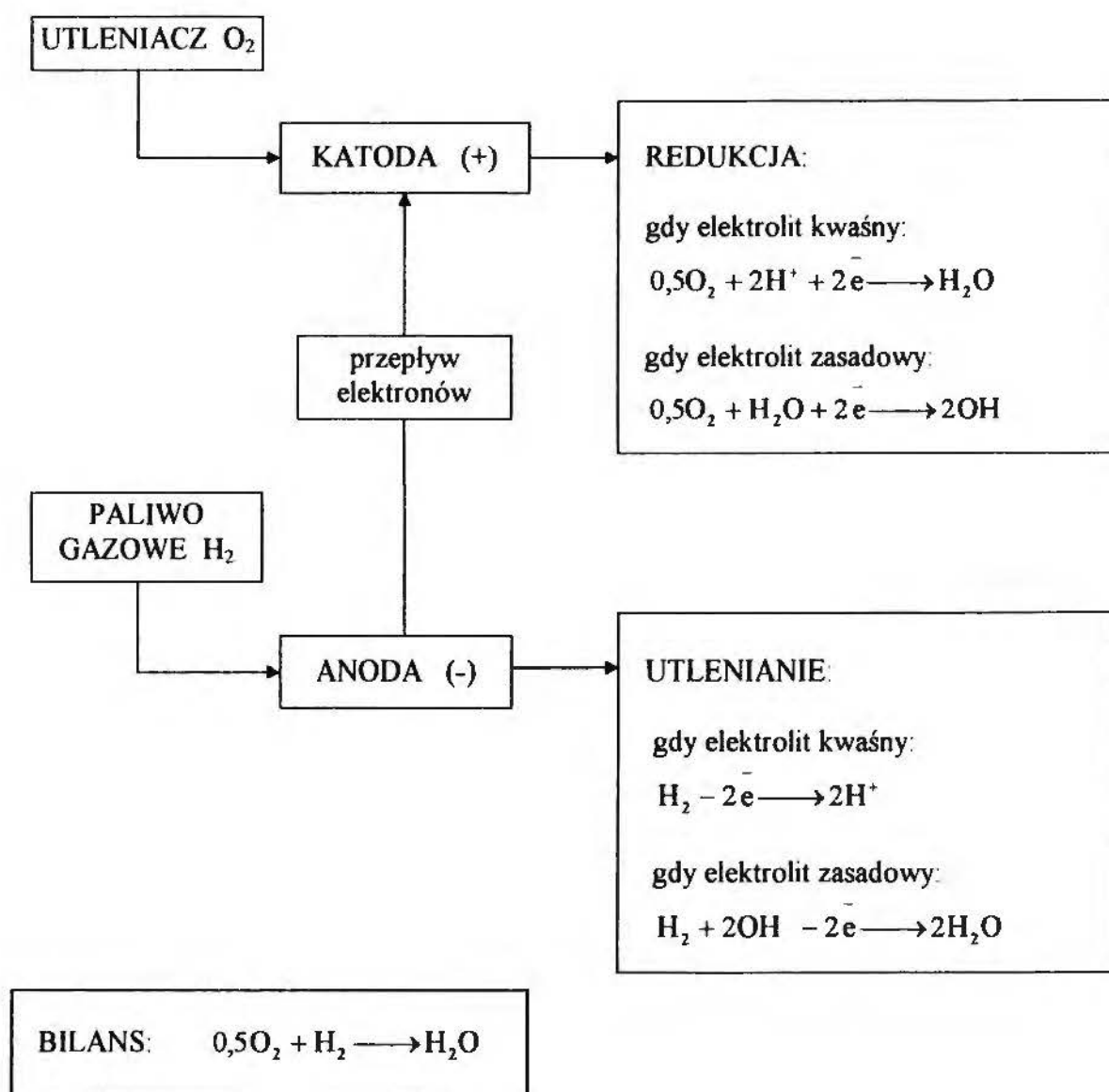
W ogniwie paliwowym, jak w każdym ogniwie galwanicznym, procesy elektrodowe zachodzą na granicy faz: metal (jako przewodnik elektronowy) - elektrolit (jako przewodnik jonowy). W większości przypadków substratami procesów elektrodowych zachodzących w ogniwach paliwowych, na dwóch zanurzonych w elektrolicie i oddzielonych od siebie elektrodach, są wodór i tlen.

Utleniany na anodzie wodór stanowi paliwo dla ogniwa i jest donorem ujemnego ładunku elektrycznego. Źródłem tego paliwa są produkty konwersji naturalnych nośników energii: gazu ziemnego, węgla i lekkich frakcji ropy naftowej, z parą wodną. Te gazowe produkty zawierają, oprócz wodoru,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  i śladowe zawartości wyższych węglowodorów oraz parę wodną. Istotną zaletę ogniw paliwowych wysokotemperaturowych stanowi możliwość stosowania w nich paliwa wodorowego z zawartością tych składników, które w przypadku innych typów ogniw pracujących w temperaturach do  $200^\circ\text{C}$ , muszą zostać uprzednio całkowicie usunięte z gazu paliwowego.

Utleniaczem, zredukowanym na katodzie ogniwa, jest tlen, który zwykle dostarczany jest z powietrzem, czyli w mieszance z azotem.

Wynikiem obydwu procesów elektrodowych jest synteza obu reagentów, czyli spalanie wodoru, z czym wiąże się przepływ elektronów od anody do katody. Bilansem reakcji chemicznych, zachodzących w ogniwie, jest więc reakcja syntezy wody z tlenu i wodoru, a produktem konwersji chemicznej jest energia elektryczna.

Schemat podany na rysunku 1.1 dotyczy najprostszego przypadku ogniwa wodorowo-tlenowego z elektrolitem rozpuszczonym w wodzie, tak zwanego „niskotemperaturowego”.



Rys. 1.1. Schemat przebiegu procesów zachodzących w ogniwie z elektrolitem wodnym, kwaśnym lub zasadowym zasilanym paliwem zawierającym jedynie czysty wodór.

W ogniwie paliwowym wydajność procesu generacji energii  $\eta$ , odnoszona jest do warunków izotermicznych. Istotnym czynnikiem określającym tę wydajność jest siła elektromotoryczna odwracalnie pracującego ogniwa. Dla takich warunków, w danej temperaturze, wydajność ogniwa określona jest jako stosunek pracy użytecznej, którą można z ogniwa uzyskać, do całkowitego efektu cieplnego zachodzącej w nim reakcji:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 1 - \frac{\Delta S^0}{\Delta H^0} \quad (1.1)$$

Z punktu widzenia zastosowań, przy określonym wysokim poborze prądu, wydajność ogniwa paliwowego definiuje się jako stosunek energii uzyskiwanej z ogniwa, do całkowitej „wartości opałowej” surowca energetycznego (Kinoshita, McLarnon, Cairns, 1988).

### 1.2.3. Klasyfikacja najważniejszych typów ogniw paliwowych.

Podziału ogniw paliwowych dokonuje się w zależności od rodzaju użytych w nich elektrolitów, a co za tym idzie, od zakresu temperatur ich działania. Najważniejsze są następujące typy ogniw paliwowych:

- POLIMEROWE OGNIWA PALIWOWE (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell-PEMFC*) - z polimerowym przewodnikiem protonowym, temp. < 200° C;
- ALKALICZNE OGNIWA PALIWOWE (*Alkaline Fuel Cell - AFC*) - z roztworem wodnym wodorotlenku alkalicznego, temp. < 100° C;
- KWASOWO - FOSFOROWE OGNIWA PALIWOWE (*Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC*) - ze stężonym kwasem fosforowym, temp. ca 200° C;
- WYSOKOTEMPERATUROWE WĘGLANOWE OGNIWA PALIWOWE (*Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC*) - ze stopionymi węglanami alkalicznymi, temp. 600 - 650° C;
- WYSOKOTEMPERATUROWE TLENKOWE OGNIWA PALIWOWE (*Solid Oxide Fuel Cell - SOFC*) - ze stałymi tlenkowymi przewodnikami tak zwanymi „superjonowymi”, temp. 800 - 1000° C.

O istotnej wyższości ogniw „wysokotemperaturowych” nad „niskotemperaturowymi” stanowią warunki odzyskiwania ciepła zrzutowego. Ciepło to,

gdy wytwarzane jest w temperaturach powyżej 600° C, użyte być może do wstępnej konwersji surowców paliwowych. W surowcach tych wodór, stanowiący substrat anodowego procesu utleniania w ogniwie, występuje w formie związanej (gaz ziemny i lekkie frakcje ropy naftowej). Mogą one być również źródłem pośrednim wodoru, poprzez reakcję gazu wodnego (produkty zgazowania węgla). Materiały elektrodowe używane w ogniwach wysokotemperaturowych oraz technologia ich wytwarzania, są tańsze, niż w przypadku na przykład ogniw PAFC. Ogniw PAFC pracują z udziałem platynowych katalizatorów, które muszą mieć szczególne własności strukturalne. Platyna jest również bardzo wrażliwa na zatrucia tlenkiem węgla, dlatego paliwo zasilające ogniwo z kwasem fosforowym musi być wstępnie oczyszczone od związków węgla. Ogniw wysokotemperaturowe tolerują każdą ich zawartość w paliwie, co więcej, tlenek węgla może być w nich wykorzystany do odtwarzania wodoru na drodze reakcji gazu wodnego.

### 1.3. WWOP I ICH MIEJSCE WŚRÓD INNYCH OGNIW

Węglanowe ogniwo paliwowe jest wysokotemperaturowym źródłem prądu elektrycznego, działającym w oparciu o procesy elektrochemiczne przebiegające wewnątrz porowatej struktury anody i katody. Elektrolitem dla tych procesów jest układ podwójny lub potrójny stopionych węglanów alkalicznych:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Ogólny opis i podstawy działania takich ogniw mają swoje opracowania monograficzne, które jednakże znacznie straciły już na swojej aktualności. Wymienić tutaj można (Kinoshita, McLarnon, Cairns, 1988; Selman, 1986; Selman, Maru, 1981).

Najważniejszym procesem prądotwórczym, zachodzącym wewnątrz anody, jest elektrochemiczne utlenianie wodoru, które zachodzi z udziałem jonu węglanowego  $\text{CO}_3^{2-}$ , obecnego w elektrolicie. Proces ten przebiega według następującej reakcji sumarycznej:



Wodór jest jedynym składnikiem, który ulega anodowemu utlenianiu. Specyfiką ogniw WWOP jest to, że inne składniki, które podaje się w gazie zasilającym anodę, nie tylko są tolerowane, ale na skutek szybko zachodzących procesów, mogą brać udział w odtwarzaniu najważniejszego składnika paliwa - wodoru.

WWOP zasilane są gazem zawierającym związki wodoru, węgla i tlenu (paliwo C-H-O). W ogniwie tym zużywa się wodór, który częściowo można odzyskać w wyniku konwersji zachodzącej według reakcji:



Paliwo C-H-O zawiera także metan, który dzięki wykorzystaniu ciepła zrzutowego, może być poddany wstępnej konwersji z wodą. Reakcja ta pozwala również na odzyskanie wodoru:



Tak więc w wyniku procesu anodowego  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}$  ulegają zużyciu, a otrzymuje się gaz wzbogacony w  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Dwutlenek węgla może być częściowo użyty w procesie katodowym.

W związku ze składem gazu dostarczanego do przestrzeni anody, na elektrodzie tej zachodzą jednocześnie inne, niżej podane reakcje elektrochemiczne:



oraz



Reakcje te nie mają większego znaczenia dla pracy ogniwa. Metan bardzo słabo rozpuszcza się w stopionych węglanach (Selman, Maru, 1981), a szybkość reakcji utleniania tlenku węgla (1.5), w warunkach pracy ogniwa WWOP, jest bardzo mała (Vogel, Bregoli, Smith, 1980).

Na katodę w WWOP dostarczana jest mieszanina powietrza i dwutlenku węgla, stanowiąca utleniacz dla procesu elektrochemicznej redukcji katodowej, podczas której odtwarzane są jony węglanowe w myśl reakcji:



Sumaryczną reakcją, zachodzącą na obu elektrodach, jest więc zasadniczo synteza wody, bowiem większość wytwarzanego dwutlenku węgla powinna być zużywana w utlenianiu na katodzie (recykliczacja), przy jednoczesnym odtwarzaniu jonów węglanowych, zużywanych w procesie anodowym. Nadmiarowa ilość dwutlenku

węgla, którą odprowadza się jako odpad, odpowiada jedynie ilości wodoru pochodzącego z konwersji tlenu węgla, przebiegającej według reakcji (I.3).

Obecność wody w ogniwach WWOP ma zasadniczy wpływ na ustalające się w nich równowagi chemiczne. Woda nie tylko jest produktem anodowego utleniania, ale również jest nieodzownym składnikiem gazu zasilającego ogniwo. Aby uniknąć konieczności wykraplania wody (co jest bardzo niekorzystne dla prawidłowego funkcjonowania ogniwa), system obiegu gazów w generatorze jest taki, aby była możliwość recykliczacji dwutlenku węgla, czyli przeprowadzenia go z przestrzeni anodowej do katody, przy czym w równowagach chemicznych w układzie gaz + stopiony elektrolit węglanowy, uwzględniona być musi obecność wody jako składnika.

Anody dla WWOP wykonywane są z niklu domieszkowanego chromem lub glinem, co ma na celu podwyższenie trwałości porowatej struktury elektrod, która w przypadku czystego Ni ulega degradacji w wyniku postępującego procesu spiekania elektrody w warunkach pracy ogniwa. Katodę natomiast wykonuje się z tlenku niklu NiO, dotowanego tlenkiem litu  $\text{Li}_2\text{O}$ , w celu zwiększenia jej przewodnictwa.

W WWOP, pracujących w temperaturze około  $650^\circ\text{C}$ , stopiony elektrolit nie może być użyty w postaci wolnej cieczy, ponieważ należy zminimalizować grubość jego warstwy oddzielającej od siebie elektrody, a tym samym zminimalizować wewnętrzny opór elektryczny ogniwa. Dlatego elektrolit trzeba zamknąć w porowatym złożu, które jest elektronowo nieprzewodzące i jednocześnie chemicznie odporne na silnie agresywne środowisko stopionych węglanów alkalicznych. Materiałem, który spełnia powyższe wymagania, jest podwójny tlenek litu i glinu  $\text{LiAlO}_2$ . Stanowi on matrycę dla elektrolitu, zapewniając kontakt elektrolityczny pomiędzy anodą i katodą, jednocześnie zapobiegając wyciekaniu ciekłego elektrolitu. Porowate złożo  $\text{LiAlO}_2$ , po nasyceniu stopionymi węglanami, musi być również całkowicie nieprzepuszczalne dla reagentów gazowych.

WWOP mają wyższość nad innymi rodzajami ogniw, ale z ich realizacją wiążą się liczne trudności techniczne. Wśród nich wymienić należy technologię wytwarzania i osiągania trwałości materiałów - dotyczy to przede wszystkim matrycy elektrolitycznej oraz porowatych elektrod. Katoda i anoda powinny posiadać ściśle określoną strukturę porowatą oraz odpowiednią grubość. Podobne wymagania powinna spełniać matryca  $\text{LiAlO}_2$ . Inną przeszkodą są straty ciekłego elektrolitu, wynikające między innymi z procesu jego parowania, a także korozja elementów konstrukcyjnych ogniwa.



WWOP to chemiczne układy składające się z fazy gazowej (paliwo), ciekłej (elektrolit) i stałej (elektrody i inne materiały). Wszystkie fazy mają ze sobą kontakt, dlatego ogniwa tego typu powinny być rozważane jako wielofazowe i wieloskładnikowe układy (Jewulski, Suski, 1985; Suski, 1991; Suski, 1994; Suski, 1997).

Właściwa kontrola procesów chemicznych przebiegających w tych układach jest możliwa tylko wtedy, gdy w obliczeniach uwzględnia się wszystkie termodynamiczne równowagi w danej temperaturze i pod określonym ciśnieniem. Badania dotyczące tych równowag zmierzają do określenia wielu parametrów fizykochemicznych, charakterystycznych dla omawianych układów. Z kolei parametry te są niezbędne do poznania procesów elektrochemicznych, przebiegających w WWOP oraz do oszacowania strat elektrolitu podczas pracy ogniwa.

#### I.4. STOPIONE WĘGLANY ALKALICZNE JAKO ELEKTROLIT W WWOP

##### *1.4.1. Charakterystyka fizykochemiczna stopionych węglanów alkalicznych.*

Istotne zalety WWOP wiążą się z właściwościami użytego w nich elektrolitu. Elektrolit ten jest materiałem:

- niedrogim,
- wystarczająco trwałym chemicznie,
- stanowiącym dobre środowisko dla wielu reakcji chemicznych,
- o niewysokiej temperaturze topnienia.

W WWOP elektrolit węglanowy używany jest w postaci podwójnych układów eutektycznych:  $0,62 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 0,38 \text{ K}_2\text{CO}_3$  lub  $0,53 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 0,47 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ . Rozważane bywa również użycie eutektycznego układu potrójnego  $0,43 \text{ Li}_2\text{CO}_3 + 0,25 \text{ Na}_2\text{CO}_3 + 0,32 \text{ K}_2\text{CO}_3$ .

Węglany alkaliczne mają zastosowanie nie tylko w WWOP (Selman, Maru, 1981). Są również potencjalnym środowiskiem dla procesu usuwania tlenków siarki z różnych gazów w przemyśle drzewnym. Są też proponowane jako katalizatory w procesach gazyfikacji węgla, jako rozpuszczalnik dla odzysku srebra z filmów fotograficznych oraz jako nośnik energii termicznej. Wynika to z ich fizycznych własności, takich jak dobra termiczna stabilność oraz przewodność cieplna, a także niska

rozszerzalność objętościowa. Proponuje się również, aby ogniwa z elektrolitem węglanowym zastosować do regeneracji tlenu z CO<sub>2</sub> w zamkniętych kabinach.

Dane dotyczące temperatur topnienia czystych węglanów oraz ich układów, podaje tabela I.1.

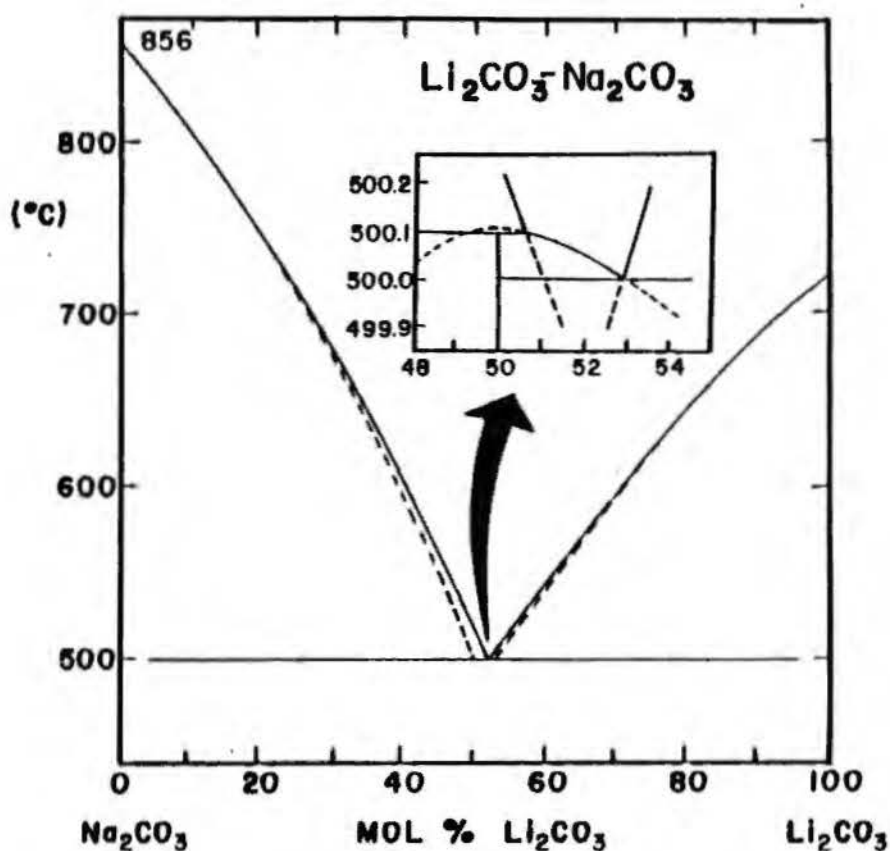
Tabela I.1. Temperatura topnienia i skład procentowy (%mol.) węglanów Li, Na i K oraz ich podwójnych i potrójnych układów o składach eutektycznych (Selman, Maru, 1981).

Układ M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Skład % mol.			Masa mol. [g/mol]	Temp. topn. [°C]
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100,0	----	----	73,9	723,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	----	100,0	----	106,0	858,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	----	----	100,0	138,2	898,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eut.)	53,3	46,7	----	88,9	495,8
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eut.I)	42,7	----	57,3	110,7	498,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eut.II)	62,0	----	38,0	98,3	488,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	----	58,0	42,0	119,5	710,0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (eut.)	43,5	31,5	25,0	100,1	397,0
LiNaCO <sub>3</sub> * (c)	50,3	49,7	----	90,0	501,0
LiKCO <sub>3</sub> ** (c)	50,0	----	50,0	106,0	504,5

Objaśnienia do tabeli I.1: (eut.) - stop eutektyczny, (c) - związek chemiczny, \* - związek o niekongruentnym punkcie topnienia, \*\* - związek o kongruentnym punkcie topnienia.

Układ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nie tworzy eutektyku, a temperatura 710<sup>o</sup> C jest najniższą temperaturą, w której te dwa węglany można topić. Ze względu na wysokie temperatury topnienia, a także ze względu na niską rozpuszczalność gazów, nie używa się układu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jako elektrolitu. Najbardziej atrakcyjnym pod względem elektrochemicznym dla WWOP są elektrolity Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oraz Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o składach eutektycznych. W poprzednich latach w WWOP stosowano elektrolit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Obecnie używa się elektrolitu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Jest on jednakże jeszcze

niedostatecznie zbadany pod kątem zastosowań w WWOP. Wykres fazowy dla tego elektrolitu jest przedstawiony na rysunku I.2.



Rys. I.2. Wykres fazowy dla układu  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (Janz, Allen, Bansal, Murphy, Tomkins, 1979).

Na diagramie fazowym układu podwójnego  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  występuje jeden punkt eutektyczny przy zawartości 53,3% mol.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i w temperaturze  $496^{\circ}\text{C}$  oraz prawdopodobnie jeden związek  $\text{LiNaCO}_3$  o niekongruentnym punkcie topnienia (Janz, Allen, Bansal, Murphy, Tomkins, 1979).



## 1.5. STOPIONE WĘGLANY ALKALICZNE JAKO CIECZE JONOWE

### 1.5.1. *Ogólne omówienie struktury cieczy jonowych.*

W ogólnym przypadku cieczy można podzielić ze względu na charakter wiązań na: atomowe, kowalentne, polarne, jonowe.

Najprostsze cieczy jonowe otrzymuje się w wyniku stopienia kryształów o strukturze typowo jonowej. W idealnych cieczach jonowych siły oddziaływania elektrostatycznego występują w czystej formie, to znaczy nie ma innych oddziaływań. Najbardziej jonowy charakter wykazują halogenki metali alkalicznych. Węglany alkaliczne natomiast, spełniają własności typowych cieczy jonowych. Pod względem makroskopowych własności, cieczy jonowe charakteryzują się podobieństwem do innych cieczy na przykład wody (Block-Bolten 1964). Podobieństwo to dotyczy takich własności jak gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe, współczynniki refrakcji, a także współczynniki dyfuzji innych rozpuszczonych w nich jonów. Zasadnicza różnica tkwi w przewodności elektrycznej. Ciecze jonowe są przewodnikami jonowymi, a ich przewodność właściwa jest o osiem rzędów wielkości większa od przewodności wody. Przepływ prądu stałego prowadzi do ich rozkładu poprzez elektrolizę, a całym procesem rządzi prawa Faradaya.

Omawiając strukturę cieczy jonowych zakłada się (Blander, 1969; Inman, Lovering, 1981), że całkowita energia układu jest równa sumie energii oddziaływań poszczególnych par jonów tworzących ten układ. W solach stopionych rozpatruje się trzy rodzaje oddziaływań między jonami: kation-kation, anion-anion i kation-anion.

W strukturze cieczy jonowych główną rolę odgrywają oddziaływania kulombowskie, które dla jonów jednoimiennych są odpychające, a dla różnoimiennych - przyciągające. Oddziaływania przyciągające kation-anion mają największy wpływ na sposób uporządkowania się jonów w solach stopionych.

Określenia struktury cieczy jonowych dokonuje się przez badania dyfrakcji neutronów i promieni X w tych układach (Blander, 1969). Na podstawie tych badań wyznaczyć można tak zwaną radialną funkcję dystrybucyjną RDF, która w przypadku stopionych soli pozwala stwierdzić, że jony obu znaków występują na przemian. Udowodniono, że w wyniku procesu topnienia soli następuje obniżenie liczby koordynacyjnej oraz zmniejszenie stopnia upakowania. Towarzyszy temu jednocześnie

wzrost amplitudy drgań jonów w stosunku do położenia równowagowych oraz przyrost objętości molowej w punkcie topnienia soli. Przyrost objętości molowej jest związany z podwyższeniem wolnej objętości w strukturze sieciowej w procesie topnienia. Struktura ta odpowiada zazwyczaj wtedy liczbie koordynacyjnej bliskiej 6.

Na strukturę cieczy jonowych ma wpływ silna polaryzowalność anionów. Jest to powodem tworzenia się dipoli indukowanych, których energia  $U$  oddziaływań zależy od polaryzowalności  $\alpha$  i gęstości pola  $E$  według wzoru:

$$U = \frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (I.8)$$

Zmiana rozkładu ładunku jest powodem asymetrycznej budowy anionów. Efekt polaryzowalności anionu jest tym większy im większa jest gęstość ładunku kationów w porównaniu z gęstością ładunku anionów. Gęstości te są prostą funkcją promieni jonowych. Polaryzowalność anionów pod wpływem oddziaływania kationów  $Li^+$  jest wyższa, niż pod wpływem jonów  $Na^+$  i  $K^+$ . W związku z tym sole litu wykazują pewną anomalię dotyczącą temperatury topnienia. Ich struktura jest odmienna z tego powodu, że mały jon  $Li^+$  mieści się w wolnych przestrzeniach podsieci anionowej.

### *1.5.2. Termodynamiczny model idealnego roztworu cieczy jonowych.*

Aby scharakteryzować ciecz jonową pod względem termodynamicznym potrzebne jest przyjęcie modelu jej struktury. W tym celu posłużono się koncepcją opartą o strukturę quasi-sieciową, czyli modelem podanym przez Temkina (Temkin, 1945). Model ten zakłada, że idealny roztwór cieczy jonowej zbudowany jest ze wzajemnie przenikających się podsieci kationowych i anionowych. W ten sposób, w strukturze cieczy jonowej, najbliższymi sąsiadami kationu są aniony, a anionu - kationy. Oprócz tego zakłada się, że możliwość mieszania się jonów danego znaku może występować tylko w obrębie podsieci tych jonów. Ponadto w ramach danej sieci wszystkie pozycje jonów są pod względem statycznym równocenne. Przy takich założeniach można zastosować wzór na potencjał chemiczny jonowego składnika  $ij$ :

$$\mu_{ij}^{id} = \mu_{ij}^{\circ} + RT \ln X_i X_j \quad (I.9)$$

gdzie:  $\mu_{ij}^{\circ}$  - potencjał standardowy składnika  $ij$ .

Ułamki jonowe dla jonów obu znaków są odpowiednio równe:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad X_j = \frac{n_j}{\sum n_j}, \quad (I.10)$$

gdzie:  $n$  - liczba moli danego znaku w składniku  $ij$ .

Potencjał chemiczny składnika solnego w roztworze rzeczywistym cieczy jonowej wyraża się zależnością:

$$\mu_{ij} = \mu_{ij}^o + RT \ln a_{ij}, \quad (I.11)$$

gdzie:  $a_{ij}$  - aktywność składnika solnego. Dla roztworu idealnego

$$a_{ij} = X_i X_j, \quad (I.12)$$

zaś dla roztworu rzeczywistego

$$a_{ij} = N_i N_j \gamma_{ij}, \quad (I.13)$$

gdzie:  $\gamma_{ij}$  - współczynnik aktywności składnika solnego.

Stosując model roztworu cieczy jonowej podany przez Temkina można przyjąć, że nie ma różnic pomiędzy oddziaływaniami jonów w czystej soli i w mieszaninie dwóch soli. Idealny roztwór charakteryzuje entalpia mieszania  $\Delta H^M$  równa zero. W ten sposób entalpia mieszania dla symetrycznego układu dwóch soli typu  $Li_2CO_3 + Na_2CO_3$  jest też równa zero, a entropia mieszania  $\Delta S^M$  jest podana poniższym wzorem:

$$\Delta S^M = -R(n_{Li} \ln X_{Li} + n_{Na} \ln X_{Na}), \quad (I.14)$$

gdzie:  $n_{Li}$ ,  $n_{Na}$  - ilość moli kationów, odpowiednio  $Li^+$  i  $Na^+$ ;  $X_{Li}$ ,  $X_{Na}$  - ułamki molowe kationów, odpowiednio  $Li^+$  i  $Na^+$ .

### 1.5.3. Struktura jonowa i własności stopionych węglanów alkalicznych.

Stopione węglany złożone są z prostych kationów i kompleksowych anionów tlenowych. Pomimo tego, że w ich strukturze obecne są aniony złożone, stopione węglany są typowymi cieczami jonowymi.

W tabeli I.2 przedstawiono porównanie cech fizycznych stopionych węglanów alkalicznych z własnościami wody i benzenu.

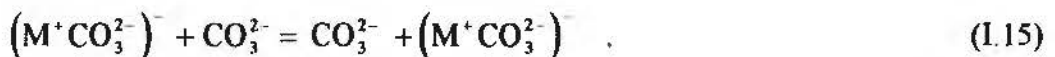
Tabela I.2. Własności stopionych węglanów w porównaniu z własnościami wody i benzenu (Janz, Allen, Bansal, Murphy, Tomkins, 1979).

Ciecz	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Napięcie powierzchn. [dyn/cm]	Lepkość [cp]	Temperatura topnienia [°C]	Przewodnictwo elektryczne [ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	1,7887	239,50	2,930	723 ± 3	4,892
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	1,9413	208,30	2,320	858 ± 1	3,134
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>3)</sup>	1,8836	167,30	2,720	898 ± 3	2,112
H <sub>2</sub> O <sup>4)</sup>	0,99823	72,75	1,000	0	6,2 · 10 <sup>-8</sup>
benzen <sup>5)</sup>	0,8790	28,87	0,652	5,5	4,0 · 10 <sup>-17</sup>

Objaśnienia do tabeli nr 2: 1) - dla 1110 K; 2), 3) - dla 1200 K; 4), 5) - dla 293 K;

Na podstawie wyników badań wszystkich własności fizycznych stopionych węglanów, w tym także własności transportowych, takich jak przewodność elektryczna i lepkość, postulowane są dwa modele struktury jonowej tych cieczy (Janz, Lorenz, 1961):

1. stopione węglany zbudowane są z dyskretnych kationów M<sup>+</sup> i anionów CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;
2. stopione węglany składają się z jonów M<sup>+</sup> i (M<sup>+</sup>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sup>-</sup>. Struktura stopionych węglanów alkalicznych została bliżej scharakteryzowana przez Zarzyckiego (Zarzycki, 1961). Analizował on radialną funkcję dystrybucyjną RDF otrzymaną z analizy promieni X i udowodnił, że w stanie ciekłym jony CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> otoczone są kationami alkalicznymi. Kationy mogą zajmować różne pozycje względem kompleksowych jonów CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Wyniki Zarzyckiego wskazują na to, że ten przypadek jest bardziej prawdopodobny. Kation M<sup>+</sup> zostaje wymieniony pomiędzy dwoma anionami:



W aneksie podano wykresy RDF dla Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dane te pochodzą z oryginalnej pracy Zarzyckiego (Zarzycki 1961). Przytacza je również Andersen (Andersen, 1975).

## 1.6. RÓWNOWAGI CHEMICZNE W UKŁADACH: STOPIONE WĘGLANY + GAZ

Z punktu widzenia zastosowania stopionych węglanów jako elektrolitu w WWOP, bardzo istotnym parametrem jest rozpuszczalność niektórych gazów w tym środowisku (Selman, Maru, 1981; Lumsden, 1966; Bloom, 1967). W przypadku  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{O}_2$  jest to „rozpuszczalność chemiczna”, czyli że przebiega między tymi gazami i elektrolitem reakcja chemiczna. Jedynie w przypadku  $\text{H}_2$  można mówić o rozpuszczaniu cząsteczek gazu w tych cieczach („rozpuszczalność fizyczna”).

- Rozpuszczalność  $\text{H}_2$  jest uwarunkowana poprzez równowagi które przebiegają w fazie gazowej w następujący sposób:



Dla temperatur 775-975K równowagi (I.16) i (I.17) przesunięte są w kierunku tworzenia się  $\text{H}_2\text{O}$ . Dwutlenek węgla jest ciągle obecny w układzie, co wynika z reakcji dysocjacji termicznej węglanów.

- Rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  w stopionym elektrolicie można określić poprzez stałą Henry’ego  $H_{\text{CO}_2}$ ; zakładając, że aktywności  $\text{CO}_2$  i jonu  $\text{O}^{2-}$  są równe ich ułamkom molowym, otrzymuje się:

$$H_{\text{CO}_2} = \frac{K_X}{K_d} = \frac{X_{\text{O}^{2-}} \cdot X_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}_2(l)} \cdot X_{\text{O}^{2-}}} = \frac{X_{\text{O}^{2-}}^2}{P_{\text{CO}_2(l)} \cdot X_{\text{O}^{2-}}} = \frac{X_{\text{O}^{2-}}}{P_{\text{CO}_2(l)}} \quad . \quad (\text{I.18})$$

Przy ciśnieniu cząstkowym dwutlenku węgla  $0,1 < P_{\text{CO}_2} < 1 \text{atm}$ ,  $X_{\text{CO}_2}$  i  $X_{\text{O}^{2-}}$  są bardzo małe i  $\text{CO}_2$  jest w układzie w nadmiarze. W tych warunkach rozpuszczalność  $\text{CO}_2$  można rozważać jako zjawisko fizyczne, a więc stężenie  $\text{CO}_2$  w danej objętości węglanów można wyrazić przez stałą Henry’ego  $H_{\text{CO}_2}$ .

- Rozpuszczalność  $\text{H}_2\text{O}$  jest uwarunkowana równowagą:



a ilość rozpuszczonej wody wynika z wartości stałej hydrolizy dla tej reakcji, o czym będzie mowa w dalszej części niniejszej pracy.

- Rozpuszczalność  $\text{O}_2$  jest o rząd mniejsza niż rozpuszczalność  $\text{H}_2$  i można tę wielkość określić za pomocą stałej Henry’ego, wyznaczonej doświadczalnie



przez Broers'a (Broers, 1958) i opisaną przez niego zależnością temperaturową:

$$H_{O_2} = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right), \quad (I.20)$$

w której dla eutektycznego roztworu stopionych węglanów  $Li_2CO_3 + Na_2CO_3$  w zakresie temperatur 940 - 1040 K,  $A = 5,37 \cdot 10^4$ ,  $E^* = 61,26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### *1.6.1. Reakcja rozkładu termicznego (dysocjacji termicznej) stopionych węglanów alkalicznych.*

Jedną z najważniejszych równowag, która ustala się w stopionych węglanach alkalicznych jest reakcja dysocjacji termicznej:



Równowaga ta jest jedną z najważniejszych reakcji, którą uwzględnić należy przy ustalaniu składu gazu zasilającego ogniwo. Ciśnienie  $CO_2$  nad węglanami określa przede wszystkim stężenie tlenków alkalicznych w ciekłym elektrolicie (Lumsden 1966; Stern, Weise, 1969; Moneuse, Cassir, Martin, Devynck, 1992). Innymi słowy ciśnienie  $CO_2$  określa rozpuszczalność tlenków w tym układzie, czyli jego kwasowość lub zasadowość. Badania równowag dysocjacji w stopionych węglanach alkalicznych prowadzą do wyznaczenia stałej dysocjacji dla określonych warunków temperatury i ciśnienia oraz w zależności od kationowego składu elektrolitu. Stała dysocjacji  $K_d$  jest dana poniższym wzorem:

$$K_d = \frac{a_{M_2O} P_{CO_2}}{a_{M_2CO_3}}, \quad (I.22)$$

a w przybliżeniu:

$$K_d \cong \frac{X_{M_2O} P_{CO_2}}{X_{M_2CO_3}} \quad (I.23)$$

### *1.6.2. Reakcja hydrolizy stopionych węglanów alkalicznych.*

Drugą ważną równowagą, która ustala się w stopionych węglanach alkalicznych, jest reakcja hydrolizy (I.24). Para wodna jest trudna do usunięcia nawet w ilościach

śladowych, a w WWOP woda występuje jako istotny składnik zarówno w gazie paliwowym, jak i utleniaczowym. Powoduje to, że w stopionych węglanach uwzględnić należy zawsze stężenie jonów wodorowęglanowych, powstających w wyniku ustalania się równowagi hydrolytycznej:



Węglany w równowadze z fazą gazową są więc roztworem "czystych" węglanów, tlenków i wodorotlenków. Termodynamiczną stałą hydrolyzy opisuje zależność:

$$K_b = \frac{a_{MOH}^2 P_{CO_2}}{a_{M_2CO_3} P_{H_2O}} \quad (I.25)$$

a w przybliżeniu:

$$K_b \cong \frac{X_{MOH}^2 P_{CO_2}}{X_{M_2CO_3} P_{H_2O}} \quad (I.26)$$

Reakcją sumującą dysocjację termiczną oraz hydrolyzę jest reakcja:



której stała równowagi  $K_{OH}$  jest:

$$K_{OH} = \frac{a_{M_2O} P_{H_2O}}{a_{MOH}^2} = \frac{K_d}{K_b} \quad (I.28)$$

### 1.6.3. Równowagi kwasowo-zasadowe.

Według protolitycznej teorii kwasów i zasad podanej przez Brönsted'a i Lowry'ego, kwasami są substancje, których cząsteczki lub jony są donorami protonów, a zasadami są substancje będące akceptorami protonów.

Równowagi pomiędzy wodorotlenkami i tlenkami w stopionych węglanach alkalicznych mogą być rozważane jako równowagi kwasowo-zasadowe:



lub



Definicje teorii Brönsted'a i Lowry'ego zaadoptowali do stopionych soli ze złożonymi anionami tlenowymi (azotany, siarczany i węglany) Förland i Lux (Janz, 1967). W myśl tej definicji w stopionych węglanach alkalicznych dysocjację termiczną można uznać za równowagę kwasowo-zasadową. Reakcję tę można zapisać w postaci jonowej następująco:



Wtedy stała dysocjacji  $K_d^*$ :

$$K_d^* = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{O}^{2-}}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (1.32)$$

gdzie  $a_{\text{CO}_2}$  odpowiada aktywności  $\text{CO}_2$  rozpuszczonego w węglanach, określonej przez jego ciśnienie w fazie gazowej i stałą Henry'ego  $H_{\text{CO}_2}$ :

$$H_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_2}} \quad (1.33)$$

Dysocjację termiczną można również zapisać:



i wtedy stała równowagi  $K_d$  równa jest:

$$K_d = \frac{a_{\text{O}^{2-}} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (1.35)$$

W mieszaninie stopionych węglanów ułamek molowy jonów  $\text{O}^{2-}$  jest bardzo mały, a ułamek molowy jonów  $\text{CO}_3^{2-}$  jest bliski jedności. Aktywność jonów  $\text{O}^{2-}$  oraz ciśnienie  $\text{CO}_2$  można wyrazić za pomocą wskaźników zasadowości i kwasowości węglanów:

$$p\text{O}^{2-} = -\log a_{\text{O}^{2-}}; \quad p\text{CO}_2 = -\log P_{\text{CO}_2} \quad (1.36)$$

wtedy

$$pK_d = p\text{CO}_2 + p\text{O}^{2-} \quad (1.37)$$

Reakcję pary wodnej z tlenkami w stopionych węglanach alkalicznych można również rozważyć jako reakcję kwasowo-zasadową:



Dla tej równowagi:

$$K_{\text{OH}} = \frac{a_{\text{O}^{2-}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}^2} \quad (I.39)$$

Stała równowagi  $K_{\text{OH}}$  jest związana ze stałą równowagi  $K_b$  reakcji hydrolizy węglanów zapisanej w postaci jonowej jako:



dla której

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (I.41)$$

oraz, jak już wspomniano

$$K_{\text{OH}} = \frac{K_d}{K_b} \quad (I.42)$$

$K_b$  jest o kilka rzędów wielkości większa od  $K_d$  i dlatego  $K_{\text{OH}}$  jest bardzo małą wielkością. Te stałe, ze względu na ich związki z danymi termodynamicznymi, są wykorzystywane przy wszystkich rozważaniach nad równowagami kwasowo-zasadowymi w stopionych węglanach, jednakże uwzględnienie poprawki na wzajemną mieszalność  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{MOH}$  i  $\text{M}_2\text{CO}_3$  jest bezwzględnym wymogiem poprawności wykonywanych obliczeń.

#### 1.6.4. Reakcje stopionych węglanów z tlenem gazowym.

W elektrolizie węglanowym ustalają się również inne równowagi (Selman, Maru, 1981; Moutiers, Cassir, Piolet, Devynck, 1991; Moutiers, Cassir, Devynck, 1991; Cassir, Moutiers, Devynck, Tremillon, 1992; Moutiers, 1992; Moutiers, Cassir, Devynck, 1992; Tomczyk, 1996), które prowadzą do tworzenia się nadtlenczków ( $\text{O}_2^{2-}$ ) lub supertlenczków ( $\text{O}_2^-$ )



oraz



Reakcje te mają szczególne znaczenie w praktyce WWOP. Katodę takiego ogniwa zasila się gazem o wysokim ciśnieniu cząstkowym tlenu i wówczas stopione węglany, w wyniku ustalania się równowagi, zawierają jony nadtlenkowe i supertlenkowe oraz rozpuszczone cząsteczki tlenu.

## I.7. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ ANDERSENA W ZAKRESIE RÓWNOWAG KWASOWO - ZASADOWYCH W STOPIONYCH WĘGLANACH ALKALICZNYCH

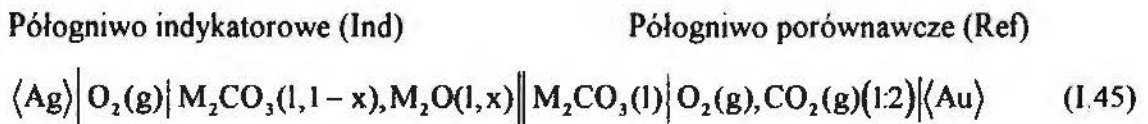
Zagadnieniu równowag kwasowo-zasadowych w stopionych węglanach alkalicznych poświęconych było wiele prac, w których wielokrotnie metodę badawczą stanowiły pomiary SEM odpowiednich gazowych ogniw stężeniowych. Od czasu wykonania i udostępnienia rozprawy doktorskiej Andersena (Andersen, 1975), jego dane, dotyczące stałej równowagi dysocjacji termicznej stopionych  $Li_2CO_3$  i  $Na_2CO_3$ , eutektycznych układów podwójnych  $(Li + Na)_2CO_3$ ,  $(Li + K)_2CO_3$  i  $(Na + K)_2CO_3$  oraz układu potrójnego  $(Li + Na + K)_2CO_3$ , weszły jako podstawowe dane źródłowe do całej literatury obejmującej kompleks badań stopionych węglanów, wykonanych przede wszystkim w związku z rozwojem WWOP. Prawdopodobnie stało się tak za pośrednictwem cytowanej już tutaj obszernej pracy przeglądowej Selmana i Maru (Selman, Maru, 1981), dzisiaj już zresztą w znacznym stopniu zdeaktualizowanej, którzy bardzo wyczerpująco przedstawili całość wyników tych badań i ogólny zarys wiedzy fizykochemicznej i elektrochemicznej o tej grupie cieczy jonowych. Autorzy ci przedstawili za Andersenem zależności temperaturowe stałych dysocjacji termicznej i hydrolizy stopionych węglanów w postaci tabel, informując, że zostały one wyznaczone metodą pomiaru SEM ogniw stężeniowych. Podkreślić należy, że Andersen wyników swych pomiarów nie opublikował w żadnym czasopiśmie, a bezpośrednio znaleźć je można jedynie w tekście jego rozprawy doktorskiej i w postaci krótkiego komunikatu z fazy wstępnej badań, przedstawionego na konferencji naukowej (Andersen, 1969). Obydwa te źródła nie są więc powszechnie dostępne i wszyscy zainteresowani chętnie

zapewne korzystają z tabel XVIII i XIX przedstawionych na stronach 228 i 230 ogólnie znanego opracowania monograficznego Selmana i Maru.

Praca doktorska Andersena nosi tytuł „Termodynamiczne własności stopionych węglanów alkalicznych” i zgodnie z nim poświęcona jest analizie funkcji mieszania w takich układach węglanów, jak wcześniej wymieniono. Zagadnienie rozkładu termicznego węglanów oraz rozpuszczalności tlenków i wodorotlenków w węglanach stanowi jedną z dwóch części tej pracy, która zawiera element oryginalnych badań doświadczalnych. Z pewnością nie jest to jednak najbardziej cenna część pracy Andersena.

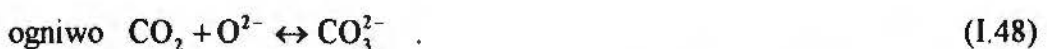
Rozprawa doktorska Andersena zawiera bardzo obszernie i wyczerpująco zestawione dane termodynamiczne (standardowe swobodne entalpie i entropie) dla badanych soli i układów oraz omawia całość publikowanych wcześniej prac innych autorów, którzy w swych badaniach używali gazowych ogniów stężeniowych z elektrolitem ze stopionych węglanów.

Autor przedstawia równania opisujące związki pomiędzy SEM odpowiedniego stężeniowego ogniwa, stałą równowagi dysocjacji wyliczoną ze standardowych funkcji termodynamicznych, a pozorną (*apparent*) stałą tej równowagi, którą wiąże z nadmiarowym potencjałem chemicznym tlenków rozpuszczonych w stopionych węglanach. Ogniwo Andersena opisane jest schematem:



M - oznacza metal alkaliczny (Li, Na, K lub ich mieszaninę). W niniejszym rozdziale zastosowano taką nomenklaturę, jaką użył Andersen.

Reakcje zachodzące w tym ogniwie przebiegają następująco:



Mierzona siła elektromotoryczna SEM dla tego układu opisana jest wyprowadzoną zależnością:

$$\text{SEM} = E_{\text{Ref}} - E_{\text{Ind}} + \Delta\Psi \quad , \quad (\text{I.49})$$

$$\text{SEM} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)_{\text{Ref}} - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \right)_{\text{Ind}} + \Delta\Psi \quad , \quad (\text{I.50})$$

gdzie:  $E_{\text{Ref}}$  - potencjał elektrody odniesienia,  $E_{\text{Ind}}$  - potencjał elektrody wskaźnikowej,  $\Delta\Psi$  - potencjał dyfuzyjny.

Autor stwierdza, że potencjał dyfuzyjny  $\Delta\Psi$  jest zaniedbywalnie mały.

Stała dysocjacji termicznej  $K_d$ , określona przez zależność (I.35), odnosi się do dysocjacji węglanów w całym ogniwie, ale przy obliczeniach bierze się pod uwagę przestrzeń anodową (półogniwo indykatorowe). W związku z tym Andersen przyjął następujące założenia:

$$\left( X_{\text{CO}_3^{2-}} \right)_{\text{Ref}} = 1; \quad \left( P_{\text{O}_2} \right)_{\text{Ind}} = 1 \text{ atm}; \quad \Delta\Psi = 0.$$

Z równania  $\Delta G_r^0(T) = -RT \ln K_d$  oraz wyznaczając analitycznie ułamek molowy jonów  $\text{O}^{2-}$ , Andersen otrzymał końcowy wzór, z którego wyznaczył stałą dysocjacji  $K_d$  stopionych węglanów:

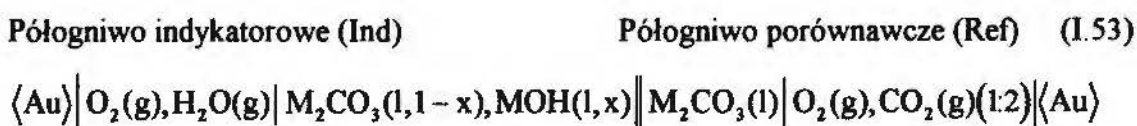
$$2F(\text{SEM}) - RT \ln [(P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{CO}_2}]_{\text{Ref}} - RT \ln (X_{\text{O}^{2-}})_{\text{Ind}} = \Delta G_d \quad , \quad (\text{I.51})$$

przy czym

$$\ln K_d = - \frac{\Delta G_d}{RT} \quad , \quad (\text{I.52})$$

gdzie:  $\Delta G_d$  - swobodna entalpia reakcji dysocjacji wyznaczona doświadczalnie przez pomiar SEM,  $K_d$  - stała dysocjacji obliczona na podstawie  $\Delta G_d$ .

Dla wyznaczenia stałej hydrolizy Andersen zastosował ogniwo zbudowane według podanego poniżej schematu:



Stałą równowagi reakcji hydrolizy autor obliczał z zależności:

$$K_h = \frac{X_{OH}^2 P_{CO_2}}{X_{CO_2} P_{H_2O}} = \left[ \frac{X_{OH}^2}{1 - X_{OH}} \right] \left[ \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2O}} \right] \quad (I.54)$$

Ułamek molowy jonów wodorotlenowych,  $X_{OH^-}$ , Andersen oznaczył przy użyciu metody analitycznej, natomiast  $P_{CO_2}$  i  $P_{H_2O}$  odpowiadały znanym wartościom ciśnień gazów  $CO_2$  i pary wodnej, jakimi zasilana była elektroda indykatorowa. Dla różnych temperatur i przy zachowaniu stałości  $P_{CO_2} / P_{H_2O}$ , Andersen wyznaczał  $X_{OH^-}$ , a następnie wyliczał stałą hydrolizy  $K_h$ .

Zarówno w pomiarach stałej dysocjacji jak i stałej hydrolizy, stabilizacja mierzonego potencjału trwała kilka godzin i w tym czasie wahania mierzonego potencjału nie przekraczały  $\pm 2mV$ . W ten sposób Andersen wyznaczył  $K_d$  i  $K_h$  dla różnych układów węglanów i dla określonego zakresu temperatur, podając ich temperaturowe zależności w postaci równania:

$$\log K(T) = \left( -\frac{A}{T} \right) \cdot 10^3 + B \quad , \quad (I.55)$$

gdzie: A, B - stałe liczbowe wyznaczone dla danego układu soli.

Wyniki Andersena przedstawiają tabele I.3 i I.4.

Swobodne entalpie odpowiednich procesów, wyliczone z wyników pomiarów tego autora, różnią się znacznie od wyliczonych na podstawie danych z tablic JANAF (Chase, Curnutt i inni, 1974). Dla zilustrowania omawianych różnic podano przykładowo na rysunku I.3 wykres zależności:

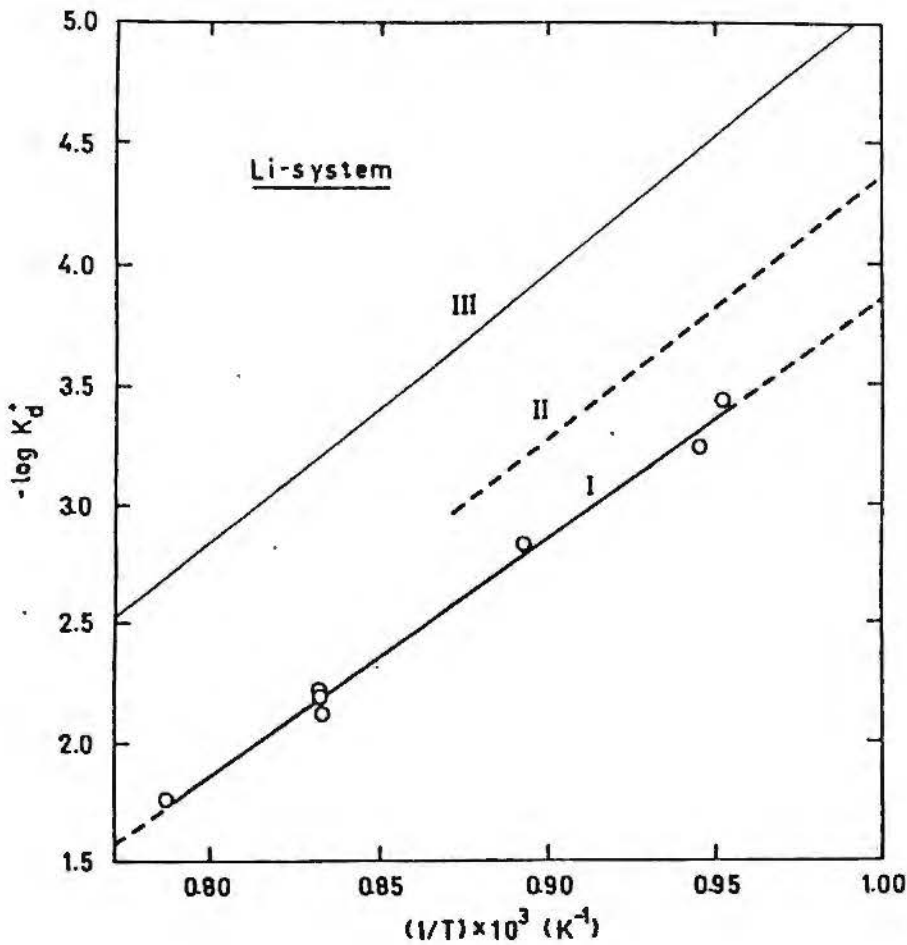
$$-\log K_d = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (I.56)$$

dla reakcji:



pochodzący z cytowanej pracy Andersena.





Rys I.3. Podane przez Andersena (Andersen, 1975) porównanie wartości  $\log K_d$  w zależności od  $1/T$  dla dysocjacji  $\text{Li}_2\text{CO}_{3(l)} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2g}$  w stanie równowagi, wyznaczonych różnymi metodami.

I - metoda analityczna (bezpośrednie obliczenie  $K_d$  z analitycznego oznaczenia stężenia jonów  $\text{O}^{2-}$ ;  
 II - pomiary SEM; III - obliczenia na podstawie tablic „JANAF”.

Dobór elektrody Ag jako „indykatorowej” (to znaczy tej, której powierzchnia nasycana jest zmiennym składem gazów) w stopionych węglanach wydaje się dyskusyjny w świetle całości doświadczeń zebranych w literaturze zreferowanej przez autora. Srebro w atmosferze utleniającej nie może być uważane za metal „szlachetny” w stosunku do stopionych węglanów. Toteż zadziwiające są wielkości SEM ogniwa, które podaje autor: wielkości około 0,6 V nie wydają się prawdopodobne. Autor nigdzie zresztą nie podaje ich rzeczywistych wyznaczonych wartości, ale jedynie wykresy ich zależności

Tabela I.3. Termodynamiczne dane dla reakcji dysocjacji  $M_2CO_{3(l)} \leftrightarrow M_2O_{(l)} + CO_{2g}$   
obliczone przez Andersena (Andersen, 1975) z wyników pomiarów  
SEM ogniwi stężeniowych.

Układ węglanów	$\Delta G_d$ [kJ] <sup>a</sup>					$\Delta H_d$ [kJ]	$\Delta S_d$ [J/K]	$\log K_d(T)$
	800K	900K	1000K	1100K	1200K			
Li <sup>b</sup>	(97,1)	(85,4)	73,6	61,9	50,2	190,8	117,2	$-9,97 \times 10^3/T + 6,12$
Na	(191,6)	(178,2)	(164,8)	(151,5)	138,1	298,7	133,9	$-15,60 \times 10^3/T + 6,99$
K <sup>c</sup>	(228,0)	(213,8)	(199,6)	(185,4)	171,1	341,8	142,3	$-17,85 \times 10^3/T + 7,44$
LiNa	138,1	125,5	113,0	100,4	87,9	239,3	126,4	$-12,50 \times 10^3/T + 6,60$
LiK	160,7	147,7	134,7	121,8	108,8	264,4	129,7	$-13,81 \times 10^3/T + 6,77$
NaK	(209,2)	(195,4)	181,2	167,4	153,1	321,3	140,2	$-16,78 \times 10^3/T + 7,32$
LiNaK	155,6	142,7	129,7	116,7	103,8	259,0	129,3	$-13,53 \times 10^3/T + 6,75$

Tabela I.4. Termodynamiczne dane dla hydrolizy  $M_2CO_{3(l)} + H_2O_g \leftrightarrow 2MOH_{(l)} + CO_{2g}$   
obliczone przez Andersena (Andersen, 1975) z wyników pomiarów SEM  
ogniwi stężeniowych.

Układ węglanów	$\Delta G_h$ [kJ] <sup>a</sup>				$\Delta H_h$ [kJ]	$\Delta S_h$ [J/K]	$\log K_h$
	900K	1000K	1100K	1200K			
Li	(51,9)	47,9	44,0	40,1	87,3	39,4	$-4,561 \times 10^3/T + 2,056$
Na	(83,9)	(79,6)	(75,4)	71,1	122,0	43,0	$-6,392 \times 10^3/T + 2,233$
K	---	(84,2)	(78,3)	72,3	144,0	59,0	$-7,500 \times 10^3/T + 3,100$
LiNa <sup>c</sup>	----	62,0	58,0	54,1	102,0	40,0	$-5,310 \times 10^3/T + 2,070$
LiK <sup>c</sup>	----	62,3	57,4	52,5	112,0	49,0	$-5,830 \times 10^3/T + 2,570$
NaK	(85,3)	(80,1)	74,9	69,7	132,0	52,0	$-6,897 \times 10^3/T + 2,714$
LiNaK	69,4	64,9	60,5	56,1	109,0	44,4	$-5,708 \times 10^3/T + 2,316$

Objaśnienia do tabel I.3 i I.4: Li - 100%mol.  $Li_2CO_3$ , Na - 100%mol.  $Na_2CO_3$ , K - 100%mol.  $K_2CO_3$ , LiNa - 53%mol.  $Li_2CO_3$  + 47%mol.  $Na_2CO_3$ , LiK - 50%mol.  $Li_2CO_3$  + 50%mol.  $K_2CO_3$ , NaK - 56%mol.  $Na_2CO_3$  + 44%mol.  $K_2CO_3$ , LiNaK - 43,5%mol.  $Li_2CO_3$  + 31,5%mol.  $Na_2CO_3$  + 25,0%mol.  $K_2CO_3$ .

a - nawiasy oznaczają dane dla temperatur poniżej punktu topnienia węglanów, b - wyznaczenie poprzez metodę analityczną; wszystkie inne dane - poprzez technikę pomiaru SEM, c - dane nie wyznaczone eksperymentalnie, ale obliczone przy użyciu danych dla innych układów,

temperaturowych, bez przedstawienia punktów pomiarowych, z których wyznaczony został przebieg tych liniowych zależności.

Bardziej szczegółowo przedstawia autor wyniki analitycznych oznaczeń stężenia tlenku rozpuszczonego w węglanie, szczególnie wiarygodne dla układu  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$ , gdzie stężenie tych tlenków może być stosunkowo wysokie. Autor wyznacza je, rozpuszczając próbkę zamrożonego roztworu w wodzie, usuwając węglany przez wytrącenie jako węglan baru i przez acydymetryczne oznaczenie wodorotlenku metalu alkalicznego w pozostałym roztworze. Ta metoda analityczna musi zawodzić jednak, gdy stężenia tlenku w węglanach są bardzo niskie, jak to ma miejsce w układzie  $\text{M}_2\text{O} + \text{M}_2\text{CO}_3$  przy ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  bliskim jedności. Wyniki Andersena otrzymane metodą analityczną można jednak w sposób klarowny wykorzystać do określenia równowagi kwasowo-zasadowej w stopionym węglanie, czego niestety nie można powiedzieć o jego oznaczeniach SEM ogni w stężeniowych, do których brak w jego pracy szczegółowych danych i których doświadczalny sposób pomiaru rodzi zasadnicze wątpliwości.

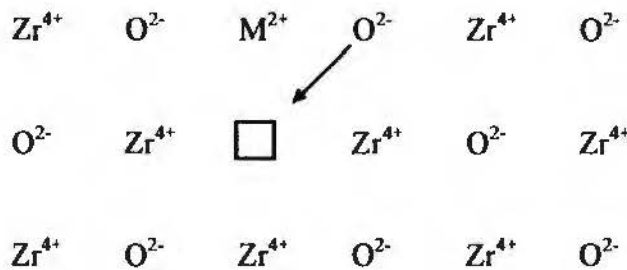
Nie jest również całkowicie jasny formalizm podstawowych związków termodynamicznych, na podstawie których, posługując się wartościami SEM ogni, Andersen dochodzi do wartości stałych równowag  $K_a$  i  $K_b$ , które później zostały tak powszechnie wykorzystane przez autorów prac z zakresu równowag i kinetyki procesów elektrodowych w stopionych węglanach, a także do inżynierskich modeli matematycznych dla potrzeb rozwoju WWOP.

## I.8. FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY ZJAWISK PRZEWODZENIA JONOWEGO W CIAŁACH STAŁYCH

Ze względu na zastosowanie we własnych pomiarach elektrolitów stałych, omówiono tutaj w najdalej idącym skrócie mechanizm ich przewodzenia jonowego.

Jednym z zastosowanych elektrolitów stałych jest  $\text{ZrO}_2$  dotowany tlenkiem itru (85%  $\text{ZrO}_2$  i 15%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Czysty  $\text{ZrO}_2$  praktycznie nie przewodzi prądu elektrycznego, a zdolność przewodzenia jonowego związek ten uzyskuje dzięki zmianom w swojej strukturze sieciowej, spowodowanej przez domieszkowanie go innymi tlenkami.

Mechanizm przewodnictwa elektrolitów stałych został scharakteryzowany przez Wagnera (Liebhafsky, Cairns, 1968). Zauważył on, że jon tlenowy jest dużo większy niż jon itru, czy cyrkonu (promienie atomowe:  $1,32 \text{ \AA}$  dla  $\text{O}^{2-}$ ;  $1,06 \text{ \AA}$  dla  $\text{Y}^{3+}$ ;  $0,87 \text{ \AA}$  dla  $\text{Zr}^{4+}$ ). Domieszkowanie tlenku cyrkonu, czyli zastąpienie niektórych jonów  $\text{Zr}^{4+}$  jonami innego metalu  $\text{M}^{2+}$  (lub  $\text{M}^{3+}$ , na przykład  $\text{Y}^{3+}$ ) powoduje, że w sieci anionowej  $\text{ZrO}_2$  następuje naruszenie równowagi elektrycznej, która z kolei jest równoważona za pomocą wakansji. Występowanie tych pustych miejsc powoduje, że jon  $\text{O}^{2-}$  uzyskuje ruchliwość i może przemieszczać się w ramach swojej podsięci. Rysunek I.4 schematycznie przedstawia ten mechanizm.

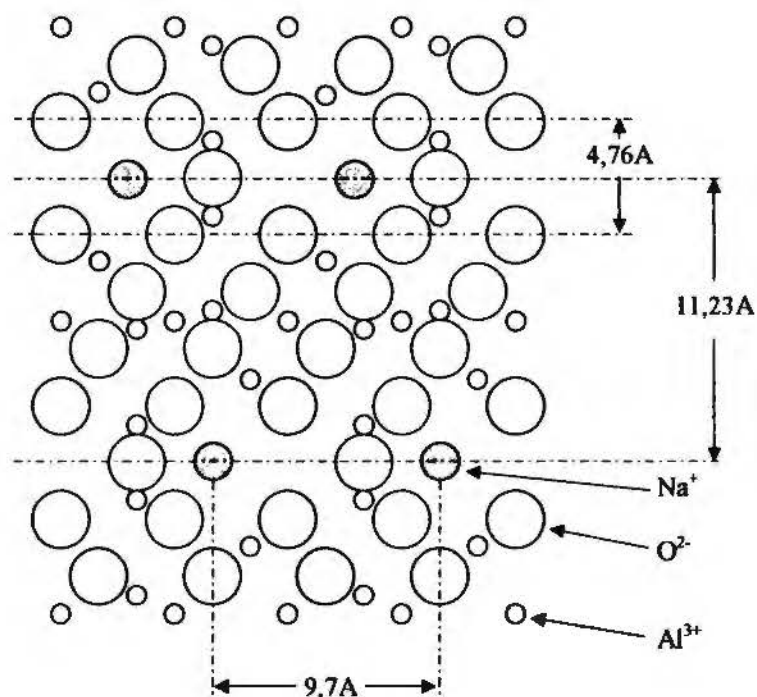


Rys. I.4. Uproszczony schemat ilustrujący przewodzenie za pomocą wakansji □ w sieci anionowej kryształu  $\text{ZrO}_2$  domieszkowanego jonami  $\text{M}^{2+}$  (Liebhafsky, Cairns, 1968).

Zaburzenie równowagi ładunków jonowych powstaje przez zastąpienie kationu  $\text{Zr}^{4+}$  kationem o mniejszej wartościowości  $\text{M}^{2+}$ . Dzięki występowaniu wakansji jon tlenkowy (jak pokazuje strzałka) przemieszcza się w jej kierunku, pozostawiając po sobie nowe, puste miejsce. Duża ruchliwość jonu tlenkowego w takim układzie jest przyczyną wysokiego przewodnictwa elektrycznego takich elektrolitów stałych.

Jonowe przewodniki stałe, których przewodnictwo jest bardzo bliskie przewodnictwu cieczy jonowych, nazywa się niekiedy *stałymi przewodnikami superjonowymi*.

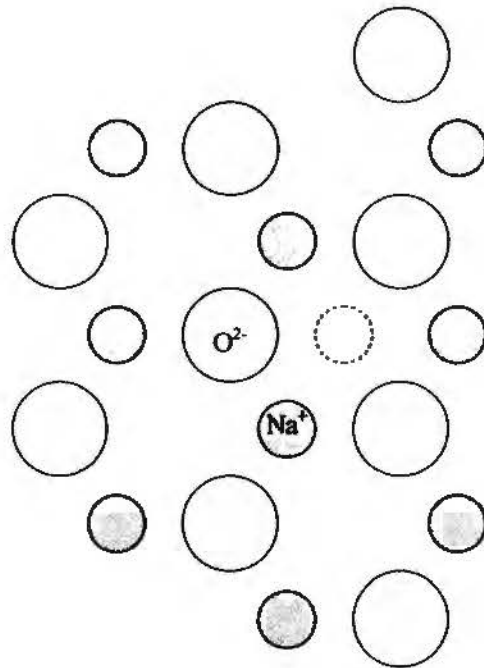
Przykładem przewodnika superjonowego przewodzącego za pośrednictwem kationów jest  $\beta$  i  $\beta''$ -aluminian sodu ( $\beta$ -aluminian sodu:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta''$ -aluminian sodu:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ), jako odmiana aluminianu sodu, w którym liczba przenoszenia jonów  $\text{Na}^+$  jest równa 1. Na rysunku I.5 pokazano schematycznie jak wygląda struktura  $\beta$ -aluminianu sodowego.



Rys. I.5. Struktura krystaliczna  $\beta$ -aluminianu sodowego z zaznaczeniem odległości pomiędzy jonami (Yung-Fang, Kummer, 1967).

W heksagonalnej sieci krystalicznej  $\beta$ -aluminianu sodowego, jony sodowe są rozmieszczone w płaszczyznach odległych od siebie co  $11,23 \text{ \AA}$ , natomiast jony tlenowe występują w płaszczyznach tej sieci położonych powyżej i poniżej jonów sodowych. Płaszczyzny zawierające jony tlenowe są połączone ze sobą nie tylko przez jony  $\text{Na}^+$ , ale również za pośrednictwem wiązania  $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$ , które w strukturze  $\beta$ -aluminianu sodowego występuje dla każdego jonu sodowego. Jony  $\text{Na}^+$  mogą być zastępowane również innymi kationami w takiej sieci krystalicznej.

Przewodzenie jonowe  $\beta$ -aluminianu sodowego przedstawia schematycznie rysunek I.6 proponowany 30 lat temu przez Beavers'a i Ross'a (Yung-Fang, Kummer, 1967). Kationy sodowe mają na tyle dużo miejsca, że mogą się swobodnie poruszać, gdyż upakowanie jonów w tej strukturze jest bardzo luźne. Jony  $\text{Na}^+$  mogą zajmować pozycje międzywęzłowe i wówczas jony tlenowe natychmiast zajmują miejsca poniżej i powyżej kationu. Możliwość obsadzania pozycji międzywęzłowych przez kationy sodowe wynika z ich niewielkich rozmiarów i jest przyczyną bardzo dobrego przewodnictwa jonowego.



Rys. I.6. Uporządkowanie atomów w płaszczyźnie symetrii  $\beta$  - aluminianu sodowego (Yung-Fang, Kummer, 1967).

## II. Cel i zakres pracy. Wybór metody badawczej.

W rozdziale I tej pracy starano się wykazać, jak istotne znaczenie w chemii stopionych węglanów alkalicznych mają równowagi kwasowo-zasadowe i jak ważna jest znajomość parametrów odpowiednich równowag przy praktycznym stosowaniu tych cieczy, przede wszystkim jako elektrolitów w WWOP. Z przedstawionego przeglądu wynika następująca ocena obecnego stanu wiedzy w tym zakresie.

Parametrem powszechnie używanym dla określenia stężenia tlenków metalu alkalicznego  $M_2O$  w stopionym węglanie  $M_2CO_3$  w równowadze z  $CO_2$  przy danym ciśnieniu cząstkowym tego gazu, jest stała równowagi dysocjacji termicznej węglanu. W zakresie temperatur do  $800^\circ C$  równowagowe „rozkładowe” ciśnienie tego gazu jest zbyt niskie, ażeby wyznaczone ono być mogło drogą bezpośrednich pomiarów. Wynika to z wartości stałych równowagi  $K_d$  dla poszczególnych układów węglanów, których wartości wyliczone z danych dla funkcji termodynamicznych, podane zostały w tabeli (III.1). Z tych niskich wartości wynika również bardzo niska rozpuszczalność tlenków metali alkalicznych w układach podwójnych stopionych węglanów.

Omówione w poprzednim rozdziale doświadczalne dane Andersena (Andersen, 1975) stanowią jedyne, powszechnie cytowane i używane źródło danych o tak zwanych „rzeczywistych” stałych równowagi  $K_d$ , wyznaczonych, jak podaje autor, na podstawie pomiarów SEM ogniw stężeniowych i oznaczeń analitycznych stężenia tlenków rozpuszczonych w węglanach. Nasze zastrzeżenia i wątpliwości co do wyników tej pracy zostały już wspomniane. Brak w pracy Andersena szczegółowych wartości wyznaczonych SEM ogniw stężeniowych, a powoływanie się na wyniki analityczne oznaczenia tlenków w zakresie stężeń tak niskich, jak wynikające z wartości stałych równowagi  $K_d$ , zarówno obliczonych z danych termodynamicznych, jak z tak zwanych rzeczywistych, wyznaczonych przez Andersena, jest niewiarygodne.

Ostatnie dwadzieścia lat, które upłynęły od czasu ogłoszenia przez Andersena jego rozprawy doktorskiej, nie wniosły do znajomości parametrów równowag kwasowo-zasadowych w węglanach alkalicznych, nowych istotnych danych mimo praktycznych potrzeb, wynikających z daleko idącego stopnia zaawansowania technologii WWOP. Wynika z tego celowość przeprowadzenia określonych badań w tym zakresie.

W niniejszej pracy postanowiono powrócić do tej problematyki. Uznano, że nie jest możliwe analityczne oznaczenie równowagowego stężenia tlenków rozpuszczonych w stopionych układach węglanów, w zakresie temperatur i składów elektrolitów stosowanych w WWOP. Oznacza to, że nie ma obecnie możliwości doświadczalnego wyznaczenia „rzeczywistych” stałych równowagi  $K_a$  w elektrolitach WWOP. Uznano natomiast, że z pomiarów SEM gazowych ogniów stężeniowych wyznaczyć można nadmiarowe potencjały chemiczne dla składników równowagi kwasowo-zasadowej.

Gazowe ogniwa stężeniowe należy zrealizować w sposób istotnie różny od zastosowanego przez Andersena. Równowagi chemiczne w wysokotemperaturowych układach z udziałem jonów tlenkowych wyznaczone bywają obecnie przy zastosowaniu elektrolitów stałych, przede wszystkim na osnowie  $ZrO_2$ . W międzynarodowym środowisku zaangażowanym w badanie stopionych elektrolitów węglanowych powstała opinia o trudnościach w zastosowaniu  $ZrO_2$  do tych układów. Opinia ta nie jest oparta na systematycznych badaniach. Do zadań postawionych w niniejszej pracy należy więc zbadanie odwracalności półogniw tlenkowych z elektrolitami stałymi w ogniwie z elektrolitem ze stopionych węglanów.

W przeciwieństwie do pracy Andersena, która objęła szeroki zakres pojedynczych węglanów oraz podwójne i potrójne układy, co z pewnością odbiło się na pobieżnym charakterze pomiarów SEM ogniów, w tej pracy postanowiono skoncentrować się tylko na jednym układzie, ale w sposób taki, ażeby statystyka wyników pomiarowych pozwalała na uzasadnione wykorzystanie ich do termodynamicznej interpretacji i żeby wypracowana staranna metodyka pomiarów mogła zostać zalecona i następnie zastosowana w przypadku pozostałych układów węglanowych. Jak dowiodły doświadczenia już uzyskane w tutejszym zespole, pomiary takie przeprowadzone być muszą w toku wielotygodniowych cykli doświadczalnych, co prawdopodobnie jest jedną z przyczyn luk w tym zakresie. Ważnym wynikiem tej pracy będzie rozstrzygnięcie, czy półogniwa tlenkowe z zastosowaniem elektrolitu stałego na osnowie  $ZrO_2$  lub  $\beta''$ -aluminianu sodu, mogą być poprawnie stosowane w środowisku stopionych węglanów.

Jako elektrolit w badanych ogniwach stężeniowych zostaje zastosowany układ podwójny  $Li_2CO_3 + Na_2CO_3$  o składzie eutektycznym. Układ ten jest obecnie przedmiotem szczególnego zainteresowania ze strony realizatorów WWOP.



### III. Schematy ogniw galwanicznych i formalizm ich siły elektromotorycznej określonej równowagami kwasowo-zasadowymi w stopionym układzie podwójnym węglanów ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ )

#### III.1. POTENCJAŁY ELEKTROD „WĘGLANOWEJ” I „TLENKOWEJ”, A STAŁE RÓWNOWAGI DYSOCJACJI TERMICZNEJ I HYDROLIZY STOPIONYCH WĘGLANÓW

##### III.1.1. Definicje elektrod „węglanowej” i „tlenkowej” oraz podstawowe zależności.

Od pierwszych lat elektrochemicznych i termodynamicznych badań układów stopionych węglanów alkalicznych, które w związku z rodzącą się koncepcją WWOP pierwszy rozpoczął Broers pod koniec lat pięćdziesiątych tego wieku (Broers, 1958), zdefiniowane zostało półogniwo z elektrolitem węglanowym, którego potencjał standardowy uznany został powszechnie za potencjał odniesienia (zerowy) dla szeregu potencjałowego reakcji elektrochemicznych w tym środowisku (Borucka, 1968; Jewulski, Suski, 1985; Suski, 1991), niezależnie od tego, którego alkalicznego metalu to dotyczy. Potencjał elektrody w tym półogniwie określony jest równowagą elektrodową



i wyraża się równaniem Nernsta w postaci

$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}} = E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}}^\circ (a_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{O}_2(l)})^{0,5} a_{\text{CO}_2(l)}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (\text{III.2})$$

Elektrodę, na której zachodzi reakcja (III.1), a której potencjał określony jest wzorem (III.2), nazywać będziemy dalej elektrodą węglanową.

Niech aktywności gazów rozpuszczonych w stopionym elektrolicie zostaną zastąpione, z dobrym przybliżeniem, wartościami ich ciśnień cząstkowych w atmosferze

nad elektrolitem pod ciśnieniem normalnym. Jeśli dla stopionego elektrolitu węglanowego założymy taki stan podstawowy, że aktywność jonu węglanowego będzie równa 1, to równanie (III.2) przyjmuje postać

$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}} = E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}}^{\circ} (P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \left[ (P_{\text{O}_2})^{0,5} P_{\text{CO}_2} \right] \quad (\text{III.3})$$

Definiując tę elektrodę jako elektrodę odniesienia dla szeregu potencjałowego we wszystkich układach stopionych węglanów (standardowa elektroda węglanowa), określa się jej potencjał standardowy w każdej temperaturze jako

$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}}^{\circ} (P_i) = -\frac{RT}{2F} \ln \left[ (0,33)^{0,5} (0,67) \right] = 4,11 \cdot 10^{-5} T / V \quad (\text{III.4})$$

Potencjał standardowy elektrody węglanowej, wyrażony jako funkcja aktywności  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$  rozpuszczonych w stopionych węglanach, wyrazić więc można wzorem

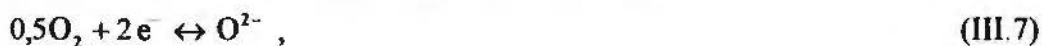
$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}}^{\circ} (a_i) = E_{\text{O}_2, \text{CO}_2 / \text{CO}_3^{2-}}^{\circ} (P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(0,33)^{0,5} 0,67}{(a_{\text{O}_2(l)}^{\circ})^{0,5} a_{\text{CO}_2(l)}^{\circ}} \quad (\text{III.5})$$

gdzie  $a_i^{\circ}$  - aktywności obydwóch gazów rozpuszczonych w stopionym elektrolicie, w równowadze z ich standardowymi ciśnieniami cząstkowymi w atmosferze nad roztworem.

Sumując elektrochemiczną równowagę (III.1) z równowagą rozkładu termicznego węglanów



otrzymujemy równowagę elektrochemicznej jonizacji tlenu



według której potencjał tej samej elektrody węglanowej wyrażać się będzie, jako potencjał elektrody „tlenkowej”,

$$E_{\text{O}_2 / \text{O}^{2-}} = E_{\text{O}_2 / \text{O}^{2-}}^{\circ} (a_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{O}_2(l)})^{0,5}}{a_{\text{O}^{2-}(l)}} \quad (\text{III.8})$$

oraz

$$E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}} = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5}}{a_{\text{O}^{2-}}(\text{l})}, \quad (\text{III.9})$$

przy czym, podobnie jak dla elektrody węglanowej, zachodzi związek

$$E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ}(a_i) = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}^{\circ}}{a_{\text{O}_2(\text{l})}^{\circ}} \right)^{0.5}, \quad (\text{III.10})$$

gdzie  $a_{\text{O}_2(\text{l})}^{\circ}$  jest aktywnością tlenu w roztworze w równowadze z atmosferą czystego tlenu.

Związki te nie są wystarczająco ściśle i nie mogą być użyte do interpretacji potencjałów półogniw węglanowych i tlenkowych wyznaczanych doświadczalnie. Bez zdefiniowania stanów podstawowych dla składników stopionego elektrolitu, występujące w nich aktywności nie mają określonego znaczenia.

Aktywność tlenu metalu alkalicznego rozpuszczonego w stopionym węglanie alkalicznym tego metalu, w obecności fazy stałej tlenku, a więc w roztworze nasyconym, może być wyrażona przez równe sobie potencjały chemiczne tlenku w obydwóch fazach: ciekłej i stałej

$$\mu_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{s}} = \mu_{\text{M}_2\text{O}(\text{s})} \quad , \quad (\text{III.11})$$

gdzie górny indeks „s” oznacza roztwór nasycony. Te potencjały chemiczne są oczywiście funkcjami aktywności tlenu metalu alkalicznego, odpowiednio w każdej z tych dwóch faz, w danej temperaturze. Dla tlenku w fazie stałej jest więc

$$\mu_{\text{M}_2\text{O}(\text{s})} = \mu_{\text{M}_2\text{O}(\text{s})}^{\circ} + RT \ln a_{\text{M}_2\text{O}(\text{s})}^{\text{x}} \quad , \quad (\text{III.12})$$

gdzie  $a_{\text{M}_2\text{O}(\text{s})}^{\text{x}}$  jest aktywnością tlenku wyrażoną ułamkiem molowym.

Potencjał chemiczny tlenku w roztworze wyrazić możemy przez aktywność odniesioną do wybranego stanu podstawowego. Za stan taki niech będzie przyjęty roztwór nasycony tlenku w stopionym węglanie. Potencjał chemiczny tlenku w takim roztworze zdefiniować możemy w dowolnych jednostkach stężenia, odnosząc je do tego stanu podstawowego. Niech będą zdefiniowane tutaj dwa z wielu możliwych sposobów wyrażania aktywności w roztworze. Niech jednym będzie aktywność wyrażona w

ułamek molowy tlenku w stopionym dwuskładnikowym elektrolicie, a drugim, na przykład, aktywność wyrażona liczbą moli tlenku na 1 mol stopionego węglanu. Funkcję zdefiniowaną w sposób pierwszy oznaczmy górnym indeksem „X”, zaś w sposób drugi - górnym indeksem „C”. Potencjał chemiczny tlenku w jego stopionym roztworze w węglanie wyrazić możemy więc na dwa sposoby:

$$\mu_{M_2O(l)} = \mu_{M_2O(l)}^{o,X} + RT \ln a_{M_2O(l)}^X \quad (III.13)$$

lub

$$\mu_{M_2O(l)} = \mu_{M_2O(l)}^{o,C} + RT \ln a_{M_2O(l)}^C \quad , \quad (III.14)$$

gdzie  $\mu_{M_2O(l)}^{o,X}$  i  $\mu_{M_2O(l)}^{o,C}$  są, odpowiednio, chemicznymi potencjałami standardowymi tlenku w fazie ciekłej, zdefiniowane w stosunku do dwóch odmiennie przyjętych stanów podstawowych, zaś  $a_{M_2O(l)}^X$  i  $a_{M_2O(l)}^C$  oznaczają aktywności tlenku w roztworze, wyrażone, odpowiednio przez ułamek molowy tlenku lub stężenie w molach na mol węglanu. Z przyjęcia dla obydwóch aktywności tego samego stanu podstawowego, czyli nasyconego roztworu tlenku w węglanie, wynika odpowiednio,

$$a_{M_2O(l)}^{s,X} = X_{M_2O(l)}^s; \quad \gamma_{M_2O(l)}^{s,X} = 1 \quad (III.15)$$

i

$$a_{M_2O(l)}^{s,C} = C_{M_2O(l)}^s; \quad \gamma_{M_2O(l)}^{s,C} = 1 \quad , \quad (III.16)$$

gdzie funkcje  $\gamma_{M_2O(l)}^{s,X}$  i  $\gamma_{M_2O(l)}^{s,C}$  ogólnie oznaczają współczynniki aktywności, odpowiednio dla tych dwóch definicji roztworu; indeks górny „s” oznacza stan podstawowy. Dla chemicznych potencjałów standardowych, odpowiednich do dwóch stanów podstawowych, wynika równość

$$\mu_{M_2O(l)}^{o,X} = \mu_{M_2O(l)}^{o,C} + RT \ln \frac{C_{M_2O(l)}^s}{X_{M_2O(l)}^s} \quad , \quad (III.17)$$

z której zważywszy równość potencjału chemicznego, opisanego na dwa sposoby (III.13) i (III.14), otrzymujemy wzajemny związek pomiędzy obydwoma funkcjami aktywności

$$a_{M_2O(l)}^X = a_{M_2O(l)}^C \frac{X_{M_2O(l)}^*}{C_{M_2O(l)}^*} \quad (III.18)$$

Dla fazy stałej czystego tlenku metalu alkalicznego, która pozostaje w równowadze z jego roztworem w węglanie, możemy również przyjąć obydwie definicje stanu podstawowego, czyli wyrazić aktywność, alternatywnie, w ułamku molowym stałego tlenku w fazie stałej lub w liczbie moli tego tlenku na 1 jego mol. Te dwie definicje są oczywiście całkowicie równoważne, spełniając równość

$$\mu_{M_2O(s)}^{o,X} = \mu_{M_2O(s)}^{o,C} \quad (III.19)$$

Dla aktywności czystego tlenku w fazie stałej mamy

$$a_{M_2O(s)}^X = X_{M_2O(s)} = 1; \quad \gamma_{M_2O(s)}^{o,X} = \gamma_{M_2O(s)}^{o,C} = 1 \quad (III.20)$$

Z równości potencjału chemicznego w obydwu fazach wyniknie dalej

$$\mu_{M_2O(s)}^{o,X} = \mu_{M_2O(l)}^{o,X} + RT \ln X_{M_2O(l)}^* \quad (III.21)$$

oraz

$$\mu_{M_2O(s)}^{o,C} = \mu_{M_2O(l)}^{o,C} + RT \ln C_{M_2O(l)}^* \quad (III.22)$$

Wygodnie będzie teraz przyjąć związek pomiędzy obydwoma funkcjami standardowego potencjału chemicznego tlenku w roztworze a potencjałem standardowym czystego tlenku w fazie stałej

$$\mu_{M_2O(s)}^{o} = \mu_{M_2O(l)}^{o,X} + RT \ln X_{M_2O(l)}^* = \mu_{M_2O(l)}^{o,C} + RT \ln C_{M_2O(l)}^* \quad (III.23)$$

gdzie  $\mu_{M_2O(s)}^{o}$  jest standardowym potencjałem chemicznym czystego tlenku w fazie stałej, odpowiadającym jego stężeniom wyrażonym w ułamku molowym lub w molach na mol.

Dla stopionego węglanu  $M_2CO_3$  spełnia się oczywista równość potencjałów chemicznych

$$\mu_{M_2CO_3(l)}^{o,X} + RT \ln a_{M_2CO_3(l)}^X = \mu_{M_2CO_3(l)}^{o,C} + RT \ln a_{M_2CO_3(l)}^C \quad (III.24)$$

gdzie  $\mu_{M_2CO_3(l)}^{o,X}$  i  $a_{M_2CO_3(l)}^X$  są, odpowiednio, chemicznym potencjałem standardowym i aktywnością węglanu wyrażoną w ułamkach molowych, dla stanu podstawowego zdefiniowanego

$$a_{M_2CO_3(l)}^{s,X} = X_{M_2CO_3(l)}^s = 1 \quad , \quad (III.25)$$

zaś  $\mu_{M_2CO_3(l)}^{o,C}$  i  $a_{M_2CO_3(l)}^C$  niech będą, odpowiednio, chemicznym standardowym potencjałem i aktywnością węglanu wyrażoną w molach na mol, dla stanu podstawowego zdefiniowanego

$$a_{M_2CO_3(l)}^{s,C} = C_{M_2CO_3(l)}^s = 1 \quad , \quad (III.26)$$

gdzie  $a_{M_2CO_3(l)}^{s,C}$  i  $C_{M_2CO_3(l)}^s$  oznaczają, odpowiednio, aktywność i stężenie czystego stopionego węglanu.

Zarówno standardowe potencjały chemiczne węglanu, zdefiniowane odpowiednio według tych dwóch stanów podstawowych, jak i obydwie aktywności są sobie równe, mianowicie

$$\mu_{M_2CO_3(l)}^{o,X} = \mu_{M_2CO_3(l)}^{o,C} \quad (III.27)$$

oraz

$$a_{M_2CO_3(l)}^X = a_{M_2CO_3(l)}^C \quad . \quad (III.28)$$

Stałą równowagi pomiędzy dwutlenkiem węgla w fazie gazowej a roztworem tlenku metalu alkalicznego w stopionym węglanie wyrazić można przez aktywność tlenku w roztworze, jako

$$K_d^X = \frac{a_{M_2O(l)}^X P_{CO_2}}{a_{M_2CO_3(l)}^X} \equiv a_{M_2O(l)}^X P_{CO_2} \quad (III.29)$$

oraz

$$K_d^C = \frac{a_{M_2O(l)}^C P_{CO_2}}{a_{M_2CO_3(l)}^C} = a_{M_2O(l)}^C P_{CO_2} \quad . \quad (III.30)$$

W pierwszym z tych dwóch wzorów przyjęcie  $a_{M_2CO_3(l)}^x \equiv 1$  jest dobrym przybliżeniem, bo  $a_{M_2O(l)}^x \ll a_{M_2CO_3(l)}^x$ . W drugim, aktywność stopionego węglanu, wyrażona w molach na mol, z założenia równa jest 1.

Pomiędzy dwiema stałymi równowagi zachodzi związek

$$K_d^c = K_d^x \frac{C_{M_2O(l)}^s}{X_{M_2O(l)}^s}, \quad (III.31)$$

a przy niskich stężeniach tlenu w roztworze nasyconym współczynnik proporcjonalności między nimi jest prawie równy jedności, czyli

$$K_d^c \equiv K_d^x. \quad (III.32)$$

Trzeba stwierdzić wyraźnie, że stała równowagi  $K_d^o$ , wyliczana ze swobodnej entalpii węglanu, tlenu i  $CO_2$  dla niemożliwego do spełnienia stanu podstawowego

$$a_{M_2O(l)}^x = a_{M_2CO_3(l)}^x = 1, \quad (III.33)$$

czyli przy milczącym założeniu, że tlenek nie rozpuszcza się w węglanie, nie jest adekwatna do rzeczywistego stanu rzeczy w układzie. Jest ona równa „rozkładowemu” ciśnieniu cząstkowemu  $CO_2$ ,  $P_d'$ , w równowadze z fazą stałą tlenu i fazą ciekłą węglanu w tych nierzeczywistych warunkach. Dla tej stałej zachodzi równość

$$K_d^o = P_d', \quad (III.34)$$

a częste odwoływanie się do niej jest źródłem zamieszania panującego w literaturze dotyczącej równowag w stopionych węglanach.

Po systematycznym zdefiniowaniu stanów podstawowych i aktywności dla ciekłego węglanu alkalicznego i jego tlenu, możemy wyrazić zależności pomiędzy standardowymi potencjałami chemicznymi, a standardowymi potencjałami elektrody tlenkowej. Na podstawie związków (III.13) i (III.14), stosując formę jonową napisać możemy

$$\begin{aligned} E_{O_2/O^{2-}(l)}^{o,x} &= -\frac{\mu_{M_2O<4>}^{o,x}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln X_{M_2O(l)}^s = \\ &= E_{O_2/O^{2-}}^o(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln X_{M_2O(l)}^s \end{aligned} \quad (III.35)$$

oraz

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o,c}} &= -\frac{\mu_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^{\text{o,c}}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^* = \\ &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^* \end{aligned} \quad (\text{III.36})$$

Potencjał elektrody tlenkowej w ciekłym węglanie wyrazi się więc wzorem, alternatywnie

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}(P_i) &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5}}{a_{\text{O}^{2-}}^{\text{x}}(l)} + \frac{RT}{2F} \ln X_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^* = \\ &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5}}{a_{\text{O}^{2-}}^{\text{c}}(l)} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^* \end{aligned} \quad (\text{III.37})$$

Na podstawie związków (III.2) i (III.3), stosując formę jonową, potencjał elektrody węglanowej wyrazić możemy, jako

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}} &= E_{\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}}^{\text{o}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{x}}(l)} = \\ &= E_{\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}}^{\text{o}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \left[ (P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{CO}_2} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.38})$$

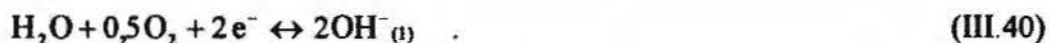
Z równań tych wynikają następujące związki pomiędzy różnicą potencjałów standardowych elektrody węglanowej i tlenkowej, a stałą równowagi dysocjacji termicznej węglanu

$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}}^{\text{o}}(P_i) - E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o}}(P_i) = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{d}}^{\text{x}}}{X_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^*} = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{d}}^{\text{c}}}{C_{\text{M}_2\text{O}^{(l)}}^*} \quad (\text{III.39})$$

Jak to było już powiedziane w tej pracy, własności kwasowo-zasadowe stopionych węglanów określone są nie tylko równowagą ich dysocjacji termicznej, ale również równowagą ich hydrolizy. Obecność pary wodnej w określonym stężeniu w atmosferze gazowej nad stopionym roztworem nie może być nigdy ignorowana. Rozważanie tych równowag dla warunków całkowitej nieobecności wody jest założeniem warunków czysto abstrakcyjnych, przybliżeniem dopuszczalnym w ściśle określonym przedziale składów atmosfery gazowej, pozostającej w równowadze ze stopionym elektrolitem.



W obecności pary wodnej uwzględnić można następującą równowagę elektrochemiczną



Ustala się również typowa równowaga kwasowo-zasadowa w fazie ciekłej



z której, w połączeniu z równowagą rozkładu termicznego węglanu, wynika



Rozważmy dwa wyrażenia na potencjał chemiczny, odpowiadające dwóm stanom podstawowym dla wodorotlenku metalu alkalicznego, rozpuszczonego wspólnie z tlenkiem w stopionym węglanie

$$\mu_{\text{MOH}(l)}^{\circ, X} + RT \ln a_{\text{MOH}(l)}^X = \mu_{\text{MOH}(l)}^{\circ, C} + RT \ln a_{\text{MOH}(l)}^C \quad (\text{III.43})$$

gdzie  $\mu_{\text{MOH}(l)}^{\circ, X}$  i  $a_{\text{MOH}(l)}^X$  są, odpowiednio, standardowym potencjałem chemicznym i aktywnością wodorotlenku wyrażoną w ułamkach molowych, dla stanu podstawowego zdefiniowanego w stosunku do nasyconego roztworu tlenku w węglanie

$$a_{\text{MOH}(l)}^{\circ, X} = X_{\text{MOH}(l)}^{\circ} = \left( X_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{\circ} \right)^{0,5}; \quad \gamma_{\text{MOH}(l)}^{\circ, X} = 1 \quad (\text{III.44})$$

zaś  $\mu_{\text{MOH}(l)}^{\circ, C}$  i  $a_{\text{MOH}(l)}^C$  niech będą, odpowiednio, standardowym potencjałem chemicznym i aktywnością wodorotlenku wyrażoną w molach na mol, dla stanu podstawowego zdefiniowanego w sposób następujący

$$a_{\text{MOH}(l)}^{\circ, C} = \left( C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{\circ} \right)^{0,5}; \quad \gamma_{\text{MOH}(l)}^{\circ, C} = 1 \quad (\text{III.45})$$

Standardowe potencjały chemiczne wodorotlenku w dwóch stanach podstawowych będą spełniać zależność

$$\mu_{\text{MOH}(l)}^{\circ, X} + RT \ln \left( X_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{\circ} \right)^{0,5} = \mu_{\text{MOH}(l)}^{\circ, C} + RT \ln \left( C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{\circ} \right)^{0,5} \quad (\text{III.46})$$

a obydwie aktywności zależność

$$a_{\text{MOH}(l)}^C = a_{\text{MOH}(l)}^X \frac{\left( C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{\circ} \right)^{0,5}}{\left( X_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{\circ} \right)^{0,5}} \quad (\text{III.47})$$

Mozemy teraz zdefiniować stałe równowagi reakcji (III.41) i (III.42)

$$K_{\text{OH}}^{\text{X}} = \frac{a_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{X}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(a_{\text{MOH}(\text{l})}^{\text{X}}\right)^2}, \quad (\text{III.48})$$

$$K_{\text{OH}}^{\text{C}} = \frac{a_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{C}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(a_{\text{MOH}(\text{l})}^{\text{C}}\right)^2} = K_{\text{OH}}^{\text{X}} \quad (\text{III.49})$$

oraz

$$K_{\text{b}}^{\text{X}} = \frac{K_{\text{d}}^{\text{X}}}{K_{\text{OH}}^{\text{X}}}, \quad (\text{III.50})$$

$$K_{\text{b}}^{\text{C}} = \frac{K_{\text{d}}^{\text{C}}}{K_{\text{OH}}^{\text{C}}} = K_{\text{b}}^{\text{X}} \frac{C_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{X}}}{X_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{X}}}. \quad (\text{III.51})$$

Potencjał elektrody określony równowagą (III.40), wyrazi się wzorem, alternatywnie

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\text{o,X}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0,5} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(a_{\text{OH}^-}^{\text{X}}\right)^2} = \\ &= E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\text{o,C}}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0,5} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(a_{\text{OH}^-}^{\text{C}}\right)^2} \end{aligned}, \quad (\text{III.52})$$

a pomiędzy potencjałami standardowymi tlenu w fazie stałej i potencjałami standardowymi ze wzoru (III.52) zachodzi związek

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\text{o,X}}(P_i) &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o}}(P_i) - \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{OH}}^{\text{X}} + \frac{RT}{2F} \ln X_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{X}} = \\ &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\text{o}}(P_i) - \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{OH}}^{\text{C}} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{X}} \end{aligned}, \quad (\text{III.53})$$

Można wyrazić potencjał tej elektrody przez potencjał standardowy elektrody tlenkowej zależnością

$$\begin{aligned}
 E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} &= \\
 &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ} (P_i) - \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{OH}}^x + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^{(1)-}}^x)^2} + \frac{RT}{2F} \ln X_{\text{M}_2\text{O}(l)}^* = \quad (\text{III.54}) \\
 &= E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ} (P_i) - \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{OH}}^c + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2})^{0.5} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(a_{\text{OH}^{(1)-}}^c)^2} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^*
 \end{aligned}$$

Różnica potencjałów standardowych elektrod węglanowej i wodorotlenkowej równać się będzie

$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}}^{\circ} (P_i) - E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ, x} (P_i) = -\frac{RT}{2F} \ln K_b^x \quad (\text{III.55})$$

oraz

$$E_{\text{O}_2, \text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}}^{\circ} (P_i) - E_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}^{\circ, c} (P_i) = -\frac{RT}{2F} \ln K_b^c \quad (\text{III.56})$$

Wymieniając reakcje chemiczne w układzie gazy + stopione węglany alkaliczne, nie można pominąć reakcji tlenu z jonem tlenkowym, produktami której są nadtlenki i supertlenki metali alkalicznych. Ustalają się więc równowagi



i



których stałe są odpowiednio

$$K_{\text{O}_2}^x (1) = \frac{a_{\text{O}_2^{-(l)}}^x}{(P_{\text{O}_2(l)})^{0.5} a_{\text{O}^{2-(l)}}^x} \quad (\text{III.59})$$

$$K_{\text{O}_2}^x (2) = \frac{a_{\text{O}_2^{-(l)}}^x}{(P_{\text{O}_2(l)})^{0.75} (a_{\text{O}^{2-(l)}}^x)^{0.5}} \quad (\text{III.60})$$

albo wyrażając aktywności obydwóch tych składników w molach na mol stopionego węglanu

$$K_{O_2}^c(1) = \frac{a_{O_2^{2-}}^c(l)}{(P_{O_2(l)})^{0,5} a_{O^{2-}}^c(l)} \quad , \quad (III.61)$$

$$K_{O_2}^c(2) = \frac{a_{O_2^{2-}}^c(l)}{(P_{O_2(l)})^{0,75} (a_{O^{2-}}^c(l))^{0,5}} \quad . \quad (III.62)$$

Związek pomiędzy obydwoma kategoriami stałych równowagi może być łatwo wyprowadzony po przyjęciu stanu podstawowego dla obydwóch związków, na przykład analogicznego do przyjętego dla rozpuszczonego w węglanie wodorotlenku. Ponieważ jednak stężenia obydwóch związków są określone jednoznacznie przez cząstkowe ciśnienie tlenu nad stopionym roztworem w myśl wzoru

$$(P_{O_2(l)})^{0,5} = \frac{[K_{O_2}^x(1)]^{0,5} a_{O_2^{2-}}^x(l)}{K_{O_2}^x(2) (a_{O^{2-}}^x(l))^{0,5}} \quad , \quad (III.63)$$

ich tworzenie się nie będzie uwzględniane w tej pracy.

### *III.1.2. Związki pomiędzy potencjałami standardowymi elektrod węglanowej i tlenkowej, a funkcjami termodynamicznymi odpowiednich reakcji w stopionych węglanach alkalicznych.*

Dla ogniwa, w którym elektrolitem jest podwójny układ eutektyczny 0,53  $Li_2CO_3 + 0,47 Na_2CO_3$ , można przyjąć rozkład termiczny  $Na_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  lub  $M_2CO_3$ . W dwóch pierwszych przypadkach rzeczywistych składników, uwzględnić należy alternatywnie ich potencjały chemiczne w funkcji ich ułamka molowego. W trzecim przypadku, przypisuje się założonemu składnikowi  $M_2CO_3$  właściwości podwójnego układu o danym składzie. Założenia te są równorzędne.

Wykazano powyżej, że posługując się danymi z pomiarów SEM odpowiednich ogniw stężeniowych, nie można wyznaczyć stałej równowagi reakcji dysocjacji termicznej elektrolitu węglanowego, która spełniałaby klasyczny związek

$$\Delta E^\circ = -\frac{\sum_j \Delta G_j^\circ}{nF} = \frac{RT}{2F} \sum_j \ln K_j^\circ \quad , \quad (III.64)$$

gdzie  $j$  wyznacza reakcje w stopionych węglanach. W przypadku takim, jaki rozważany jest w tej pracy, stała ta odpowiada równowadze reagentów w stanie standardowym i nie uwzględnia ich wzajemnej mieszalności, czyli nie odpowiada rzeczywistemu stanowi równowagi chemicznej.

Dla występujących tutaj równowag te „standardowe” stałe  $K_j^\circ$  są następującymi funkcjami standardowych entalpii swobodnych odpowiednich reagentów:

ze względu na użycie stałego elektrolitu  $ZrO_2$

$$\ln K_{ZrO_2}^\circ = -\frac{\Delta G_{ZrO_2}^\circ}{RT} ; \quad (III.65)$$

ze względu na użycie  $\beta''$ -aluminianu sodu jako stałego elektrolitu, w którym składnikiem przewodzącym jest tlenek sodu

$$\ln K_{Na_2O}^\circ = -\frac{\Delta G_{Na_2O}^\circ}{RT} ; \quad (III.66)$$

ze względu na składniki elektrolitu w półogniwie węglanowym

$$\ln K_d^\circ = -\frac{\Delta G_{CO_2}^\circ + \Delta G_{M_2O}^\circ - \Delta G_{M_2CO_3(l)}^\circ}{RT} , \quad (III.67)$$

$$\ln K_h^\circ = -\frac{\Delta G_{CO_2}^\circ + 2\Delta G_{MOH(l)}^\circ - \Delta G_{M_2CO_3(l)}^\circ - \Delta G_{H_2O}^\circ}{RT} , \quad (III.68)$$

$$\ln(K_{O_2}^\circ(1)) = -\frac{\Delta G_{M_2O_2(l)}^\circ - \Delta G_{M_2O(l)}^\circ}{RT} , \quad (III.69)$$

$$\ln(K_{O_2}^\circ(2)) = -\frac{\Delta G_{MO_2(l)}^\circ - 0,5\Delta G_{M_2O(l)}^\circ}{RT} . \quad (III.70)$$

W tabeli III.1 podano wartości swobodnej entalpii  $\Delta G^\circ$ , entropii  $\Delta S^\circ$  oraz logarytm ze stałej równowagi dla kilku najważniejszych reakcji potencjałotwórczych. Wartości te obliczono dla trzech temperatur, w których przeprowadzono pomiary.

Tabela III.1. Wartości funkcji termodynamicznych dla reakcji potencjalotwórczych, obliczone na podstawie danych termodynamicznych (Knacke, Kubaschewski, Hesselmann, 1991).

reakcja potencjalotwórcza	$\Delta S^{\circ}(T)$ [J/mol K]				$\Delta G^{\circ}(T)$ [kJ/mol]			$\ln K(T)$		
	298 K	823 K	923 K	1023 K	823 K	923 K	1023 K	823 K	923 K	1023 K
1. $0,5O_{2g} + 2Na_{(l)} \rightarrow Na_2O_{<g>}$	-129,8	-125,7	-123,6	-121,5	-308,3	-295,8	-283,6	45,1	38,6	33,3
2. $0,5O_{2g} + 2Na_g \rightarrow Na_2O_{<g>}$	-334,8	-310,6	-306,7	-303,0	-362,2	-331,3	-300,8	52,9	43,2	35,4
3. $0,5O_{2g} + 2Li_{(l)} \rightarrow Li_2O_{<g>}$	-123,2	-130,2	-129,3	-128,2	-492,9	-480,0	-467,1	72,0	62,5	54,9
4. $2Na_g + 0,5O_2 + CO_{2g} \rightarrow Na_2CO_{3(l)}$	-484,9	-397,6	-388,6	-380,7	-581,8	-542,5	-504,0	85,0	70,7	59,3
5. $2Na_{(l)} + 0,5O_2 + CO_{2g} \rightarrow Na_2CO_{3(l)}$	-279,9	-212,6	-205,5	-199,3	-527,9	-507,0	-486,8	77,2	66,1	57,2
6. $2Li_{(l)} + 0,5O_2 + CO_{2g} \rightarrow Li_2CO_{3(l)}$	-284,4	-221,2	-214,6	-208,7	-607,5	-585,8	-564,6	88,8	76,3	66,4
7. $H_{2g} + 0,5O_{2g} \rightarrow H_2O_g$	-44,4	-53,1	-53,8	-54,4	-202,4	-197,1	-191,7	29,6	25,7	22,5
8. $C_{<g>} + O_{2g} \rightarrow CO_{2g}$	2,9	3,4	3,2	3,1	-308,3	-295,8	-283,6	45,1	38,6	33,3
9. $Zr + O_2 \rightarrow ZrO_{2<g>}$	-193,8	-185,2	-184,1	-183,1	-943,4	-925,0	-906,6	137,9	120,5	106,6
10. $0,5Na_2O_{<g>} + 0,5H_2O_g \rightarrow NaOH_{(l)}$	-67,5	-39,4	-37,4	-35,8	-51,3	-47,5	-43,8	7,5	6,2	5,2
11. $0,5Li_2O_{<g>} + 0,5H_2O_g \rightarrow LiOH_{(l)}$	-70,4	-35,9	-33,0	-30,6	-18,4	-14,9	-11,8	2,7	1,9	1,4

III.1.3. Ogniwo stężeniowe złożone z dwóch półogniw z elektrolitem węglanowym, z których jedno przyjęto jako półogniwo węglanowe, a drugie jako tlenkowe.

Niech będzie dane ogniwo, złożone z dwóch półogniw o identycznym elektrolicie, nasycanym gazową mieszaniną  $O_2 + CO_2$ , jednakże o różnych ciśnieniach cząstkowych tych składników. Jego schemat zapiszemy jako

Półogniwo I.1:

Półogniwo II.1: (III.71)



gdzie X oznacza ułamek molowy drugiego składnika węglanowego,  $M_2''CO_3$ , w elektrolicie. Można przyjąć w przybliżeniu, że na wartości tego ułamka molowego nie wpływają rozpuszczone w elektrolicie gazy i tlenki w małym stężeniu.

Uznajmy formalnie półogniwo I za tlenkowe, zaś półogniwo II za węglanowe. Przyjmijmy, że elektrolit węglanowy ma, przy danym X, własności hipotetycznego węglanu  $M_2CO_3$  takiego, że

$$\Delta G_{M_2CO_3}^\circ = (1-X)\Delta G_{M_2CO_3}^\circ + X\Delta G_{M_2''CO_3}^\circ \quad (III.72)$$

Powyższy schemat ogniwa, w którym zarówno  $CO_2$ , jak i tlenek metalu alkalicznego, rozważane są jako składniki roztworu w stopionym węglanie alkalicznym, jest w istocie rzeczy jedynie umowny. Składa się ono z dwóch półogniw gazowych, z których jedno nazwaliśmy „węglanowym”, a którego potencjał opisany został jako funkcja ciśnienia tlenu i dwutlenku węgla, a drugie nazwaliśmy „tlenkowym”, a jego potencjał opisaliśmy jako funkcję ciśnienia tlenu i aktywności jonu tlenkowego, rozpuszczonego w elektrolicie.

Dalsza dyskusja potencjałów półogniw I i II przeprowadzona zostanie przy przyjęciu aktywności i stałych równowag wyrażonych w molach na mol stopionego węglanu.

Zakładając, że potencjał półogniwa tlenkowego opisany jest wzorem (III.37), natomiast potencjał półogniwa węglanowego wzorem (III.38), otrzymujemy,

dla półogniwa I.1

$$E_{I,1} = E_{O_2/O_2^{2-}}^\circ (P_i) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{O_2}^I)^{0,5} - \frac{RT}{2F} \ln a_{O_2^{2-}(l)}^{c,I} + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(l)}^\circ \quad (III.73)$$

dla półogniwa II.1

$$E_{II,1} = E_{O_2,CO_2/CO_2}^{\circ}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{O_2}^{II})^{0,5} P_{CO_2}^{II} \quad (III.74)$$

Przechodząc na aktywności rzeczywistych chemicznych składników, SEM tego ogniwa wyrazić możemy wzorem

$$\begin{aligned} \Delta E_1 = E_{II,1} - E_{I,1} = E_{O_2,CO_2/CO_2}^{\circ}(P_i) - E_{O_2/O_2}^{\circ}(P_i) - \\ - \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(1)}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{M_2O(1)}^{C,I} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{II} \end{aligned} \quad (III.75)$$

Uwzględniając związek pomiędzy potencjałami standardowymi obydwóch elektrod wyrażony wzorem (III.39), SEM można zapisać

$$\Delta E_1 = -\frac{RT}{2F} \ln K_d^C + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{M_2O(1)}^{C,I} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{II} \quad (III.76)$$

Zastępując aktywność tlenku w półogniwie I ciśnieniem cząstkowym  $CO_2$  w tym półogniwie, otrzymujemy

$$\Delta E_1 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_2}^{II}}{P_{CO_2}^I} \quad (III.77)$$

#### III.1.4. Ogniwo złożone z półogniwa z elektrolitem węglanowym i półogniwa z elektrolitem stałym, o przewodzeniu anionowym (tlenkowym).

Zastosowany powyżej umowny podział nabiera znaczenia fizycznego, jeśli ogniwo zestawione zostanie z dwóch półogniw, z których jedno jest takie, jak opisane poprzednio, i którego potencjał opisywać będziemy, jak dla półogniwa węglanowego, a w drugim zastosujemy elektrolit stały, o liczbie przenoszenia jonów tlenkowych

$$t_{O^{2-}} \cong 1 \quad (III.78)$$

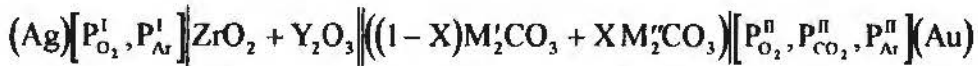
Klasyczny przykład takiego elektrolitu stanowi  $ZrO_2$ , domieszkowany  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  lub innymi tlenkami. Schemat ogniwa z zastosowaniem tego elektrolitu zapiszmy jako:



Półogniwo I.2:

Półogniwo II.2:

(III.79)

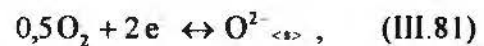
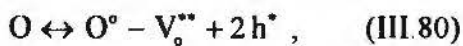


Rozważmy siłę elektromotoryczną ogniwa jako określoną różnicą potencjałów chemicznych tlenu w obydwóch półogniwach.

Niech będzie dany układ złożony z tlenu w fazie gazowej i z  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  jako fazy stałej. Ustala się równowaga pomiędzy tymi dwiema fazami,

w zapisie Krögera-Vinka :  
(Hamakawa, Hibino, Iwahara, 1994)

w klasycznym zapisie elektrochemicznym:



gdzie  $\text{O}^\circ$  oznacza tlen w normalnym położeniu sieciowym,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  - wakansję tlenową, a  $h^\bullet$  - dziurę elektronową.

Różnica potencjałów obydwu półogniw określona jest różnicą potencjałów chemicznych tlenu gazowego ( $\mu_{\text{O}_2}$ ) po obydwóch stronach membrany. Różnica ta wyraża się wzorem

$$\Delta U_{\text{E/T}} = \frac{t_{\text{O}^{2-}}}{4F} \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} \quad (\text{III.82})$$

Uwzględniając wszystkie spadki potencjałów chemicznych tlenu w obydwóch półogniwach, mamy dla napięcia rozwartego ogniwa (*open circuit voltage OCV*), w zapisie Krögera-Vinka

$$\text{OCV} = \frac{t_{\text{O}^{2-}}}{2F} \left\{ \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} + \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} + \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} + \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} \right\} \quad (\text{III.83})$$

lub w zapisie klasycznym

$$\text{OCV} = \frac{t_{\text{O}^{2-}}}{2F} \left\{ \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} + \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} + \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} + \int_{\mu_{\text{O}_2}^I}^{\mu_{\text{O}_2}^{II}} d\mu_{\text{O}_2} \right\} \quad (\text{III.84})$$

Dla  $t_{O^{2-}} = 1$  funkcja ta staje się równa sile elektromotorycznej (SEM) odwracalnie pracującego ogniwa,  $OCV=SEM$ ,

$$SEM = \frac{RT}{2F} \left\{ \ln \frac{\left( a_{O_{2,s}}^I \right)}{\left( a_{O_{2,g}}^I \right)^{0.5}} + \ln \frac{\left( a_{O_{2,s}}^{II} \right)}{\left( a_{O_{2,s}}^I \right)} + \ln \frac{\left( a_{O_{2,(l)}}^{II} \right)}{\left( a_{O_{2,s}}^{II} \right)} + \ln \frac{\left( a_{O_{2,g}}^{II} \right)^{0.5}}{\left( a_{O_{2,(l)}}^{II} \right)} \right\} . \quad (III.85)$$

Przy założeniu, że gradient aktywności tlenu we wnętrzu membrany  $ZrO_2$  jest równy zero oraz, że te aktywności tlenu po obu stronach membrany są równe ułmkowi anionowemu jonu tlenkowego w  $ZrO_2$

$$a_{O_{2,s}}^I = a_{O_{2,s}}^{II} \cong X_{O^{2-}}^- = 1 , \quad (III.86)$$

mamy dla SEM ogniwa zestawionego z półogniw I i II

$$\Delta E_2 = \frac{RT}{2F} \left\{ \ln \frac{\left( a_{O_{2,g}}^{II} \right)^{0.5}}{\left( a_{O_{2,g}}^I \right)^{0.5}} \right\} , \quad (III.87)$$

co oznacza, że siła elektromotoryczna ogniwa określona jest jedynie różnicą potencjałów chemicznych tlenu w fazie gazowej po obu stronach membrany, czyli w dwóch półogniwach.

Tlen w równowadze z fazami - stałą (półogniwo I) i ciekłą (półogniwo II), wchodzi w następujące reakcje elektrodowe (w zapisie klasycznym),

w półogniwie I.2:



w półogniwie II.2 zaś:



Aktywność tlenu w obydwóch półogniwach określona jest następującymi równowagami

w półogniwie I.2:



w półogniwie II.2:



Stała równowagi reakcji (III.90) wyrażona jest równaniem

$$K_{ZrO_2}^c = \frac{a_{ZrO_2<st>}^c}{a_{Zr<st>}^c P_{O_2}} \quad (III.92)$$

natomiast stała równowagi reakcji (III.91) równaniem

$$K_{M_2CO_3}^c = \frac{a_{M_2CO_3(l)}^c}{(a_{M(l)}^c)^2 (P_{O_2})^{0,5} P_{CO_2}} \quad (III.93)$$

Stałe równowagi reakcji (III.90) i (III.91) wiążą się z molowymi swobodnymi entalpiami tworzenia stałego  $ZrO_{2<st>}$  i ciekłego  $M_2CO_{3(l)}$  według wzorów (III.65) i (III.67), odpowiednio.

Równocześnie, ze względu na jonową budowę zarówno stałego  $ZrO_2$ , jak i ciekłego węglanu alkalicznego, spełnione są następujące równowagi jonowe

$$a_{ZrO_2<st>}^c = a_{Zr^{4+}<st>}^c (a_{O^{2-}<st>}^c)^2 \quad (III.94)$$

oraz

$$a_{M_2CO_3(l)}^c = (a_{M^+(l)}^c)^2 a_{CO_3^{2-}(l)}^c \quad (III.95)$$

Zgodnie z założonymi równowagami elektrochemicznymi, odpowiednio (III.7) i (III.1) oraz zważywszy, że aktywność jonu tlenkowego w  $ZrO_2$  jest równa ułamkowi molowemu tego związku, czyli jedności, a także wykorzystując zależność (III.37), potencjały półogniw I.2 i II.2 opisać można równaniami,

dla półogniwa I.2:

$$E_{I.2} = E_{O_2/O^{2-}}^{\circ}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln(P_{O_2}^I)^{0,5} \quad (III.96)$$

dla półogniwa II.2:

$$E_{II.2} = E_{O_2/O^{2-}}^{\circ}(P_i) + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(l)}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln(P_{O_2}^{II})^{0,5} - \frac{RT}{2F} \ln a_{O^{2-}(l)}^{c,II} \quad (III.97)$$

zaś SEM ogniwa będzie różnicą tych potencjałów,

$$\Delta E_2 = E_{II,2} - E_{I,2} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(1)}^* - \frac{RT}{2F} \ln a_{M_2O(1)}^{C,II} \quad (III.98)$$

Uwzględniając stałą równowagi dysocjacji termicznej węglanu, wzór (III.98) może być użyty w formie

$$\Delta E_2 = -\frac{RT}{2F} \ln K_d^C + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(1)}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{II} \quad (III.99)$$

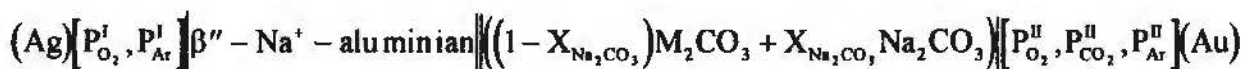
*III.1.5. Ogniwo złożone z półogniwa z elektrolitem węglanowym i półogniwa z elektrolitem stałym, o przewodzeniu kationowym (za pośrednictwem jonów sodowych).*

Dla ogniwa, w którym jedno z półogniw oparte jest o elektrolit stały o przewodzeniu kationowym, można przeprowadzić analogiczny wywód. Znanym przewodnikiem "superjonowym", o liczbie przenoszenia jonów sodowych

$$t_{Na^+} \cong 1 \quad (III.100)$$

jest  $\beta''$  – aluminian sodu (nazwa techniczna "beta alumina"). Niech będzie dane ogniwo, w którym pierwszym składnikiem elektrolitu półogniwa II jest węglan sodu, drugim zaś  $M_2CO_3$  ;

$$\text{Półogniwo I.3:} \qquad \qquad \qquad \text{Półogniwo II.3:} \qquad \qquad \qquad (III.101)$$



Siła elektromotoryczna ogniwa określona jest różnicą potencjałów chemicznych gazowego sodu w obydwóch półogniwach (Näfe, Steinbrück, 1994). Sód w równowadze z fazami - stałą (półogniwo I) i ciekłą (półogniwo II), w zapisie klasycznym, wchodzi w następujące reakcje elektrodowe,

w półogniwie I.3:



w półogniwie II.3:



Aktywność sodu w obydwóch półogniwach określona jest następującymi równowagami,

w półogniwie I.3:



w półogniwie II.3:



Stałe tych równowag opisane są równaniami, odpowiednio

$$K_{\text{Na}_2\text{O}}^C = \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}_{<e>}}^C}{\left(a_{\text{Na}_{(l)}}^C\right)^2 \left(P_{\text{O}_2}\right)^{0,5}} \quad (III.106)$$

$$K_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^C = \frac{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3(l)}^C}{\left(a_{\text{Na}_{(l)}}^C\right)^2 \left(P_{\text{O}_2}\right)^{0,5} P_{\text{CO}_2}} \quad (III.107)$$

Równocześnie, ze względu na jonową budowę zarówno stałego  $\text{Na}_2\text{O}$  w  $\beta''$ -aluminianie sodu, jak i ciekłego węgla sodowego, spełnione są następujące równowagi jonowe

$$a_{\text{Na}_2\text{O}_{<e>}}^C = \left(a_{\text{Na}^+_{<e>}}^C\right)^2 a_{\text{O}^{2-}_{<e>}}^C \quad (III.108)$$

oraz

$$a_{\text{Na}_2\text{CO}_3(l)}^C = \left(a_{\text{Na}^+_{(l)}}^C\right)^2 a_{\text{CO}_3^{2-}(l)}^C \quad (III.109)$$

Zgodnie z założonymi równowagami elektrochemicznymi (III.102) i (III.103), potencjały półogniw I.3 i II.3 opisać można równaniami,

dla półogniwa I.3:

$$E_{I.3} = E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\left(a_{\text{Na}^+_{<e>}}^I\right)^2}{\left(a_{\text{Na}_{(l)}}^{C,I}\right)^2} \quad (III.110)$$

i dla półogniwa II.3:

$$E_{II.3} = E_{Na^+/Na}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{Na^+(l)}^{C,II})^2}{(a_{Na(l)}^{C,II})^2} + \frac{RT}{2F} \ln C_{Na_2O(l)}^{\circ} \quad (III.111)$$

przy czym  $E_{Na^+/Na}^{\circ}$  jest potencjałem standardowym elektrody sodowej.

Zastępując w równaniach potencjałowych (III.110) i (III.111) stosunki aktywności jonów sodowych do aktywności sodu metalicznego aktywnościami jonu tlenkowego i jonu węglanowego, odpowiednio według wzorów (III.108) i (III.109) oraz (III.106) i (III.107), otrzymujemy

dla półogniwa I.3:

$$E_{I.3} = E_{Na^+/Na}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_{Na_2O}^C + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^I)^{0,5}}{a_{Na_2O<e>}^I} \quad (III.112)$$

i dla półogniwa II.3:

$$E_{II.3} = E_{Na^+/Na}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_{Na_2CO_3}^C + \frac{RT}{2F} \ln C_{Na_2O(l)}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln (P_{O_2}^{II})^{0,5} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{II} \quad (III.113)$$

zaś SEM ogniwa będzie różnicą tych potencjałów

$$\Delta E_3 = E_{II.3} - E_{I.3} = \frac{RT}{2F} \ln K_{Na_2CO_3}^C - \frac{RT}{2F} \ln K_{Na_2O}^C + \frac{RT}{2F} \ln C_{Na_2O(l)}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Na_2O<e>}^{C,I} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{II} \quad (III.114)$$

Uwzględniając stałą równowagi dysocjacji termicznej węglanu otrzymujemy

$$\Delta E_3 = -\frac{RT}{2F} \ln K_d^C + \frac{RT}{2F} \ln C_{Na_2O(l)}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{II})^{0,5}}{(P_{O_2}^I)^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Na_2O<e>}^{C,I} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{II} \quad (III.115)$$

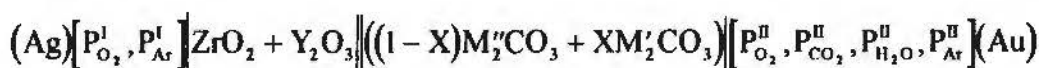
Wartość aktywności stałego  $\text{Na}_2\text{O}$ , wchodzącego w skład  $\beta''$  - aluminianu sodu należy przyjąć, w przybliżeniu, za równą jego ułamkowi molowemu w tym związku, czyli za równą 0,137.

### III.1.6. Ogniwo złożone z półogniwa z elektrolitem węglanowym w równowadze z parą wodną i półogniwa z elektrolitem stałym, o przewodzeniu anionowym (tlenkowym).

Jako przykład ogniwa, złożonego z półogniwa tlenkowego i półogniwa węglanowego, w którym stopiony elektrolit węglanowy pozostaje w równowadze z parą wodną, rozpatrzmy ogniwo z zastosowaniem elektrolitu stałego, przewodzącego za pośrednictwem jonu tlenkowego. Ze względów formalnych jest to wybór dowolny, przemawia za nim jednak brak wrażliwości  $\text{ZrO}_2$  na obecność wody oraz jonów  $\text{OH}^-$  w stopionym elektrolicie, na co wrażliwy jest  $\beta''$  - aluminian sodu, który do temperatury ca  $600^\circ\text{C}$  tworzy hydraty. Ich aktywność termodynamiczną należałoby uwzględnić w formułowanych zależnościach.

Rozważmy więc ogniwo następujące:

Półogniwo I.4: Półogniwo II.4: (III.116)



W półogniwie I.4 aktywność tlenu określona jest równowagą (III.88), a w półogniwie II.4 - równowagą (III.89) oraz równowagą hydrolytyczną



Stała tej równowagi wyrażona jest równaniem

$$K_b^c = \frac{(a_{\text{MOH}(l)}^c)^2 P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)}^c P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (III.118)$$

W układzie ogniwa 4, w półogniwie I.4 spełniona jest wymieniona już równowaga (III.88), w półogniwie II.4 zaś, oprócz równowagi jonowej dla ciekłego węglanu, równowaga

$$a_{\text{MOH}(l)}^c = a_{\text{M}^+(l)}^c a_{\text{OH}^-(l)}^c \quad (III.119)$$

Zgodnie z założonymi równowagami elektrochemicznymi (III.88) i (III.89), potencjały półogniw I.4 i II.4 opisać można równaniami - dla półogniwa I.4 równaniem (III.96), dla półogniwa II.4 zaś, równaniem (III.97).

Zastąpmy w ostatnim równaniu aktywność jonu tlenkowego aktywnością jonu wodorotlenkowego, bowiem z sumowania równowag (III.6) i (III.117) wynika, że

$$a_{\text{O}^{2-}(\text{l})}^{\text{x}} = \frac{K_{\text{d}}^{\text{x}} \left( a_{\text{OH}^{-}(\text{l})}^{\text{x}} \right)^2}{K_{\text{h}}^{\text{x}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{\text{d}}^{\text{c}} \left( a_{\text{OH}^{-}(\text{l})}^{\text{c}} \right)^2 X_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{s}}}{K_{\text{h}}^{\text{c}} P_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{s}}} \quad (\text{III.120})$$

Dla potencjałów obydwóch półogniw otrzymamy więc,

dla półogniwa I.4

$$E_{\text{I.4}} = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ} (P_i) + \frac{RT}{2F} \ln (P_{\text{O}_2}^{\text{I}})^{0,5} \quad (\text{III.121})$$

dla półogniwa II.4 zaś, zastępując od razu aktywności jonów aktywnościami składników

$$E_{\text{II.4}} = E_{\text{O}_2/\text{O}^{2-}}^{\circ} (P_i) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{h}}^{\text{c}}}{K_{\text{d}}^{\text{c}}} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{s}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2}^{\text{II}})^{0,5} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}}{(a_{\text{MOH}(\text{l})}^{\text{c,II}})^2} \quad (\text{III.122})$$

Siła elektromotoryczna ogniwa 4 wyraża się wzorem

$$\begin{aligned} \Delta E_4 = E_{\text{II.4}} - E_{\text{I.4}} = & \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{h}}^{\text{c}}}{K_{\text{d}}^{\text{c}}} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{s}} + \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2}^{\text{II}})^{0,5}}{(P_{\text{O}_2}^{\text{I}})^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}}}{(a_{\text{MOH}(\text{l})}^{\text{c,II}})^2} \end{aligned} \quad (\text{III.123})$$

natomiast wykorzystując zależność (III.118), otrzymujemy

$$\Delta E_4 = -\frac{RT}{2F} \ln K_{\text{d}}^{\text{c}} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{M}_2\text{O}(\text{l})}^{\text{s}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{\text{O}_2}^{\text{II}})^{0,5}}{(P_{\text{O}_2}^{\text{I}})^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \quad (\text{III.124})$$



### III.2. SFORMUŁOWANIE FUNKCJI CELU I ZADANIA DOŚWIADCZALNEGO

#### III.2.1. Ogólne sformułowanie funkcji celu dla ogniw 1-4.

Zestawmy raz jeszcze wyrażenia na siłę elektromotoryczną ogniw 1, 2, 3 i 4. Jeśli uwzględnić zależność pomiędzy potencjałami standardowymi elektrod węglanowej i tlenkowej, a stałą równowagi dysocjacji termicznej ciekłego węglanu (III.6), to siła elektromotoryczna każdego z omówionych powyżej ogniw stężeniowych może być wyrażona wspólnym, ogólnym związkiem

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{RT}{2F} \ln K_d^x + \frac{RT}{2F} \ln X_{M_2O(l)}^* + \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{\text{II}})^{0,5}}{(P_{O_2}^{\text{I}})^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{M_2O(l)}^{x,l} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{\text{II}} \end{aligned} \quad (\text{III.125})$$

lub

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{RT}{2F} \ln K_d^c + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(l)}^* + \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{\text{II}})^{0,5}}{(P_{O_2}^{\text{I}})^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{M_2O(l)}^{c,l} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{\text{II}} \end{aligned} \quad (\text{III.126})$$

W dalszych rozważaniach posługiwać się będziemy związkami sformułowanymi w stosunku do drugiego stanu podstawowego, czyli aktywnościami wyrażonymi w molach rozpuszczonego związku na mol węglanu oraz odpowiednimi do tego stałymi równowagi, to jest równaniem (III.126). Będziemy więc mieli

dla ogniwa 1:

$$\Delta E_1 = -\frac{RT}{2F} \ln K_d^c + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{\text{II}})^{0,5}}{(P_{O_2}^{\text{I}})^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{M_2O(l)}^{c,l} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{\text{II}} \quad , \quad (\text{III.127})$$

dla ogniwa 2:

$$\Delta E_2 = -\frac{RT}{2F} \ln K_d^c + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(l)}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(P_{O_2}^{\text{II}})^{0,5}}{(P_{O_2}^{\text{I}})^{0,5}} + \frac{RT}{2F} \ln P_{CO_2}^{\text{II}} \quad , \quad (\text{III.128})$$

dla ogniwa 3:

$$\begin{aligned} \Delta E_3 = & -\frac{RT}{2F} \ln K_d^c + \frac{RT}{2F} \ln C_{Na_2O(l)}^* + \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p_{O_2}^{\text{II}})^{0.5}}{(p_{O_2}^{\text{I}})^{0.5}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Na_2O_{\leftrightarrow}}^{c,I} + \frac{RT}{2F} \ln p_{CO_2}^{\text{II}} \end{aligned} \quad (III.129)$$

dla ogniwa 4:

$$\begin{aligned} \Delta E_4 = E_{II,4} - E_{I,4} = & \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_b^c}{K_d^c} + \frac{RT}{2F} \ln C_{M_2O(l)}^* + \\ & + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p_{O_2}^{\text{II}})^{0.5}}{(p_{O_2}^{\text{I}})^{0.5}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O}^{\text{II}}}{(a_{MOH(l)}^{c,II})^2} \end{aligned} \quad (III.130)$$

Z równań (III.127) - (III.130) wynikają związki, którymi opisać będzie można zależności doświadczalnie wyznaczonych wartości SEM odpowiednich ogniw od zmiennych ciśnień cząstkowych gazów w jednym z półogniw, przy stałych ciśnieniach cząstkowych innych gazów. Zależności te nazywać będziemy dalej *funkcjami celu* dla podjętego tutaj zadania badawczego.

Zdefiniujmy funkcje

$$\varepsilon_j = -\frac{2F}{2,303RT} \Delta E_j; \quad p_i^c \equiv -\lg[a_i^c, P_i]; \quad pK^c \equiv -\lg K^c \quad (III.131)$$

Wówczas funkcje (III.127) - (III.130) dla ogniw 1-4 przedstawić możemy w postaci

$$\varepsilon_1 = -pK_d^c + 0,5(p^{\text{II}}O_2 - p^{\text{I}}O_2) + p^{\text{I}}M_2O_{(l)}^c + p^{\text{II}}CO_2 \quad (III.132)$$

$$\varepsilon_2 = -pK_d^c + pC_{M_2O(l)}^* + 0,5(p^{\text{II}}O_2 - p^{\text{I}}O_2) + p^{\text{II}}CO_2 \quad (III.133)$$

$$\varepsilon_3 = -pK_d^c + pC_{M_2O(l)}^* + 0,5(p^{\text{II}}O_2 - p^{\text{I}}O_2) + p^{\text{I}}Na_2O_{\leftrightarrow} + p^{\text{II}}CO_2 \quad (III.134)$$

$$\varepsilon_4 = pK_b^c - pK_d^c + pC_{M_2O(l)}^* + 0,5(p^{\text{II}}O_2 - p^{\text{I}}O_2) + p^{\text{II}}H_2O - 2p^{\text{II}}MOH_{(l)}^c \quad (III.135)$$

### III.2.2. Podział funkcji celu dla ogniów I-4.

Te funkcje celu podzielmy na cztery grupy:

1. Zależności funkcyjne dla ogniwa o zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  i stałym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie I, przy standardowych ciśnieniach cząstkowych  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  w półogniwie II.

2. Zależności funkcyjne dla ogniwa o zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie I, przy standardowych ciśnieniach cząstkowych  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  w półogniwie II.

3. Zależności funkcyjne dla ogniwa o stałych ciśnieniach cząstkowych  $\text{O}_2$  w półogniwach I i II, przy zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  w półogniwie II.

4. Zależności funkcyjne dla ogniwa o stałym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie I i stałym ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  w półogniwie II, przy zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie II.

Odpowiednie funkcje  $\varepsilon_j = f(p^I\text{O}_2, p^II\text{O}_2, p^I\text{CO}_2, p^II\text{CO}_2)$  przy wybranych stałych parametrach zdefiniujemy

$$\omega_j \equiv f(p^I\text{CO}_2)_{p^I\text{O}_2, p^II\text{O}_2, p^II\text{CO}_2}, \quad (\text{III.136})$$

$$\xi_j \equiv f(p^I\text{O}_2)_{p^II\text{O}_2, p^II\text{CO}_2}, \quad (\text{III.137})$$

$$\psi_j \equiv f(p^II\text{CO}_2)_{p^I\text{O}_2, p^II\text{O}_2}, \quad (\text{III.138})$$

$$\zeta_j \equiv f(p^II\text{O}_2)_{p^I\text{O}_2, p^II\text{CO}_2}. \quad (\text{III.139})$$

Funkcje  $\varepsilon_j = \omega_j$  służyć mogą do wyznaczenia aktywności tlenu rozpuszczonego w stopionym węglanie w stosunku do jego aktywności przy standardowym składzie gazów.

Funkcje  $\varepsilon_j = \xi_j$  służyć mogą do wyznaczenia tego samego parametru, jeśli aktywność tlenu w półogniwie I równa jest jedności. Ten warunek spełniają półogniwa tlenkowe z elektrolitem stałym.

Funkcje  $\varepsilon_j = \psi_j$  służyć mogą do wyznaczenia aktywności tlenu rozpuszczonego w stopionym węglanie w stosunku do jego aktywności przy ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  równym jedności.

Funkcje  $\varepsilon_j = \zeta_j$  służyć mogą do wyznaczenia aktywności tlenu rozpuszczonego w stopionym węglanie w stosunku do jego aktywności przy wybranym ciśnieniu cząstkowym tlenu.

### *III.2.3. Sformułowanie zadania doświadczalnego.*

W oparciu o zdefiniowane powyżej funkcje celu, określone zostały zadania doświadczalne postawione w tej pracy.

1. Dla wyznaczenia funkcji  $\omega_j$  zaprojektowane zostało ogniwo 1. Zadaniem jest wyznaczenie SEM tego ogniwa w zakresie temperatur 550-750° C, przy standardowych ciśnieniach cząstkowych  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$  w półogniwie II, zerowym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie I i zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  w tym półogniwie.

2. Dla wyznaczenia funkcji  $\xi_j$  zaprojektowane zostały ogniwa 2 i 3. Zadaniem jest wyznaczenie SEM ogniw w stałej temperaturze, w trzech temperaturach: 550, 650 i 750° C, przy standardowych ciśnieniach cząstkowych  $\text{O}_2$  i  $\text{CO}_2$  w półogniwie II i zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie I. Wyznaczenie tych zależności będzie równocześnie testem odwracalności elektrody tlenkowej z elektrolitami stałymi  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  oraz  $\beta''$ -aluminian sodowy, po raz pierwszy użytymi do tego celu w stopionych węglanach alkalicznych.

3. Do wyznaczenia funkcji  $\psi_j$  posłużą alternatywnie ogniwa 2 i 3. Zadaniem jest wyznaczenie SEM ogniw w stałej temperaturze, w trzech temperaturach: 550, 650 i 750° C, przy równych ciśnieniach cząstkowych  $\text{O}_2$  w półogniwie I i w półogniwie II i zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{CO}_2$  w półogniwie II.

4. Do wyznaczenia funkcji  $\zeta_j$  posłuży ogniwo 2. Zamierzono izotermiczny pomiar jego SEM w jednej temperaturze 650° C, przy stałych ciśnieniach cząstkowych  $\text{O}_2$  w półogniwie I i  $\text{CO}_2$  w półogniwie II oraz zmiennym ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  w półogniwie II.

## IV. Metodyka przeprowadzonych badań

### IV.1. ZASTOSOWANE OGNIWA STĘŻENIOWE

#### IV.1.1. Zastosowane kombinacje półogniw.

W oparciu o dyskusję przedstawioną w rozdziale III, przeprowadzono pomiary SEM trzech wersji ogniw stężeniowych, stanowiących trzy odmienne konfiguracje półogniw stężeniowych:

#### Ogniwo 1

Półogniwo I.1  
elektroda  $O_2+CO_2$  /  $(Li+Na)_2CO_3$  (l)

Półogniwo II.1  
//  $(Li+Na)_2CO_3$  (l) / elektroda  $O_2+CO_2$

#### Ogniwo 2

Półogniwo I.2  
elektroda tlenowa /  $ZrO_2+Y_2O_3$   $\leftarrow$

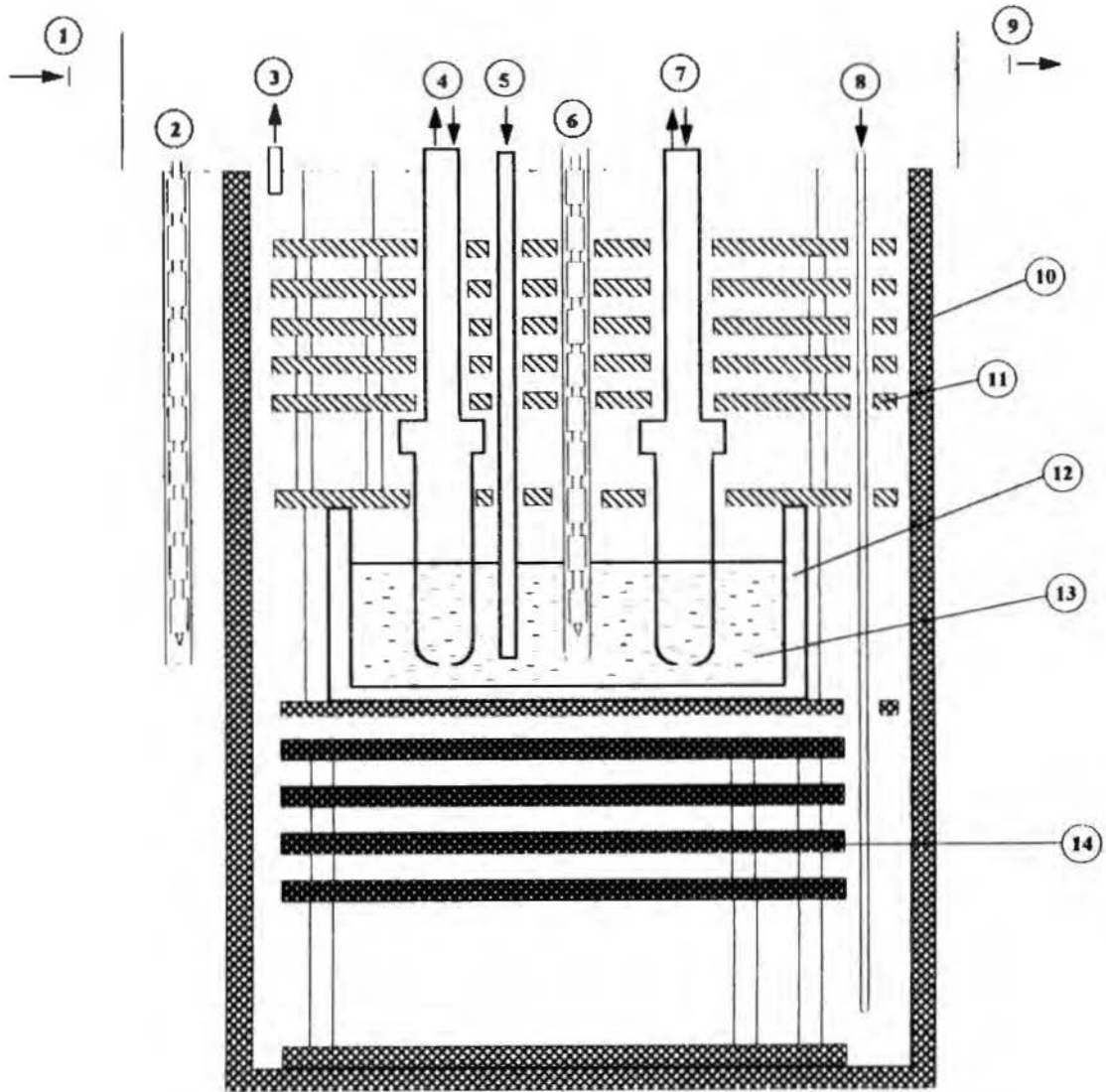
Półogniwo II.2  
//  $(Li+Na)_2CO_3$  (l) / elektroda  $O_2+CO_2$

#### Ogniwo 3

Półogniwo I.3  
elektroda tlenowa /  $\beta''$ - $Na^+$ -aluminian

Półogniwo II.3  
//  $(Li+Na)_2CO_3$  (l) / elektroda  $O_2+CO_2$

Na rysunku IV.1, jako przykład jednej z konfiguracji, przedstawiono ogniwo złożone z dwóch półogniw węglanowych (ogniwo 1).



Rys. IV.1. Ogólny schemat konstrukcji ogniwa złożonego z dwóch półogniw węglanowych (ogniwo 1). 1, 9, wlot i wylot wody chłodzącej stalową pokrywą komory pieca; 2, termopara Pt-PtRh10 w osłonie stalowej; 3, wylot gazu z przestrzeni pieca; 4, półogniwo I; 5, rura korundowa do nasycania elektrolitu „pośredniego” gazem ( $\text{CO}_2$  lub Ar); 6, termopara Pt-PtRh10 w osłonie korundowej; 7, półogniwo II; 8, rura stalowa do przepłukiwania pieca tym samym gazem, którym nasycano ciekły elektrolit ( $\text{CO}_2$  lub Ar); 10, stalowa, gazoszczelna obudowa komory pieca elektrycznego z pokrywą, (elementy grzewcze pominięto na rysunku); 11, srebrne ekrany przeciwpromienne; 12, tygiel korundowy; 13, stopiony elektrolit węglanowy; 14, korundowe ekrany przeciwpromienne.

#### *IV.1.2. Dobór najważniejszych materiałów.*

Bardzo niewiele materiałów wykazuje odporność na chemiczne działanie stopionych węglanów. Z materiałów ceramicznych, elektrycznie nie przewodzących, tylko korund spieczony w bardzo wysokich temperaturach wykazuje taką odporność. Z metali jedynie złoto uważane jest za wystarczająco odporne na korozję w stopionych węglanach. W literaturze brak jest informacji o odporności elektrolitów stałych na działanie stopionych węglanów. Prywatne informacje o niestabilności  $\beta''$ -aluminianu sodowego w tych elektrolitach nie zostały potwierdzone w pracach Zakładu Fizykochemii Soli Stopionych Instytutu Chemii Fizycznej PAN. Kształtki (zasklepione rurki) z tego materiału, wytworzone zarówno przez renomowaną firmę Ceramtec, Inc. w USA, jak i w próbnych seriach, przez Instytut Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, okazały się całkowicie odporne na działanie stopionego elektrolitu złożonego z węglanów  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  o składzie eutektycznym, w toku nieprzerwanych prób, trwających około 10 000 godzin, w temperaturze  $600^\circ\text{C}$ . O odporności wysokospieczonych wyrobów z  $\text{ZrO}_2$  na działanie stopionych węglanów nie ma dotąd w literaturze żadnych danych.

W niniejszej pracy, jako elektrycznie nie przewodzących części ogni, użyto jedynie wyrobów z korundu firmy Degussit, zaś jako metalu pozostającego w bezpośrednim kontakcie ze stopionymi węglanami - złota. Elementy ze stali kwasoodpornej - na przykład złączki (na rysunkach IV.2 i IV.3), pozostawały poza strefą oddziaływania stopionego elektrolitu.

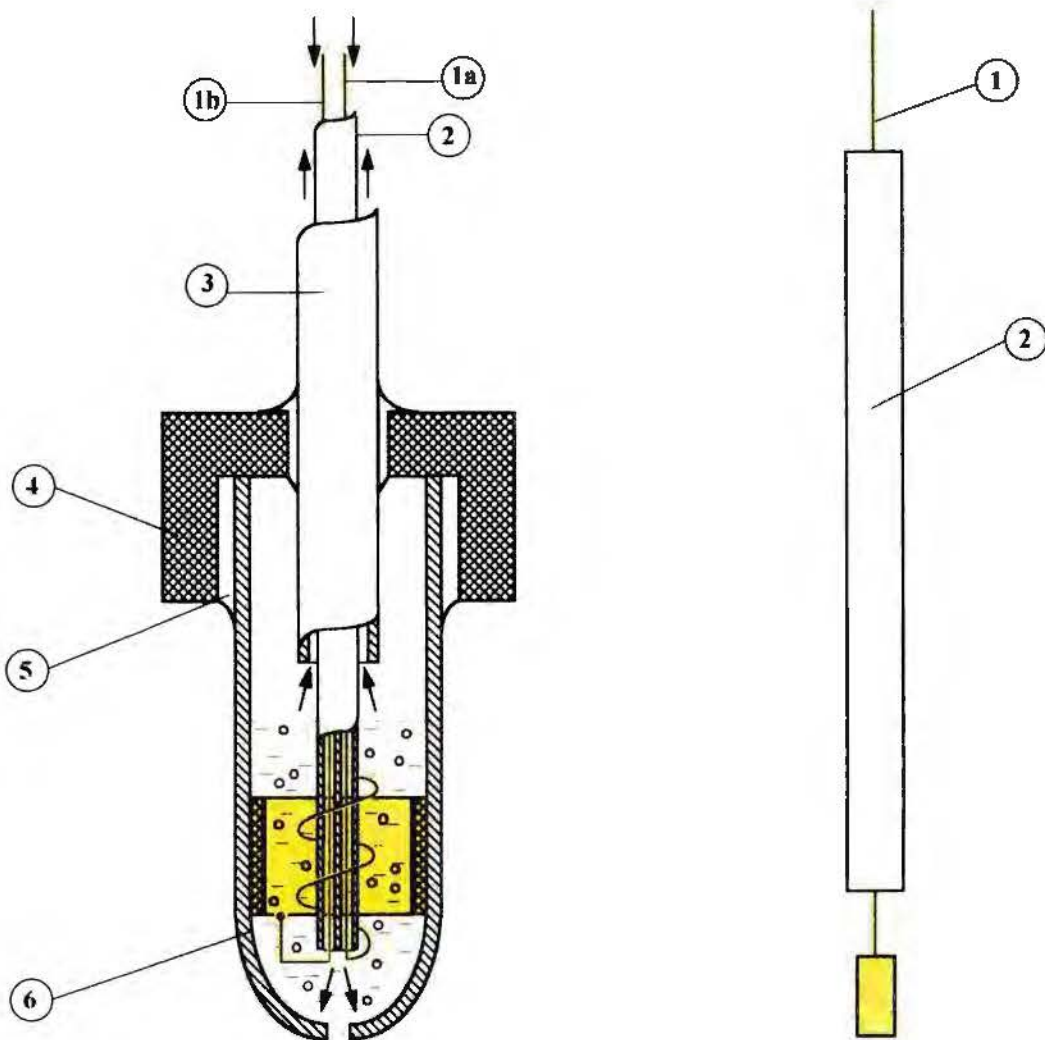
#### *IV.1.3. Półogniwo z zastosowaniem stopionego eutektyku węglanów ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).*

Półogniwo „węglanowe” stosowane było w dwóch wersjach, przedstawionych na rysunku IV.2.

Wersja (a) stosowana była w ogniwie złożonym z dwóch półogniw „węglanowych”. W wersji tej dwa jednakowe półogniwa, nasycone gazami o odmiennym składzie, oddzielone były od siebie przez „pośredni” elektrolit węglanowy, nasycony argonem. Elektrolityczny kontakt zapewniały otwory o średnicy około 0,1 mm w zasklepionych rurkach korundowych, które zabezpieczały kontakt elektrolityczny przy bardzo powolnym mieszaniu się elektrolitów. Otwory te wykonano przez perforację

mechaniczną lub przez perforację laserową (w Instytucie Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie, któremu autorka składa podziękowanie).

Wersja (b), prostsza od poprzedniej, zastosowana być mogła w kombinacji z jednym z półogniw z elektrolitem stałym.



Rys. IV.2. Schemat budowy półogniwa ze stopionym elektrolitem węglanowym.

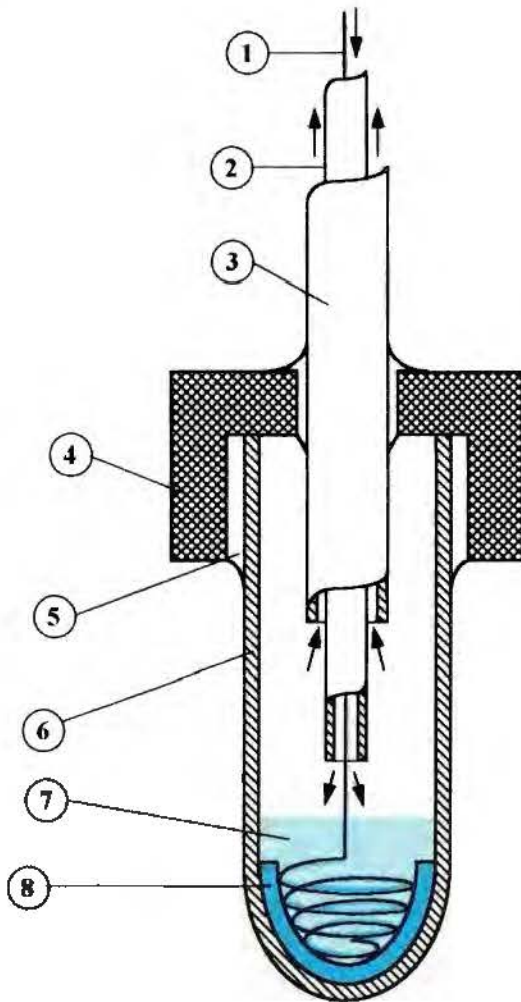
Wersja (a) - 1a, drut Au zakończony spiralą, zanurzoną w elektrolicie; 1b, drut Au zakończony cylindrem z blachy Au, zanurzonym w elektrolicie; 2, rurka korundowa dwudrożna, śr.  $\phi$  4/1,2x2 mm; 3, rurka korundowa śr.  $\phi$  8/5 mm; 4, złączka ze stali kwasoodpornej; 5, uszczelnienie ceramiczne; 6, zasklepiąca rurka korundowa, śr. 16/12 mm z otworkiem śr.  $\phi$  0,1 mm w dolnej części. Strzałki oznaczają kierunek przepływu gazu.

Wersja (b) - 1, drut Au zakończony blaszką Au; 2, rurka korundowa jednodrożna śr.  $\phi$  3/1,6.



IV.1.4. Półogniwa z zastosowaniem elektrolitów stałych:  $\beta''$ -aluminiumu sodu i tlenku cyrkonu domieszkowanego tlenkiem itru.

Konstrukcja półogniwa z elektrolitem stałym przedstawiona jest na rysunku IV.3. Służyła ona jako półogniwo tlenowe. Ze względu na stwierdzone dobre elektrokatalityczne własności srebra, dla reakcji elektrodowej jonizacji tlenu lub utleniania jonu tlenkowego (Zipprich, Wiemhöfer, Vohrer, Göpel, 1995; Hara, Macdonald, 1997) zastosowano elektrodę z tego metalu w postaci proszku i drut srebrny jako doprowadzenie prądowe.



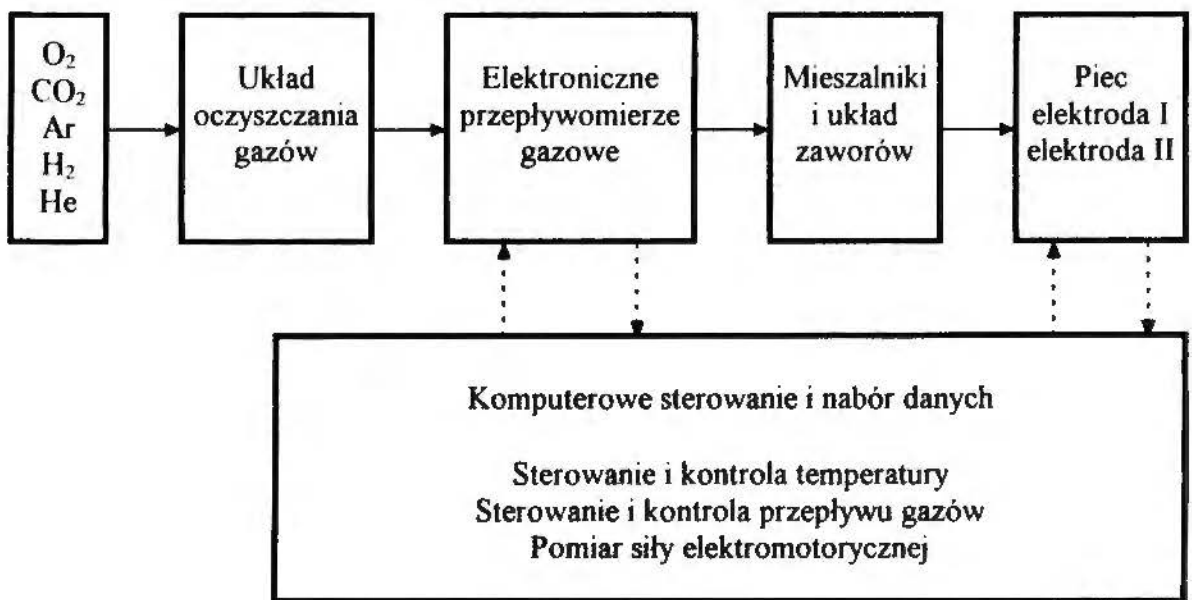
Rys. IV.3. Schemat budowy półogniwa z elektrolitem stałym, użytego jako półogniwo tlenowe, z zastosowaniem Ag jako materiału elektrodowego. 1, drut Ag, zakończony spiralą zanurzoną w proszku Ag; 2, rurka korundowa jednodrożna, śr.  $\phi$  3/1,6 mm; 3, rurka korundowa, śr.  $\phi$  8/5 mm; 4, złącze ze stali kwasoodpornej; 5, uszczelnienie ceramiczne; 6, zasklepiona rurka z  $\beta''$ -aluminiumu sodu lub  $ZrO_2+Y_2O_3$ ; 7, proszek Ag; 8, warstwa Ag metalicznego. Strzałki oznaczają kierunek przepływu gazu.

Dla optymalizacji kontaktu powstałej w ten sposób porowatej elektrody srebrnej z elektrolitem stałym, wewnętrzna powierzchnia rurki z tego elektrolitu, w jej końcowej zasklepionej części, pokrywana była przylegającą warstwą srebra przez uprzednie pokrycie jej zawieszoną tego metalu w terpentynie i wypalenie jej w temperaturze 650°C. Dopiero do tak przygotowanej rurki z elektrolitu stałego wprowadzana była elektroda z luźnego proszku srebra.

## IV.2. ZESTAW DO POMIARU SEM STĘŻENIOWYCH OGNIW GAZOWYCH

### IV.2.1. Schemat zestawu.

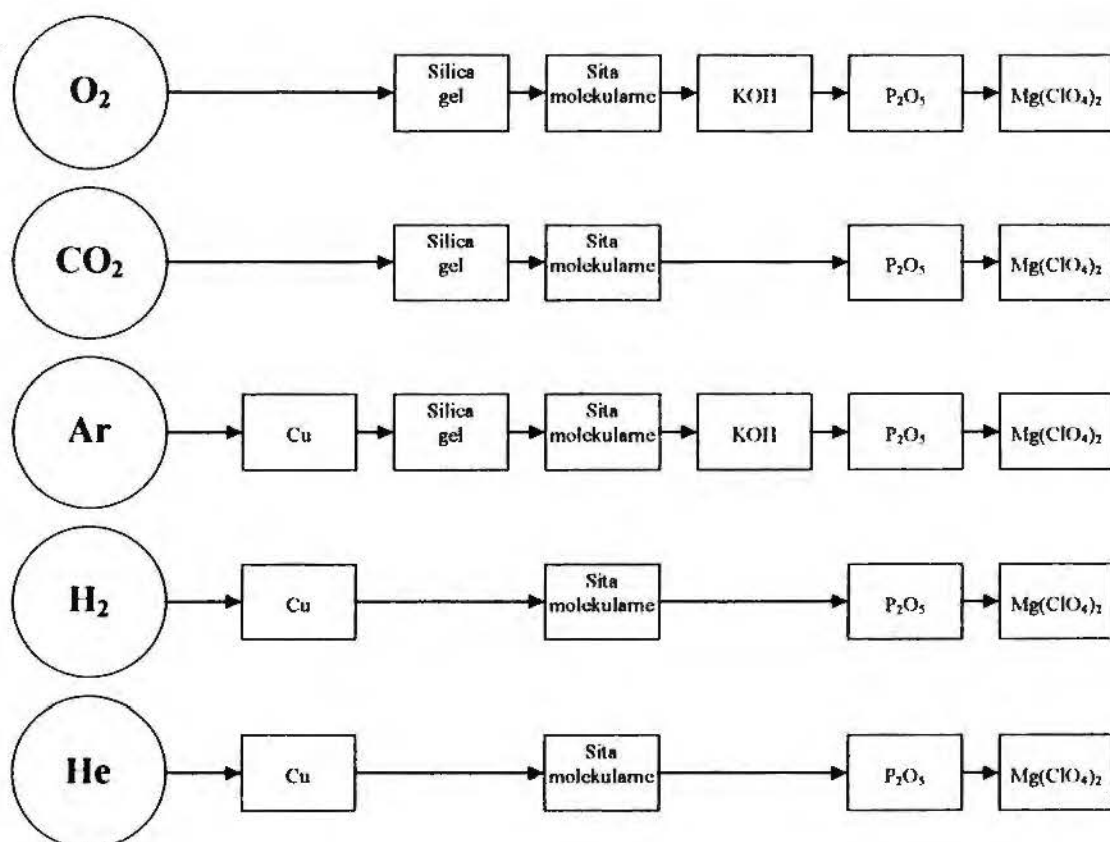
Całość zestawu pomiarowego przedstawiona jest schematycznie na rysunku IV.4.



Rys. IV.4. Schemat zestawu pomiarowego do wyznaczania SEM ogniw.

### IV.2.2. Układ zasilania gazami.

Do zasilania ogniwa używano gazów technicznych: O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i Ar, które poddawano starannemu odwadnianiu, lub H<sub>2</sub> i He, które poddawano odtlenianiu. Na rysunku IV.5 przedstawiono schemat systemu do oczyszczania gazów.



Rys. IV.5. Schemat systemu kolumn do osuszania, i/lub odtleniania gazów

W tabeli IV.1 przedstawiono, według danych (Trusell, Harvey, 1963), prężności pary wodnej nad poszczególnymi substancjami odwadniającymi. Liczby te uzasadniają kolejność poszczególnych kolumn w systemie.

Tabela IV.1. Prężność pary wodnej nad substancjami odwadniającymi.

Substancja	Prężność pary wodnej [Pa]
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·0,12H <sub>2</sub> O	0,028
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,495
Sita molekularne 5A	0,537
Silica gel	9,635

Osuszone i/lub odtlenione gazy podawane były do mieszalników, przy czym ich przepływy regulowane były przez elektroniczne regulatory przepływu, firmy Bronkhorst Hightech, typu F-201C-FA-22-V i F-201C-FA-22-Z, współpracujące z jednostką sterującą E-5500 tej samej firmy. Tak regulowane przepływy pozwalały na sporządzanie mieszanek gazowych, w których ciśnienie cząstkowe każdego składnika regulowane być mogło w granicach od 0,03 do 1, przy ciśnieniu całkowitym równym 1 atm. Po opuszczeniu mieszalników, bezpośrednio przed wprowadzeniem do półogniw, mieszanki gazowe poddawane były dosuszaniu w kolumnach ze sproszkowanym  $Mg(ClO_4)_2$ , a potem przechodziły przez detektory śladów wody, wypełnione tym samym związkami. Takie same detektory śladów wody umieszczone były również na wylocie gazów z półogniw. Kontrola wagowa detektorów wlotowych pozwalała na sprawdzenie skuteczności procesu odwadniania gazów, zaś kontrola wagowa detektorów wylotowych - na skuteczność procesu usuwania produktów hydrolizy z elektrolitu węglanowego.

#### *IV.2.3. Układ regulacji temperatury pieca.*

Temperatura układu mierzona była z dokładnością  $\pm 1^\circ$  termoparą zanurzoną w elektrolicie na tę samą głębokość, co obydwie półogniwa, a jej stałość utrzymywano z dokładnością  $\pm 2^\circ$  za pomocą komputera z odpowiednimi przetwornikami analogowo-cyfrowymi i cyfrowo-analogowymi, z wykorzystaniem odpowiedniego programu.

#### *IV.2.4. Układ pomiaru SEM ogniw.*

Zasadniczy pomiar SEM badanych ogniw odbywał się za pomocą komputera z dokładnością do 1 mV, przy oporności wejściowej systemu pomiarowego rzędu  $10^8$  ohm. Użycie tego systemu pozwalało na ciągłą rejestrację danych w czasie wielotygodniowych pomiarów i na wyróżnienie właściwych wartości napięć, które po każdorazowej zmianie składu gazów zasilających półogniwa, zmieniały się w czasie, aż do momentu ustalenia równowag.

Odczyt komputerowy mógł być w każdym momencie zweryfikowany pomiarem dokonywanym za pomocą zwykłego woltomierza cyfrowego, a także za pomocą klasycznego układu kompensacyjnego z ogniwnem Westona, jako napięciem kalibrującym, i z galwanometrem, jako wskaźnikiem kompensacji. Ten pozornie staroświecki układ pomiarowy pozwalał na stwierdzenie, czy w badanym ogniwie nie

wzrósł opór wewnętrzny, co zwykle świadczy o przerwaniu się poprawnego kontaktu elektrolitycznego, a czego nie mogą wykazać przyrządy elektroniczne o wysokim oporze wejściowym.

#### IV.3. UŻYTE ODCZYNNIKI

W pracy użyto następujące odczynniki i materiały:

##### Odczynniki:

- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - węglan litu, 99%, A.C.S.Reagent, Aldrich - Niemcy;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - węglan sodu, 99,95-100,05%, A.C.S.Primary Standard, Aldrich-Niemcy;
- KOH - wodorotlenek potasu, cz.d.a., „ETHYL”-Francja;
- Sita molekularne typ 5A, Zakłady Chemiczne Inowrocław-Mątwy;
- Silica gel - POCh-Gliwice;
- $\text{P}_2\text{O}_5$  - pięciotlenek fosforu, POCh-Gliwice;
- $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  - nadchloran magnezu, BDH Laboratory Supplies Poole-Anglia;

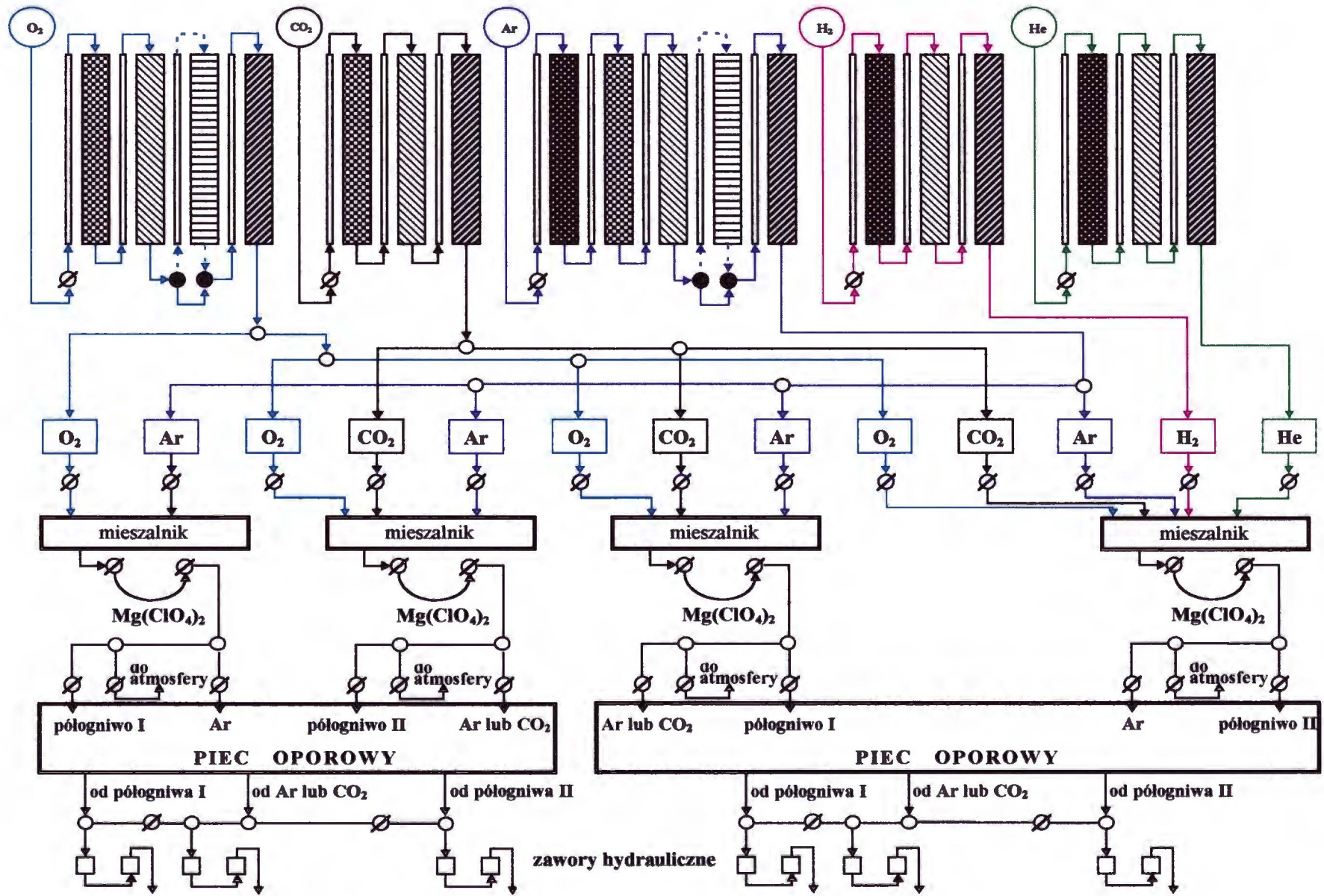
##### Materiały ceramiczne i metale szlachetne:

- $\text{ZrO}_2$  (dotowany  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) - rurka zasklepiąca, (przewodnik jonów  $\text{O}^{2-}$ ) - Degussit - Niemcy;
- $\text{ZrO}_2$  (dotowany  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) - rurka zasklepiąca, (przewodnik jonów  $\text{O}^{2-}$ ) - Gimex Technische Keramiek B.V. - Holandia;
- $\beta''$ -  $\text{Na}^+$  - alumina - rurka zasklepiąca, (przewodnik jonów  $\text{Na}^+$ ) - Ceramtec, Inc.Ohio, UT, USA;
- ceramika korundowa - Degussit - Niemcy;
- złoto, srebro, platyna o klasie czystości chemicznej 99,9% (3N);

##### Gazy:

- wodór techniczny;
- dwutlenek węgla techniczny;
- argon techniczny;
- hel czysty;
- metan;
- tlen;

Rys. IV.6. Schemat przepływu gazów przez aparaturę.



Droga gazów zasilających ogniwo, co schematycznie przedstawiono na rysunku IV.6, przebiega według kolejnych etapów:

- układ osuszania,
- system zaworów i trójników,
- elektroniczne przepływomierze gazowe,
- mieszalniki,
- ostatni etap odwadniania,
- metalowe przewody (Cu) i szklane zawory,
- ogniwo,
- zawory hydrauliczne (kontrola przepływu).

#### IV.4. PROCEDURA POMIARÓW

Przed umieszczeniem w ogniwie, przyrządzona mieszanina węglanów  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  o składzie eutektycznym (53% mol  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  i 47% mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) poddawana była stopieniu i przez ciekły roztwór przepuszczany był dwutlenek węgla przez czas około 50 godzin. Tak przygotowany elektrolit umieszczony był w tyglu ogniwa pomiarowego. Całość ogniwa wprowadzona była do suchej komory pieca (rys.IV.1). Po jej uszczelnieniu przez jej całą przestrzeń przepuszczany był Ar przez czas około 50 godzin. Ten sam gaz płynął przez rurkę z  $\text{ZrO}_2$  lub z  $\beta''$ -aluminianu sodowego w celu usunięcia z niej wilgoci i powietrza. Po 50 godzinach temperatura pieca była stopniowo podwyższana w ciągu następnych 50 godzin, aż do stopienia elektrolitu ( $500^\circ\text{C}$ ). Po stopieniu, utrzymywano stałą temperaturę  $550^\circ\text{C}$ , a elektrolit barbotowano gazem  $\text{CO}_2$  aż do zaniku wody w detektorach wypełnionych  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  i umieszczonych na wyjściu z przestrzeni głównej ( $0 \pm 1$  mg  $\text{H}_2\text{O}$  na dobę). W ten sposób usuwano tak dalece, jak to było możliwe, wodorotlenki ze stopionego elektrolitu i doprowadzano stężenie rozpuszczonych w nim tlenków do poziomu minimalnego. Osiągano to po czasie około 150 godzin. Przez ten czas przez półogniwo z elektrolitem stałym płynął również argon.

W ten sposób, utrzymując temperaturę wyższą niż temperatura topnienia elektrolitu, czyli temperaturę powyżej  $550^\circ\text{C}$ , przygotowywano układ do cyklu

pomiarowego, dla różnych stężeń gazów i różnych temperatur, który trwał około 5000 godzin. Taką procedurę zastosowano do każdego z trzech typów ogniw.

Z chwilą rozpoczęcia cyklu pomiarowego do przestrzeni półogniwa węglanowego, na elektrodę złotą, wprowadzano mieszaninę  $O_2$ ,  $CO_2$  i Ar o kontrolowanym składzie, zaś do półogniw tlenkowych: w przypadku ogniwa 1, wprowadzano mieszaninę tych samych gazów o odmiennym składzie, w przypadku ogniw 2 i 3, do rurek z elektrolitów stałych wprowadzano mieszaninę Ar i  $O_2$  o kontrolowanym składzie. Przepływ gazów odbywał się przy stałej temperaturze, regulowanej z podaną poprzednio dokładnością, aż do czasu uzyskania stałości mierzonej siły elektromotorycznej ogniwa w granicach  $\pm 1$  mV. Osiągane to było zwykle po czasie od kilku do kilkudziesięciu godzin dla przepływu gazu o danym składzie. Po wielokrotnym skontrolowaniu stałości (w czasie do 5 godzin) mierzonej siły elektromotorycznej ogniwa, dobierano następny skład gazów zasilających ogniwo.

Pomiary prowadzono w ten sposób, że dla danej temperatury w jednym z półogniw utrzymywany był stały skład gazów, podczas gdy w drugim zmieniane było ciśnienie cząstkowe jednego ze składników gazów w granicach od 3 do 100%.

Po wykonaniu całej serii pomiarów w powyższym reżimie, w danej temperaturze, przechodzono na pomiary w innej temperaturze.



## V. Wyniki pomiarów siły elektromotorycznej gazowych ogniw stężeniowych

### V.1. WYZNACZONE ZALEŻNOŚCI SEM OGNIWA 1 OD ZMIENNEGO CIŚNIENIA CZĄSTKOWEGO CO<sub>2</sub> W PÓŁOGNIWIE I, PRZY STANDARDOWYCH CIŚNIENIACH CZĄSTKOWYCH O<sub>2</sub> I CO<sub>2</sub> W PÓŁOGNIWIE II

#### V.1.1. Wyznaczanie zależności funkcji $\omega_1$ od temperatury.

Dla ogniwa 1, złożonego z dwóch półogniw o różnym składzie gazów na elektrodach i wspólnym elektrolicie Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wyznaczono SEM przy standardowym składzie gazów w półogniwie II: 0,67 P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>II</sup> + 0,33 P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>II</sup> i przy zmiennym składzie gazów w półogniwie I: P<sub>CO<sub>2</sub></sub><sup>I</sup> + P<sub>Ar</sub><sup>I</sup> = 1, P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>I</sup> = 0<sup>\*)</sup>. Mierzona była zależność SEM tego ogniwa od temperatury przy następujących ciśnieniach cząstkowych CO<sub>2</sub> w półogniwie I: 0,125; 0,250; 0,500; 0,750; 1,000<sup>\*)</sup>.

Wykonane dla tego ogniwa pomiary SEM charakteryzują się mniejszą precyzją niż pomiary z użyciem półogniw z elektrolitami stałymi. Całkowite wyeliminowanie mieszania się elektrolitu ciekłego, nasyconego gazami o składach odmiennych w dwóch półogniwach, mimo zachowania szczególnych ostrożności (mała średnica otworów łączących te elektrolity, stałość całkowitego ciśnienia gazów w obydwóch półogniwach, przeciwdziałająca przepływowi elektrolitu pomiędzy nimi), nie jest prawdopodobnie możliwe. Wyniki pomiarów SEM ogniwa 1 posłużą dalej jako dane dodatkowe dla sprawdzenia zależności wyznaczonych z SEM ogniw 2 i 3.

Wyznaczone zależności funkcji

$$\omega_1 = A_{\omega_1}^T T + B_{\omega_1}^T \quad , \quad (V.1)$$

<sup>\*)</sup> w tej pracy ciśnienia cząstkowe CO<sub>2</sub> podawane są w [atm]

(gdzie  $\omega_1$  jest funkcją zdefiniowaną wzorem (III.136), zaś  $A_{\omega_1}^T$  i  $B_{\omega_1}^T$  są parametrami zależności liniowej, wyznaczonymi przez pomiar), dla różnych wartości ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$ , podane są w tabeli V.1.

Tabela V.1. Parametry zależności liniowych funkcji  $\omega_1$  od temperatury, dla różnych ciśnień cząstkowych  $P^1(\text{CO}_2)$ .

$P^1(\text{CO}_2)$	$A_{\omega_1}^T$	$B_{\omega_1}^T$
0,125	$3,0 \cdot 10^{-4}$	-2,430
0,250	$-1,7 \cdot 10^{-3}$	0,034
0,500	$8,0 \cdot 10^{-5}$	-1,215
0,750	$-5,0 \cdot 10^{-4}$	-1,458
1,000	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	-0,879

Jak widać, wyznaczone wartości  $\omega_1$  zależą od temperatury tylko w nieznacznym stopniu i poza przypadkiem  $P_{\text{CO}_2}^1 = 0,250$ , mogą być z dobrym przybliżeniem uznane za niezależne od temperatury.

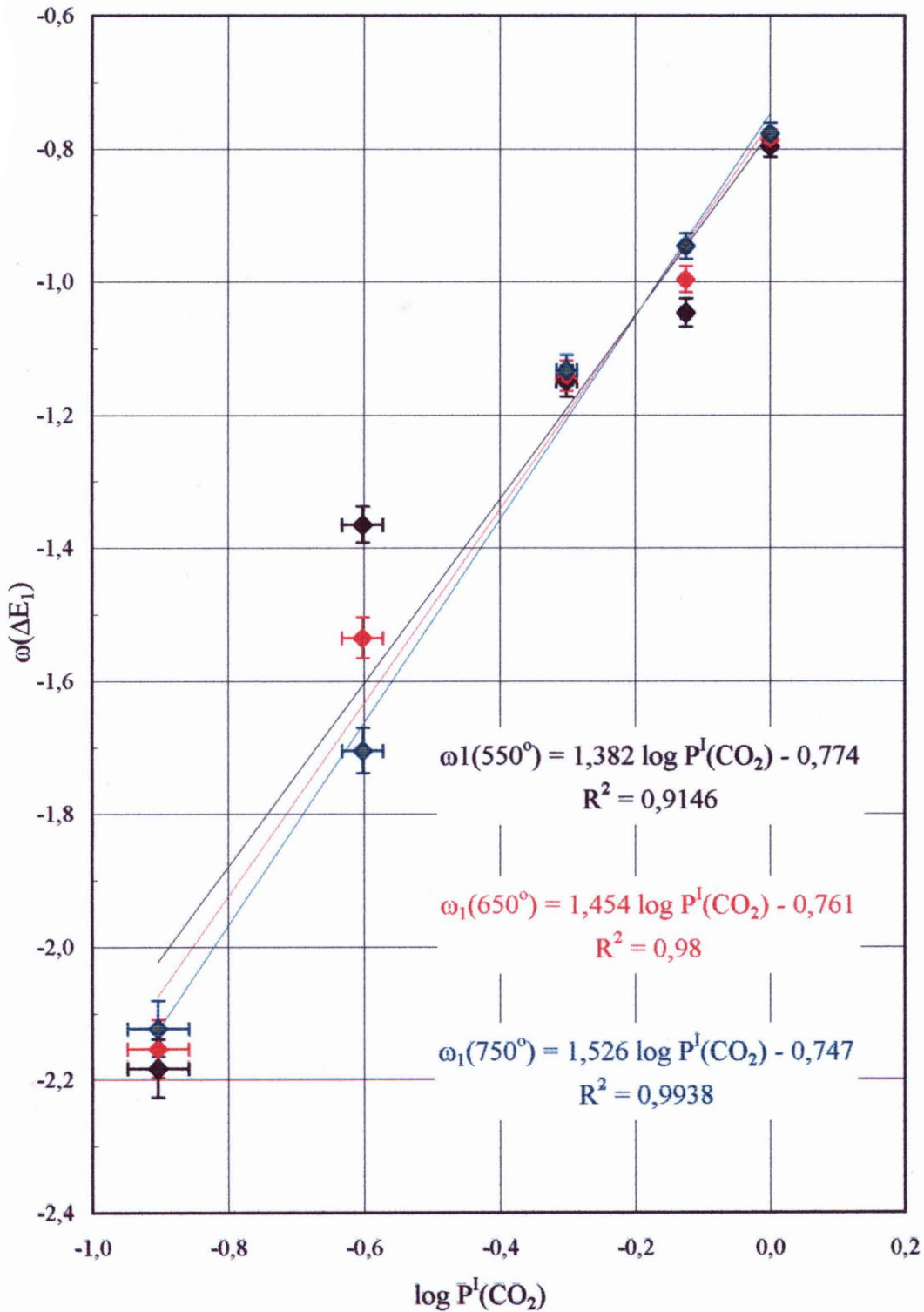
#### V.1.2. Obliczanie zależności parametru $\omega_1$ od ciśnienia cząstkowego $\text{CO}_2$ w półogniwie I.

Na podstawie powyższych zależności temperaturowych obliczono wartości funkcji  $\omega_1$  w trzech temperaturach: 550, 650 i 750° C. Wyliczone parametry przedstawione są na rysunku V.1 jako liniowe zależności od logarytmu ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  w półogniwie I

$$\omega_1 = A_{\omega_1} \log P_{\text{CO}_2}^1 + B_{\omega_1} \quad , \quad (\text{V.2})$$

gdzie  $A_{\omega_1}$  i  $B_{\omega_1}$  są parametrami zależności liniowej, wyznaczonymi przez pomiar. Wykresy na tym rysunku mają spójny charakter, mimo pośredniego charakteru metody, jaką posłużono się do ich wyznaczenia.

W tabeli V.2 zestawiono parametry korelacji liniowej dla zależności przedstawionych na rysunku V.1.



Rys. V.1. Wyznaczona zależność funkcji  $\omega(\Delta E_1)$  od  $\log P^I(\text{CO}_2)$ , z pomiarów SEM ogniwa 1, w trzech temperaturach.

Obliczone na podstawie funkcji  $\omega(\Delta E_1) = f(T)$  przy danym  $P^I\text{CO}_2$ .

Tabela V.2. Parametry zależności liniowych  $\omega_1 = A_{\omega,1} \log P_{CO_2}^I + B_{\omega,1}$ , wyznaczonych dla trzech temperatur i przedstawionych na rysunku V.1.  $R$  - współczynnik korelacji liniowej.

Temperatura [° C]	$A_{\omega,1}$	$B_{\omega,1}$	$R^2$
550	1,382	-0,774	0,915
650	1,454	-0,761	0,980
750	1,526	-0,747	0,994

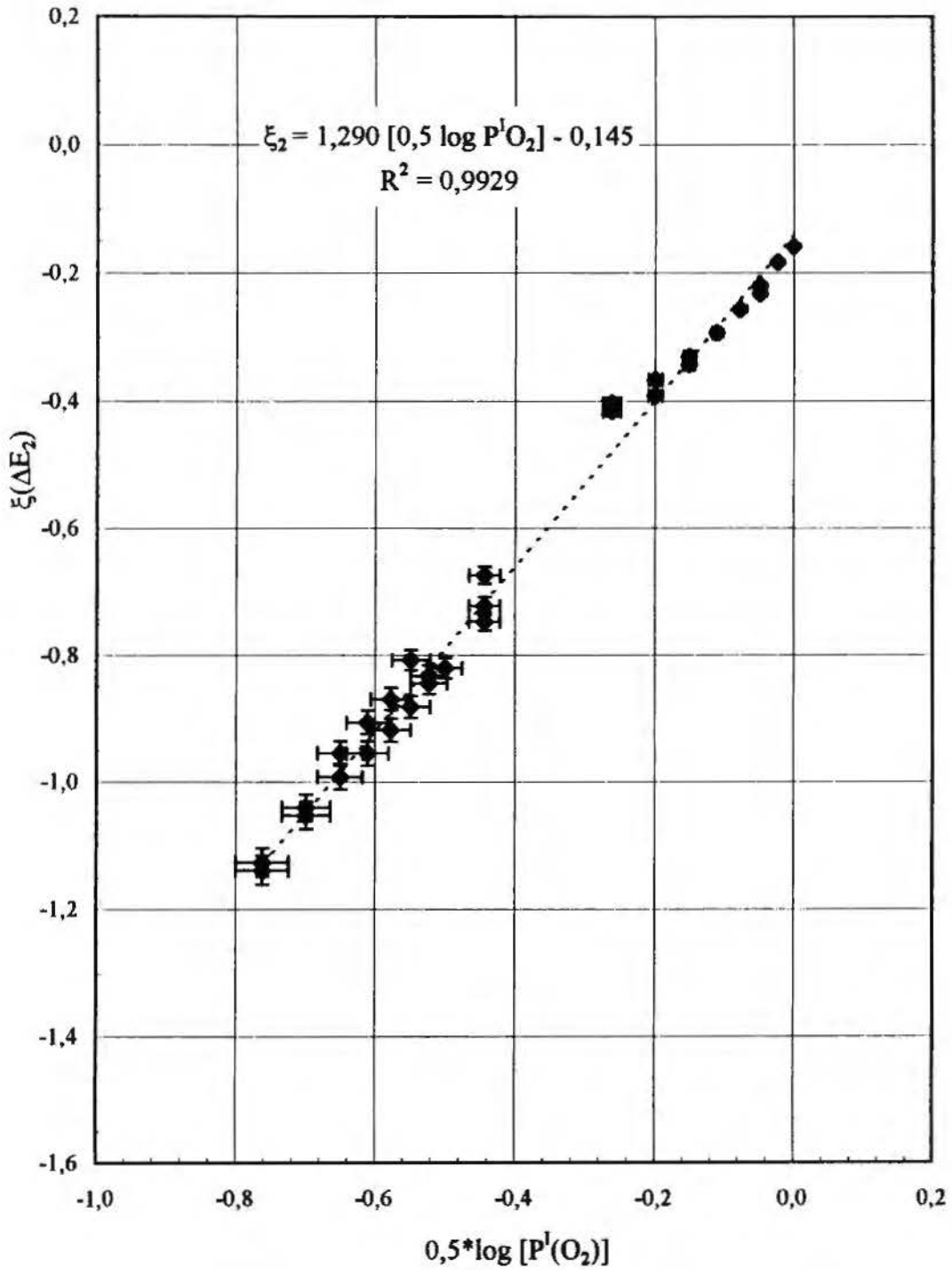
## V.2. WYZNACZONE ZALEŻNOŚCI SEM OGNIW 2 I 3 O STANDARDOWYCH CIŚNIENIACH CZĄSTKOWYCH $O_2$ I $CO_2$ W PÓLOGNIWACH II, OD ZMIENNEGO CIŚNIENIA CZĄSTKOWEGO $O_2$ W PÓLOGNIWACH I

### V.2.1. Wyznaczanie zależności funkcji $\xi$ od ciśnienia cząstkowego tlenu w półogniwach I.

Na rysunkach V.2 - V.8 przedstawione są, w postaci zależności funkcyjnej, wyniki pomiarów SEM ogniw 2 i 3, w których w półogniwach II ciśnienia cząstkowe  $O_2$  i  $CO_2$  miały standardowe wartości, odpowiednio 0,33 i 0,67. Zależności funkcyjne mają formę

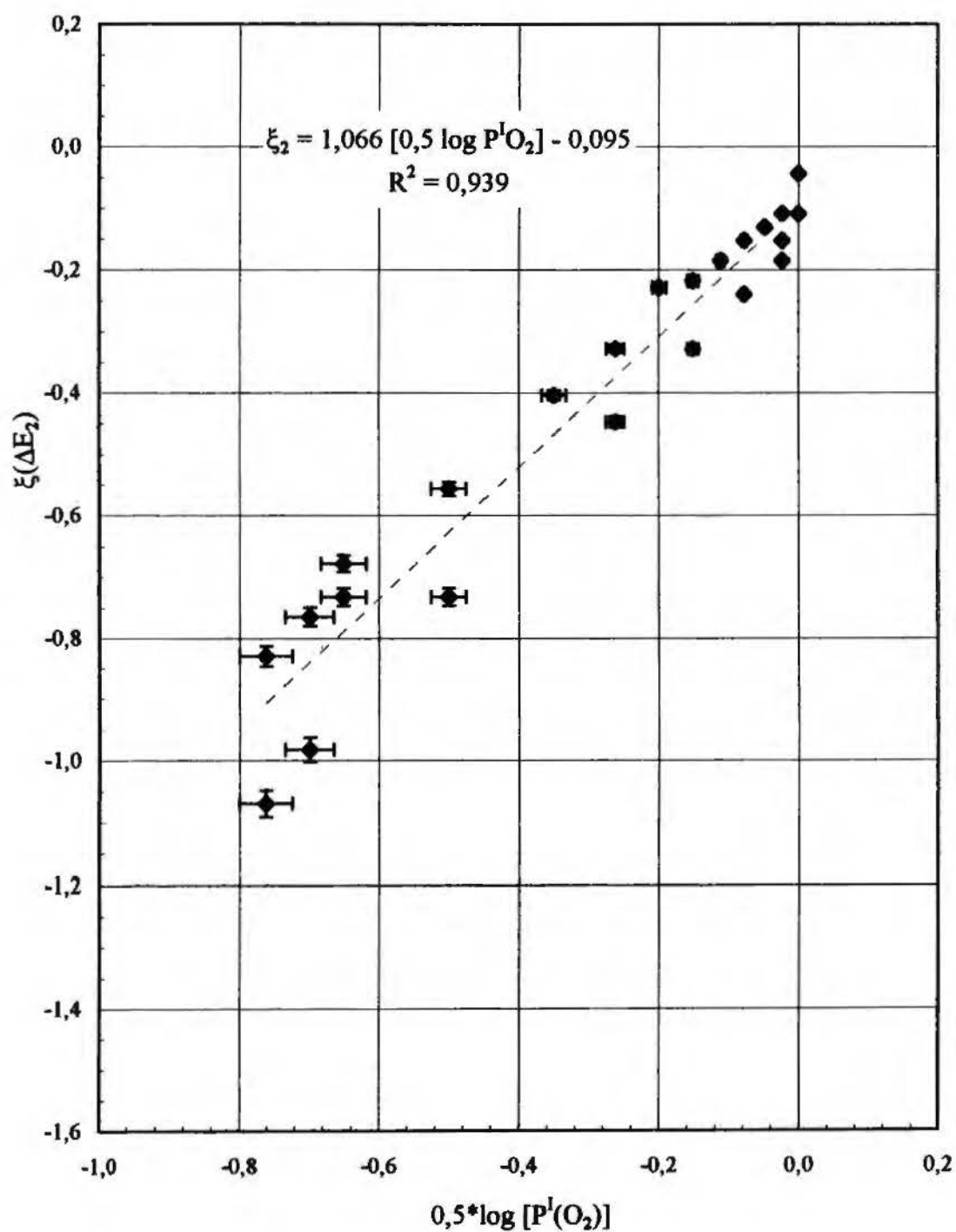
$$\xi_{2,3} = A_{\xi_{2,3}} (0,5 \log P_{O_2}^I) + B_{\xi_{2,3}} \quad , \quad (V.3)$$

gdzie  $\xi_{2,3}$  oznacza funkcję SEM ogniwa, zdefiniowaną wzorem (III.137), zaś  $A_{\xi_{2,3}}$  i  $B_{\xi_{2,3}}$  są parametrami zależności liniowej, wyznaczonymi przez pomiar. W tabeli V.3 zestawiono parametry korelacji liniowej dla zależności przedstawionych na rysunkach V.2 - V.8.



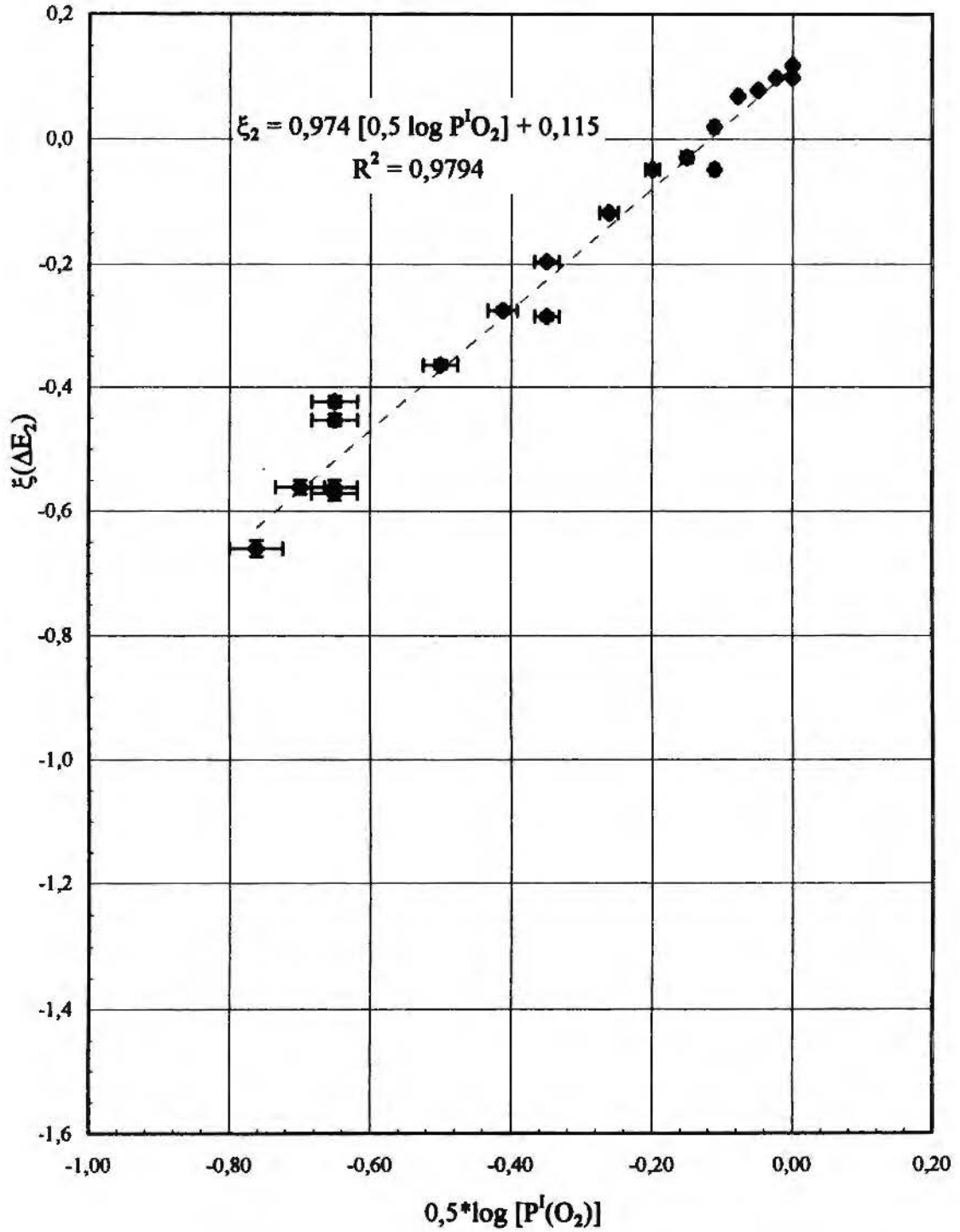
Rys. V.2. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_2)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2.

Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $550^\circ C$ .

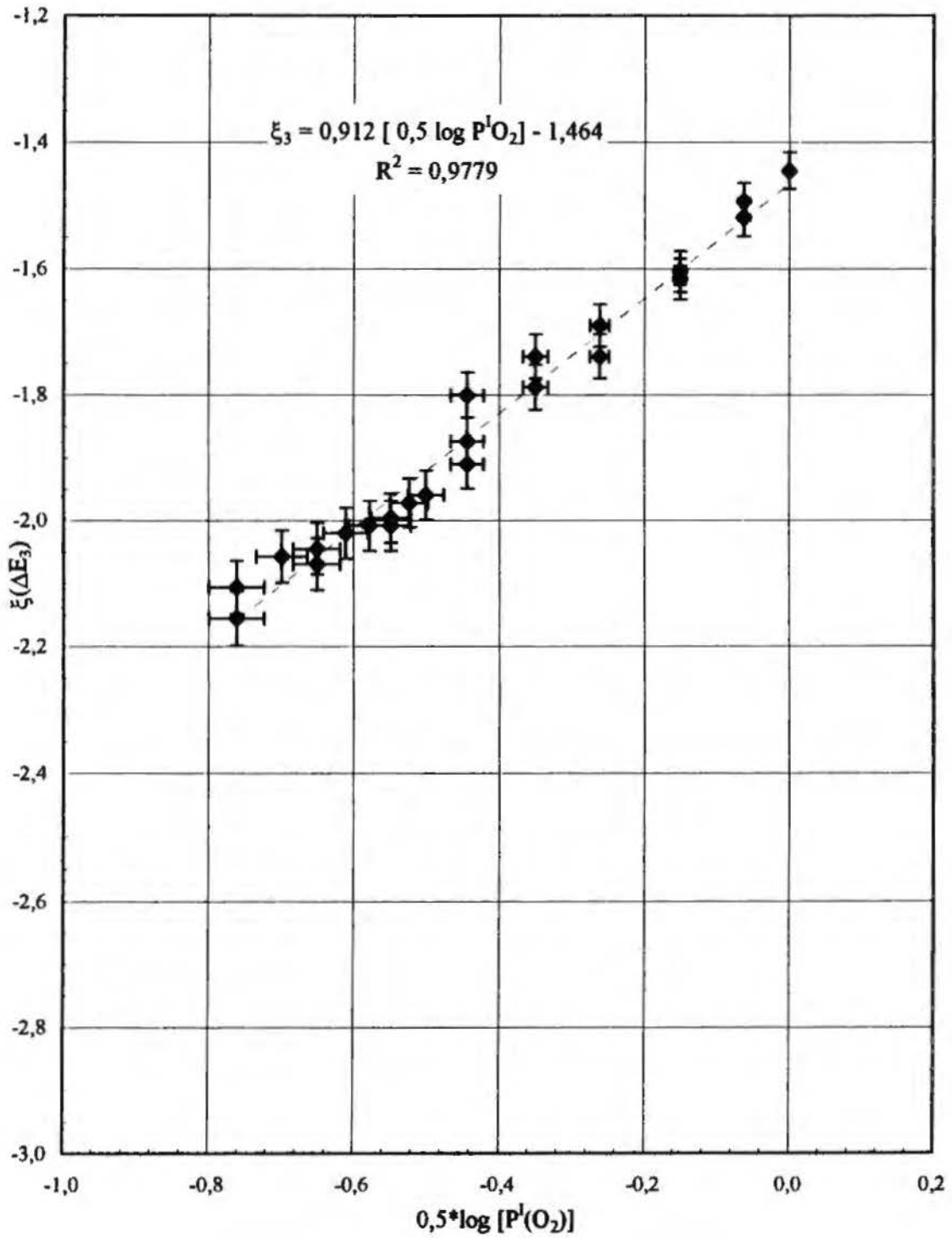


Rys.V.3. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_2)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2.

Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $650^\circ C$ .



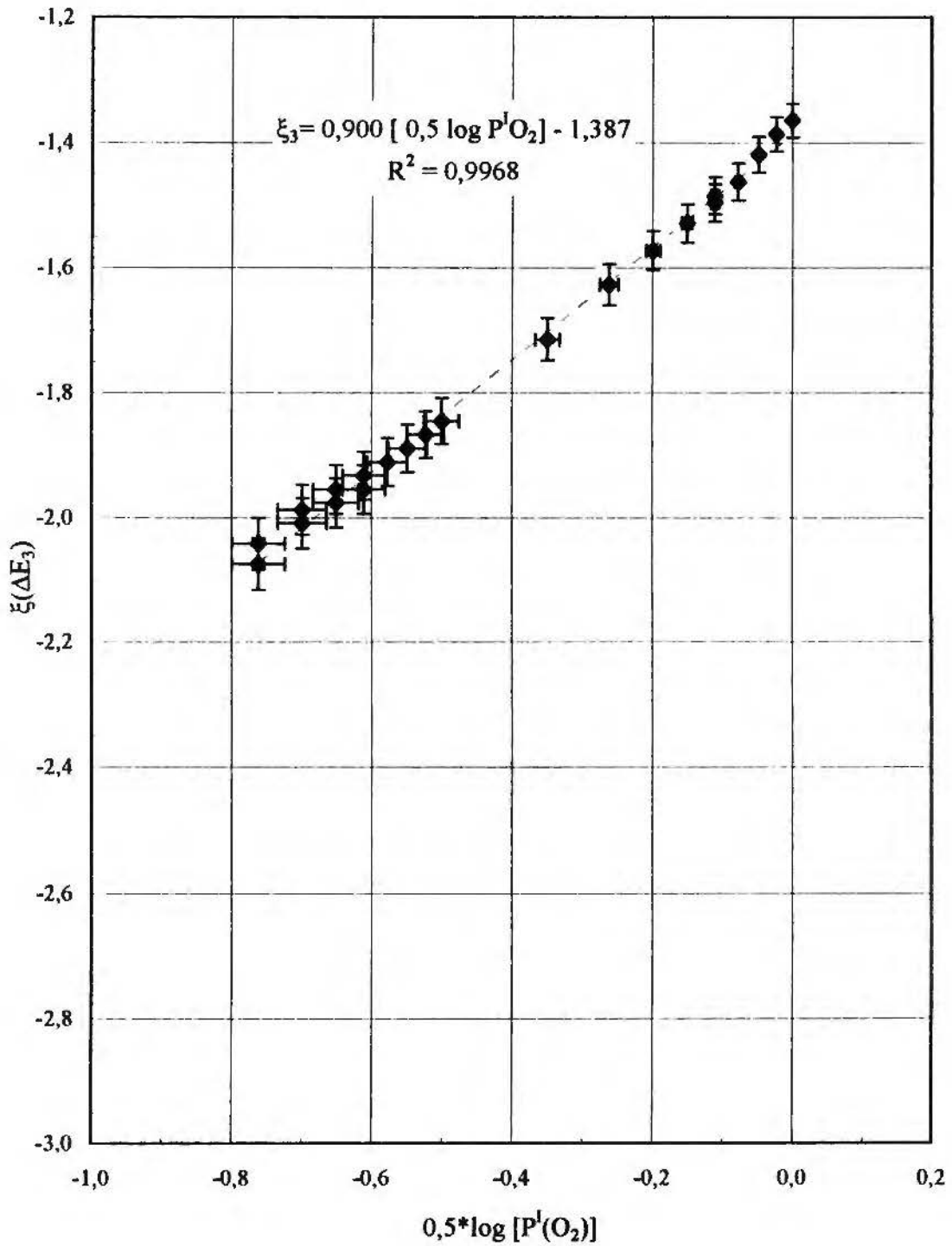
Rys. V.4. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_2)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2.  
Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $750^\circ C$ .



Rys. V.5. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_3)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 3.

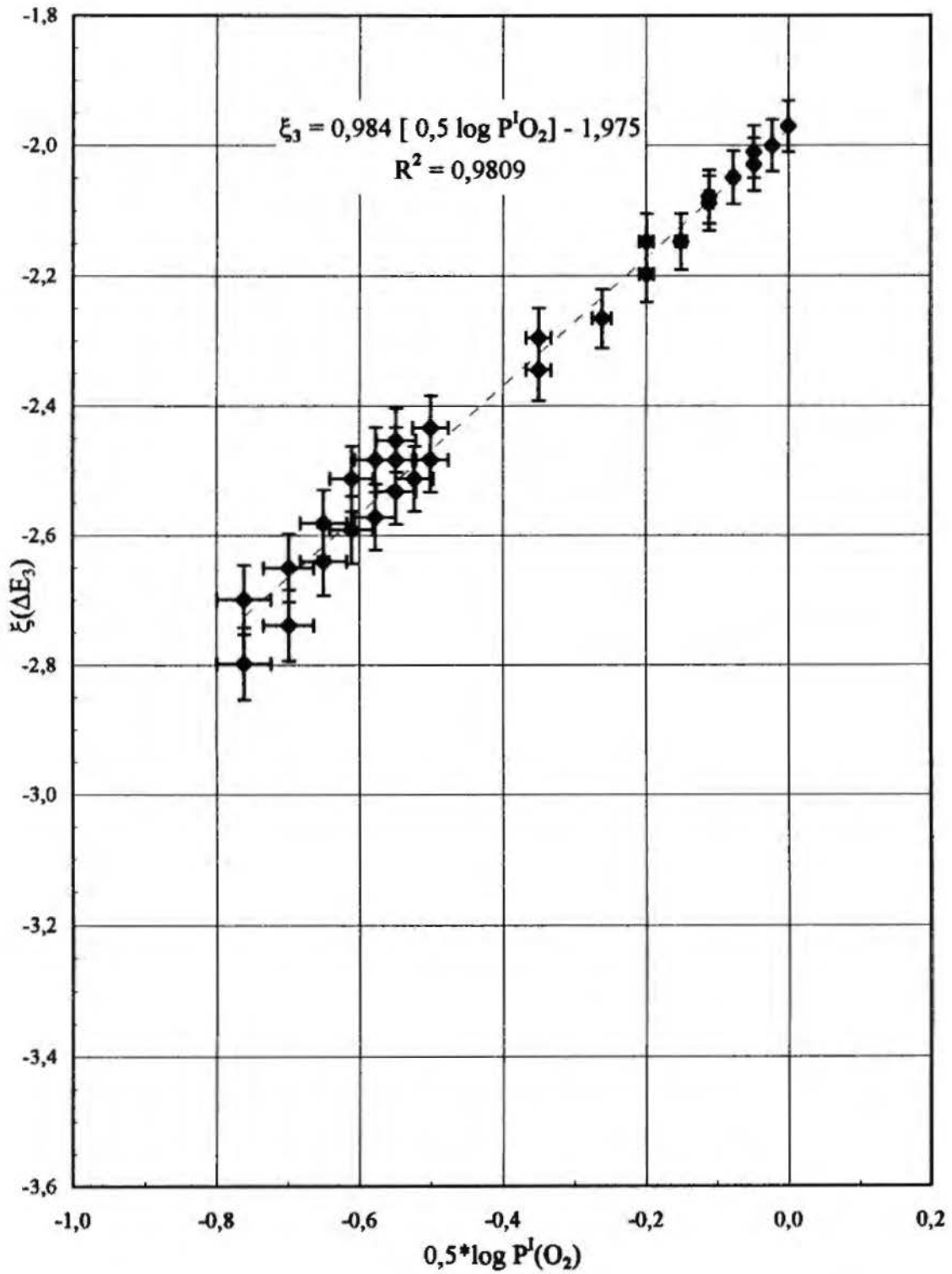
Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $550^\circ C$ .





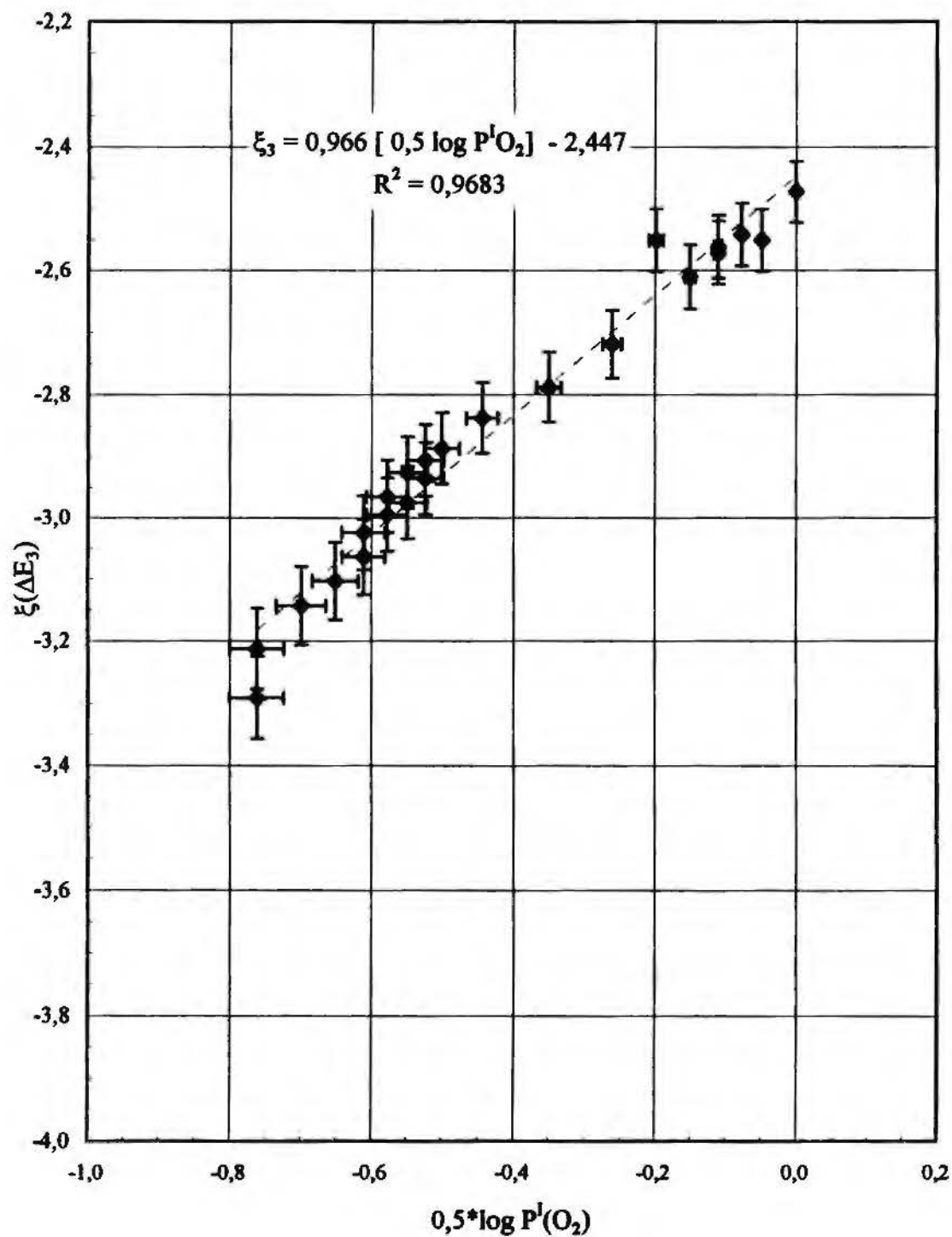
Rys. V.6. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_3)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 3.

Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $650^\circ C$ .



Rys. V.7. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_3)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 3.

Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $750^\circ C$ .



Rys. V.8. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\xi(\Delta E_3)$  od  $\log P^I(O_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 3.

Zmienne  $P^I(O_2)$ , stałe  $P^{II}(O_2)=0,33$ ,  $P^{II}(CO_2)=0,67$ , temp.  $750^\circ C$ .

Tabela V.3. Parametry zależności liniowych  $\xi_{2,3} = A_{\xi_{2,3}}(0,5 \log P_{O_2}^I) + B_{\xi_{2,3}}$ , wyznaczonych dla trzech temperatur i przedstawionych na rysunkach V.2 - V.8.  $R$  - współczynnik korelacji liniowej.

Temp. [° C]	Ogniwo 2			Ogniwo 3			$B_{\xi_{2,3}} - B_{\xi_{2,2}}$
	$A_{\xi_{2,2}}$	$B_{\xi_{2,2}}$	$R^2$	$A_{\xi_{2,3}}$	$B_{\xi_{2,3}}$	$R^2$	
550	1,290	-0,145	0,993	0,912	-1,464	0,978	-1,319
650	1,066	-0,095	0,939	0,900	-1,387	0,997	-1,292
750	0,974	0,115	0,979	0,984	-1,975	0,981	-2,090
				0,966	-2,477	0,968	-2,592

Jak wynika z przedstawionych wykresów na rysunkach V.2 - V.8 i z wielkości parametrów w tabeli V.3, wyrażenie wyznaczonych wartości funkcji  $\xi_{2,3}$  dla półogniw I (czyli półogniw tlenkowych z elektrolitami stałymi:  $ZrO_2$  i  $\beta''$  - aluminian sodowy), jako zależności liniowych od logarytmu ciśnienia cząstkowego  $O_2$  w tych ogniwach, jest przybliżeniem całkowicie uzasadnionym. Dowodzą tego wysokie wartości współczynników korelacji dla wyznaczonych doświadczalnie zależności. Stwierdzić należy jednak, że wyznaczone liniowe zależności wykazują znaczące odchylenia od wzoru Nernsta odpowiadającego idealnym własnościom półogniw tlenkowych. Spełnienie się tych zależności ma miejsce przy wartościach parametru  $A_{\xi_{2,3}} = 1$  w równaniu V.3, podczas gdy z danych tabeli V.3 wielkości tego parametru są zawyżone dla ogniwa 2 w temperaturze  $550^\circ C$ , zaniżone zaś dla ogniwa 3, zwłaszcza w obydwóch niższych temperaturach.

Osobna uwaga należy się dwóm wynikom pomiarów SEM ogniwa 3 w temperaturze  $750^\circ C$ , przedstawionym na rysunkach V.7 i V.8 w postaci dwóch odrębnych zależności, którym odpowiadają odmienne wartości parametrów w tabeli V.3. Anomalie w zachowaniu się ogniwa 3 w tych warunkach wystąpiły w ciągu pomiarów w tej temperaturze, jako gwałtowne przemieszczenie się całej zależności funkcyjnej od wartości przedstawionych korelacją liniową na rysunku V.7 do wielkości SEM takich, jakie posłużyły do wykreślenia zależności na rysunku V.8. Sprawdzona w ciągu wielu

tysięcy godzin trwania cykli pomiarowych technika wyznaczania zależności wyklucza możliwość przypadkowego błędu doświadczalnego.

### *V.2.2. Ocena wyników uzyskanych dla półogniw tlenkowych z elektrolitami stałymi.*

Zgodnie z zadaniami sformułowanymi w rozdziale II, pomiary, których wyniki przedstawione zostały w podrozdziale *V.2.1.*, przeprowadzone zostały w celu zbadania przydatności elektrody tlenowej na srebrze z elektrolitami stałymi z przenoszeniem zarówno anionów tlenkowych ( $ZrO_2 + Y_2O_3$ ), jak kationów sodowych ( $\beta''$  – aluminian sodu), do pomiarów SEM ogniw z elektrolitem ze stopionych węglanów. Na podstawie uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski.

Potencjały elektrody srebrzej nasycanej tlenem uznać można za elektrochemicznie odwracalne w stosunku do obydwóch rodzajów elektrolitów. Jest to wynik oczekiwany w przypadku elektrolitu tlenkowego, hipotetyczny zaś w przypadku elektrolitu kationowego nie do przewidzenia przed wykonaniem niniejszych badań.

Odchylenia od idealnego wzoru Nernsta, obserwowane w obu rodzajach półogniw, należy przypisać znanemu zjawisku rozpuszczalności tlenu w srebrze, a nadmiarowy potencjał chemiczny tlenu w takim roztworze może mieć znaczące wartości. Przeprowadzenie analogicznych badań z zastosowaniem innych metali, jak platyna, czy złoto, winno zweryfikować tą hipotezę. Podkreślić należy, że liczne badania potencjału elektrody tlenowej na granicy międzyfazowej  $Ag/ZrO_2$  przeprowadzone były w stosunku do innych podobnych półogniw z elektrolitem stałym (Arakawa, Saito, Shiokawa, 1983; Zipprich, Wiemhöfer, Vohrer, Göpel, 1995; Hara, Macdonald, 1997; Xia, Word, Xu, Atanasova, Schwartz, 1998). Zastosowanie w tym miejscu półogniwa węglanowego wnosi do poznania odwracalności elektrody tlenowej na srebrze nowe, niezależne dane.

Wyniki uzyskane w tej pracy udowadniają nieprawdziwość tezy, nigdzie wyraźnie nie ogłoszonej, ale powtarzanej w formie prywatnych informacji, że półogniwo tlenowe z elektrolitem  $ZrO_2$ , klasyczne już jako sensor dla wyznaczania ciśnień tlenu w atmosferach gazowych i aktywności tlenu rozpuszczonego w ciekłych fazach

elektrolitycznych i metalicznych, nie sprawdza się w stopionych węglanach alkalicznych. Na przykładzie stopionego elektrolitu  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  udowodnione zostało w tej pracy, że półogniwo takie, w zakresie temperatur przynajmniej do  $750^\circ\text{C}$ , pozwala na uzyskanie w pełni odtwarzalnych i spójnych wyników pomiarów potencjałów innych elektrod w tym elektrolicie, w toku cykli pomiarowych trwających nieprzerwanie do 6000 godzin.

Wyznaczone dla ogniwa 3 wartości parametru  $B_{\xi_3}$ , nie wykazują regularnej zależności temperaturowej. Według tezy sformułowanej w rozdziale III tej pracy i wyrażonej w równaniach (III.133) i (III.134), parametry te dla ogniw z  $\beta''$ -aluminianem sodu i ogniw z elektrolitem z  $\text{ZrO}_2$  winny się różnić o wielkość stężenia stałego tlenku sodu w  $\beta''$ -aluminianie sodu, podawaną przez producenta, czyli o wartość  $\log(0,137) = -0,863$ . Z danych tabeli V.3 widać, że wyznaczone parametry nie potwierdzają takiej wartości stężenia  $\text{Na}_2\text{O}$ . Rzeczywistej różnicy wyznaczonych parametrów odpowiada hipotetyczna aktywność tego tlenku w  $\beta''$ -aluminianie sodu taka, jak przedstawiona w tabeli V.4.

Tabela V.4. Aktywność tlenku sodu w  $\beta''$ -aluminianie sodu wyliczona z różnicy  $B_{\xi_3} - B_{\xi_2}$  podanej w tabeli V.3.

Temperatura [ $^\circ\text{C}$ ]	aktywność $\text{Na}_2\text{O}$ w $\beta''$ -aluminianie sodu
550	0,048
650	0,051
750	0,008
750	0,003

Różnice w SEM ogniw 2 i 3, wyznaczanych przy tych samych składach mieszanin gazowych w obydwóch półogniwach, wyrażone jako  $B_{\xi_3} - B_{\xi_2}$  jakościowo

potwierdzają formalizm Nāfe i współautorów (Nāfe, Steinbrück, 1994; Nāfe, 1997a; Nāfe, 1997b) oparty o różnicę potencjałów chemicznych sodu po dwóch stronach membrany z tego materiału, przyjęty w rozdziale III tej pracy. Uzyskane wyniki wskazują jednakże, że aktywność jonów tlenkowych w  $\beta''$  - aluminianie sodu jest bardzo niska i że stężenie tlenku sodu w powierzchniowej warstwie membrany jest wrażliwe na działanie węglanów, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Przedstawione tu zależności SEM od stężenia tlenu w półogniwe I ogniwa 3 udowadniają jednak odwracalność równowagi potencjałotwórczej (III.88) również i dla przypadku elektrolitu z przewodzeniem kationowym, w czym elektrolit stały nie różni się od cieczy jonowej. W temperaturach poniżej 700° C membrana z  $\beta''$  - aluminianu sodu wykazała swoją znakomitą odporność na działanie stopionego elektrolitu  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , co było już wiadome na podstawie wyników poprzednio przez nas uzyskanych (Suski, Ruggiero, 1997a; Suski, Ruggiero, 1997b), znana jest jednak jego ogromna wrażliwość na działanie innych jonów metali alkalicznych, na przykład  $\text{K}^+$ .

Efekt zaobserwowany w temperaturze 750° C należy łączyć ze zmianami strukturalnymi w  $\beta''$  - aluminianie sodu w zakresie temperatur powyżej 700° C, które stwierdzone zostały już w początkowym okresie badań właściwości tego związku (Dubin, Casabella, 1979; Farrington, Briant, Story, 1979). W tym zakresie temperatur jonowo przewodząca faza tego związku rozpada się na  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ , w rezultacie czego zmieniać się musi aktywność tlenku sodu w elektrolicie stałym. Według danych z tabeli V.4 aktywność tlenku sodu w fazie stałego elektrolitu, po podwyższeniu temperatury badanego układu od 550° do 750° C, spadła o rząd wielkości, co wskazuje że stopiony elektrolit wypłukał ten związek z powierzchniowej warstwy membrany w znacznym stopniu. Wskazuje to na drugie temperaturowe ograniczenie jego stosowalności w stopionych węglanach.

Z tej pierwszej, wstępnej, ale obszernej części niniejszej pracy wynikała możliwość wypełnienia jej podstawowego zadania: wyznaczenia współczynników aktywności tlenków alkalicznych litu i sodu rozpuszczonych w stopionym elektrolicie  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  przez pomiar SEM gazowych ogniw stężeniowych z zastosowaniem przede wszystkim stałego elektrolitu tlenkowego, uzupełniony w znaczący sposób analogicznymi pomiarami z użyciem stałego elektrolitu z przenoszeniem jonów  $\text{Na}^+$ .

### V.3. WYZNACZONE ZALEŻNOŚCI SEM OGNIW 2 I 3 OD ZMIENNEGO CIŚNIENIA CZĄSTKOWEGO CO<sub>2</sub> W PÓŁOGNIWACH II, PRZY STAŁYCH CIŚNIENIACH CZĄSTKOWYCH O<sub>2</sub> W OBYDWÓCH PÓŁOGNIWACH

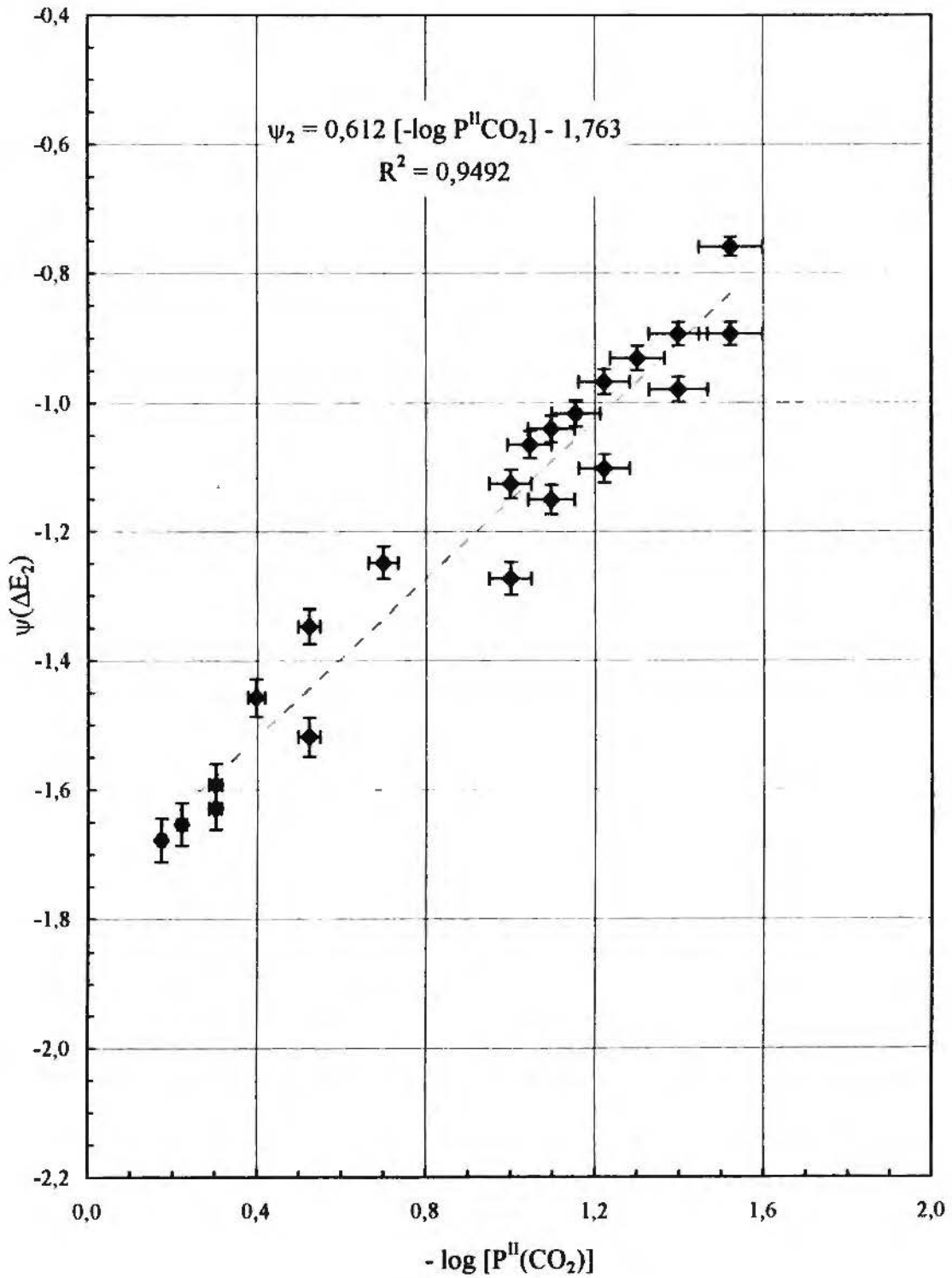
Przedstawione w tym rozdziale zależności funkcji  $\psi_{2,3}$  od ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub> nad stopionym elektrolitem węglanowym w półogniwach II, przy ciśnieniach cząstkowych tlenu równych 0,33 w obydwóch półogniwach, dostarczają najważniejszych danych niezbędnych dla wykonania zadania postawionego w niniejszej pracy. Na wykresach V.9 - V.12 przedstawione są odpowiednie zależności wyznaczone dla ogniwa 2 w trzech temperaturach oraz dla ogniwa 3 w temperaturze 750° C, zaś w tabeli V.5 zebrane są parametry korelacji liniowych, spełnianych przez te zależności.

Tabela V.5. Parametry zależności liniowych  $\psi_{2,3} = A_{\psi_{2,3}}(-\log P_{\text{CO}_2}^{\text{II}}) + B_{\psi_{2,3}}$ , wyznaczonych dla trzech temperatur i przedstawionych na rysunkach V.9 - V.12.  $R$  - współczynnik korelacji liniowej.

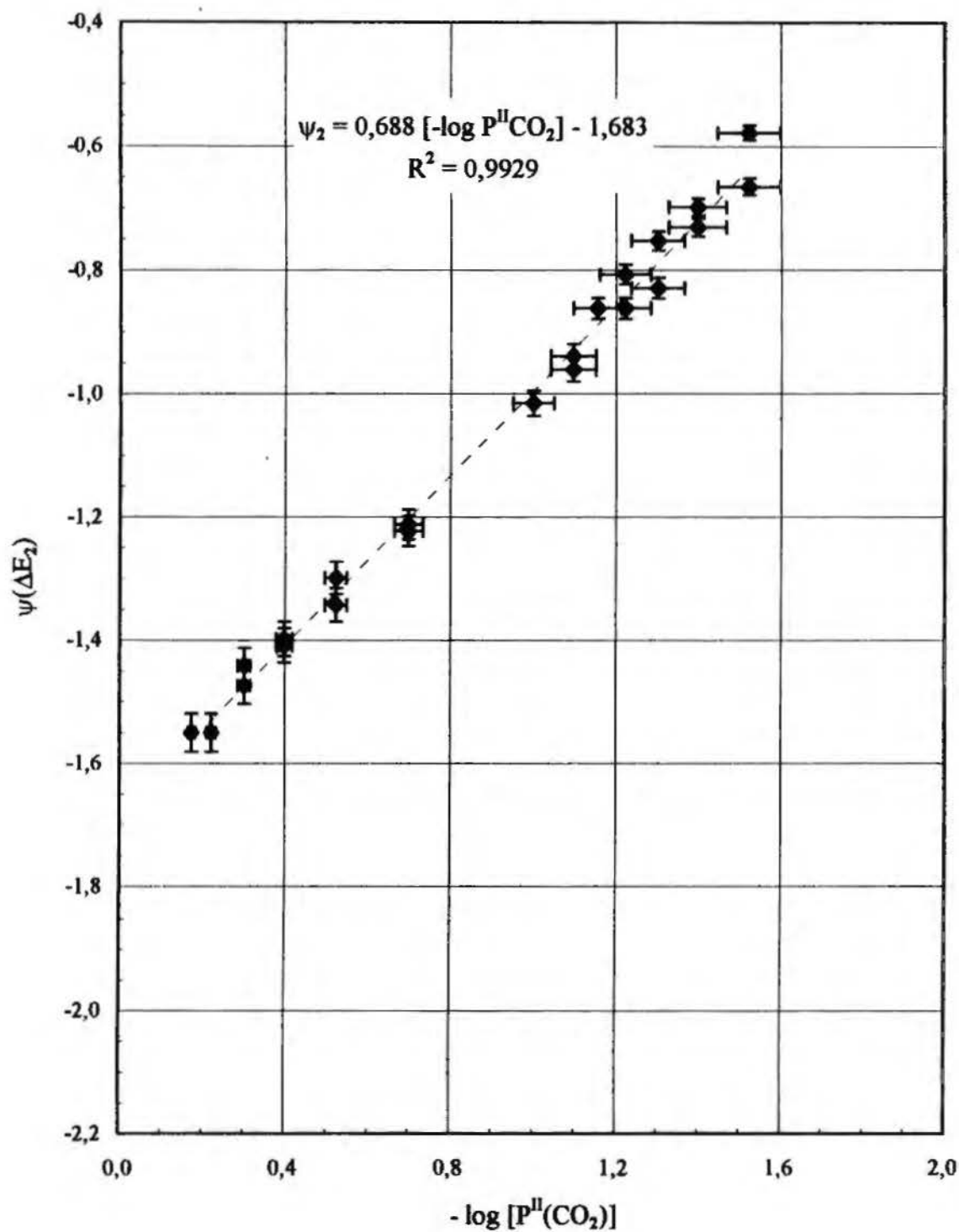
Temperatura [°C]	$A_{\psi_{2,3}}$	$B_{\psi_{2,3}}$	$R^2$
550	0,612	-1,763	0,949
650	0,688	-1,683	0,993
750	0,718	-1,656	0,989
Temperatura [°C]	$A_{\psi_{3,3}}$	$B_{\psi_{3,3}}$	$R^2$
750	0,858	-2,533	0,983

Przedstawione zależności wykazują znaczne odchylenie od idealnego przebiegu odpowiedniej postaci równania Nernsta, która spełniałaby się przy wartości  $A_{\psi_{2,3}} = 1$ . Parametry stałe  $B_{\psi_{2,3}}$  wykazują spadek wartości z temperaturą. Jedyna zależność odpowiadająca ogniwu 3 w temperaturze 750° C doskonale sprawdza postulowaną różnicę tych parametrów dla ogniw 2 i 3.

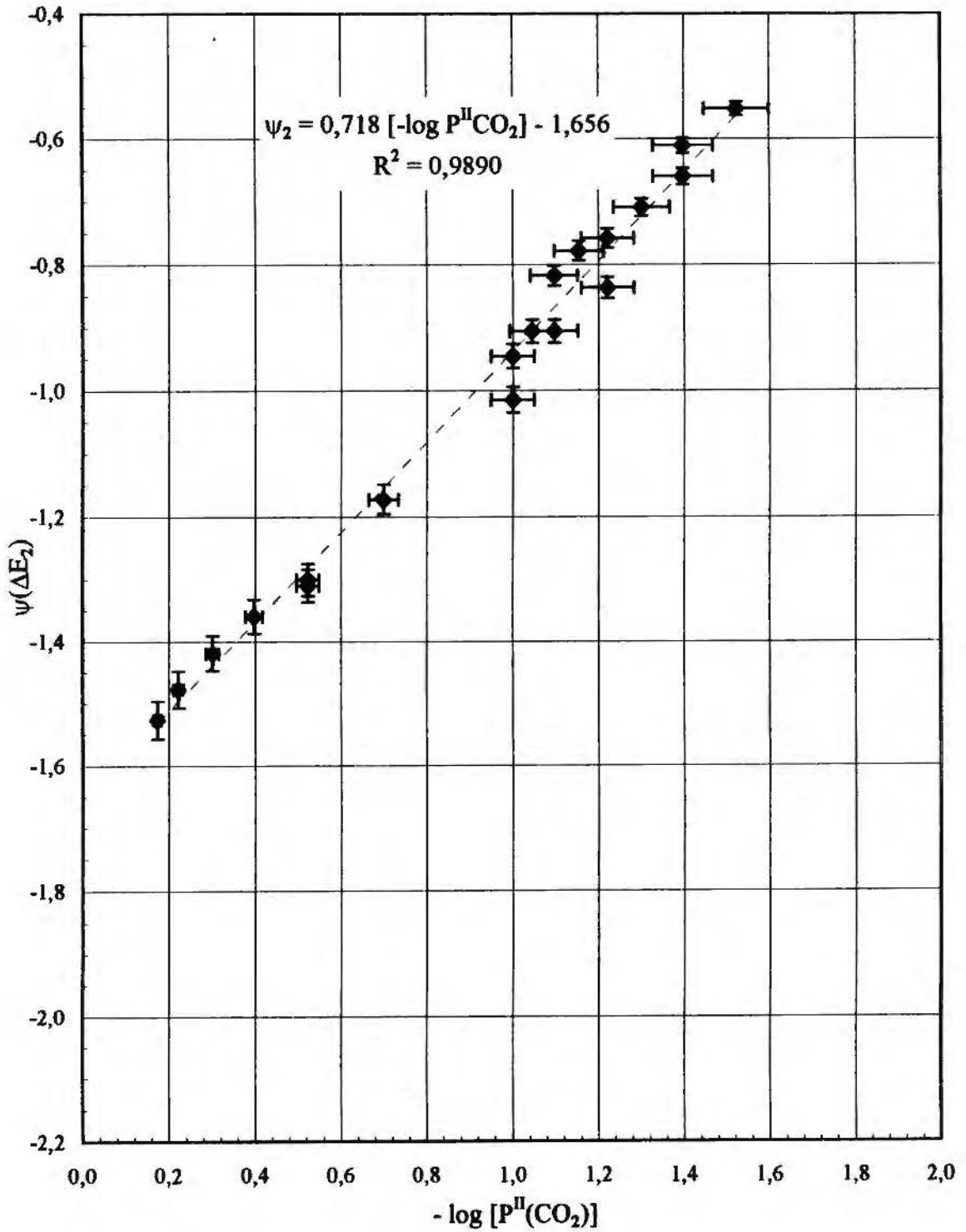




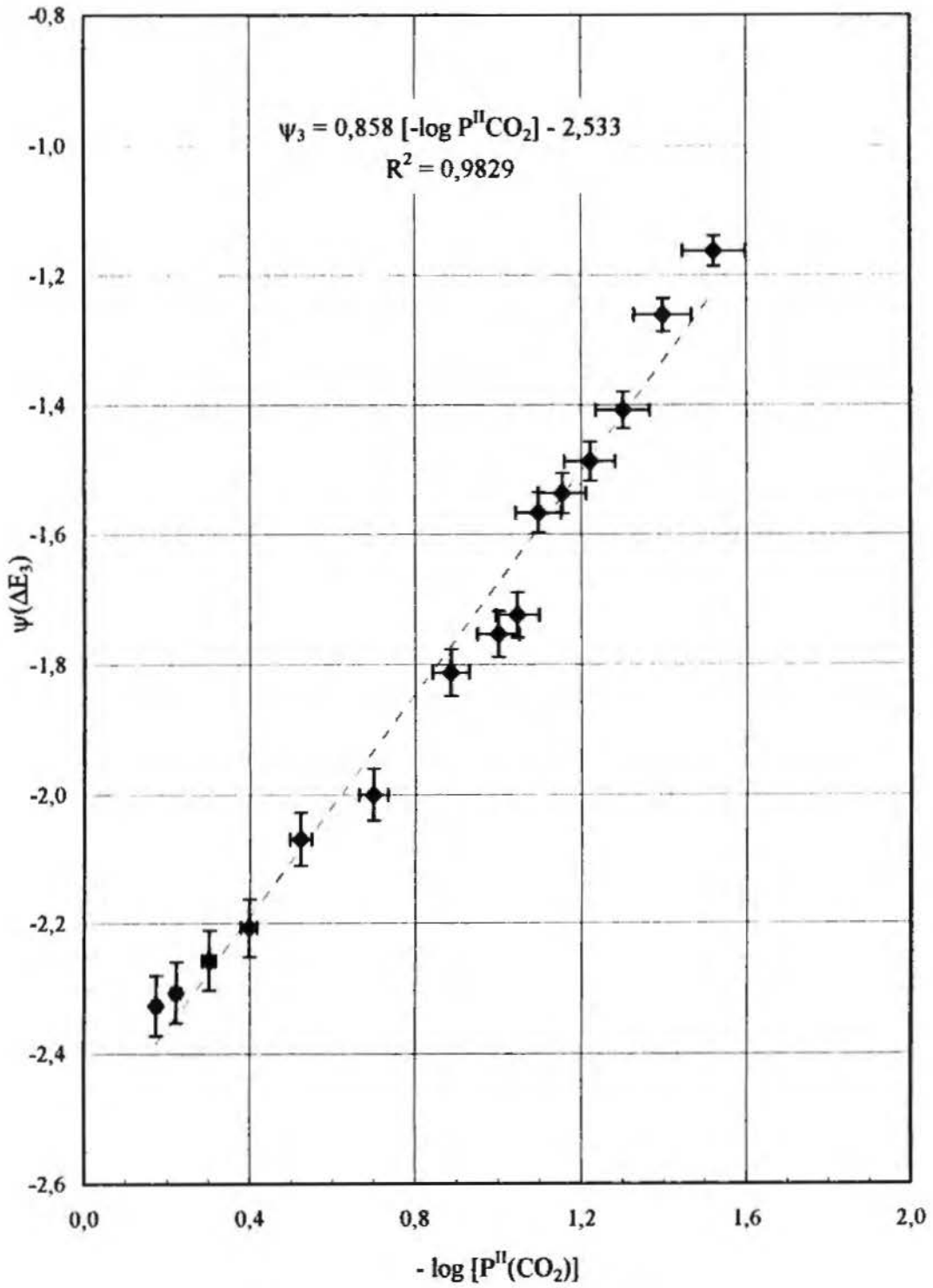
Rys.V.9. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\psi(\Delta E_2)$  od  $-\log P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2. Zmienne  $P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$ , stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2)=P^{\text{II}}(\text{O}_2)=0,33$ , temp.  $550^\circ \text{C}$ .



Rys. V.10. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\psi(\Delta E_2)$  od  $-\log P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2. Zmienne  $P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$ , stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2) = P^{\text{II}}(\text{O}_2) = 0,33$ , temp.  $650^\circ \text{C}$ .



Rys. V.11. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\psi(\Delta E_2)$  od  $-\log P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2. Zmienne  $P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$ , stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2)=P^{\text{II}}(\text{O}_2)=0,33$ , temp.  $750^\circ\text{C}$ .



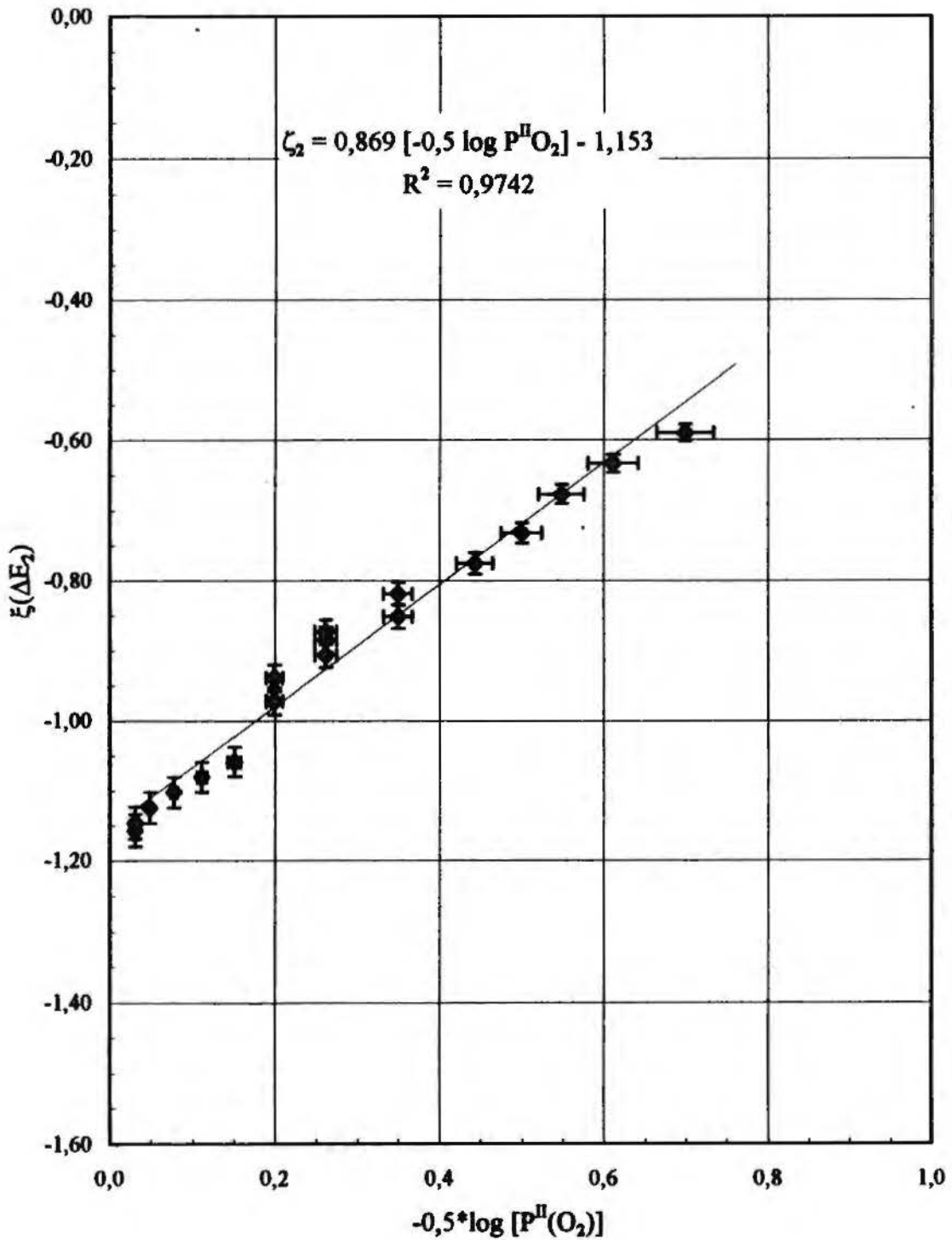
Rys.V.12. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\psi(\Delta E_3)$  od  $-\log P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 3. Zmienne  $P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$ , stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2)=P^{\text{II}}(\text{O}_2)=0,33$ , temp.  $750^\circ \text{C}$ .

#### V.4. WYZNACZONE ZALEŻNOŚCI SEM OGNIWA 2 OD ZMIENNEGO CIŚNIENIA CZĄSTKOWEGO O<sub>2</sub> W PÓŁOGNIWIE II, PRZY STAŁYM CIŚNIENIU CZĄSTKOWYM O<sub>2</sub> W PÓŁOGNIWIE I

Zależność funkcji  $\zeta_2$  od ciśnienia cząstkowego w półogniwie II wyznaczona została w ogniwie 2, w jednej tylko temperaturze 650° C. Na rysunku V.13 przedstawiono wyniki pomiarów tej funkcji w postaci zależności liniowej od logarytmu ciśnienia cząstkowego O<sub>2</sub> w półogniwie II, przy stałym cząstkowym ciśnieniu O<sub>2</sub> w półogniwie I, równym 0,13. Wyznaczone parametry zależności liniowej są następujące

$$A_{\zeta_2} = 0,869; \quad B_{\zeta_2} = -1,153; \quad R^2 = 0,974 \quad .$$

Niska wartość parametru  $A_{\zeta_2}$  wskazuje na znaczne odchylenie układu od idealności, co w oczywisty sposób tłumaczy się tworzeniem nadtlenków, czyli reakcją chemiczną tlenu ze stopionym rozpuszczalnikiem węglanowym.



Rys. V.13. Wyznaczona zależność wartości funkcji  $\zeta(\Delta E_2)$  od  $-\log P^{\text{II}}(\text{O}_2)$  z pomiarów SEM ogniwa 2.

Zmienne  $P^{\text{II}}(\text{O}_2)$ , stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2)=0,87$ ,  $P^{\text{II}}(\text{CO}_2)=0,13$ , temp.  $650^\circ \text{C}$ .

## VI. Nadmiarowy potencjał chemiczny tlenków rozpuszczonych w stopionym elektrolicie $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

### VI.1. ZWIĄZKI POMIĘDZY SEM OGNIW WYZNACZONĄ DOŚWIADCZALNIE, A NADMIAROWYM POTENCJAŁEM CHEMICZNYM TLENKU METALU ALKALICZNEGO ROZPUSZCZONEGO W STOPIONYM WĘGLANIE

#### VI.1.1. Podstawowe zależności dla potencjałów chemicznych tlenku metalu alkalicznego i dwutlenku węgla, rozpuszczonych w stopionym węglanie.

Rozpatrzmy stopiony węglan alkaliczny jako ciekły roztwór trzech składników:  $\text{M}_2\text{CO}_{3(l)}$ ,  $\text{M}_2\text{O}_{(l)}$  i  $\text{CO}_{2(l)}$ . Ułamki molowe tych składników spełniają oczywiście równość

$$X_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)} + X_{\text{M}_2\text{O}(l)} + X_{\text{CO}_2(l)} = 1 \quad (\text{VI.1})$$

Zgodnie z elementarną definicją nadmiarowego potencjału chemicznego składnika w roztworze, dla składników tych spełnione są równości

$$\mu_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)}^{E,X} = RT \ln a_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)}^X - RT \ln X_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)} = RT \ln \gamma_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)}^X \quad (\text{VI.2})$$

$$\mu_{\text{M}_2\text{O}(l)}^{E,X} = RT \ln a_{\text{M}_2\text{O}(l)}^X - RT \ln X_{\text{M}_2\text{O}(l)} = RT \ln \gamma_{\text{M}_2\text{O}(l)}^X \quad (\text{VI.3})$$

oraz

$$\mu_{\text{CO}_2(l)}^{E,X} = RT \ln a_{\text{CO}_2(l)}^X - RT \ln X_{\text{CO}_2(l)} = RT \ln \gamma_{\text{CO}_2(l)}^X \quad (\text{VI.4})$$

Pomiędzy nadmiarowymi potencjałami chemicznymi  $\text{M}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$  rozpuszczonych w stopionym węglanie, bezwymiarowymi funkcjami  $\varepsilon_j^{\text{id}}(C_{\text{M}_2\text{O}(l)})$  i  $\varepsilon_j^{\text{id}}(C_{\text{CO}_2(l)})$ , które odpowiadają SEM ogniwa o idealnych własnościach, a rzeczywistą SEM wyznaczoną z pomiarów dla ogniw 1, 2 i 3, zachodzą związki, odpowiednio

$$\frac{\mu_{M_2O(l)}^{E,C}}{2,303RT} = - \left[ \varepsilon_j^{id} (C_{M_2O(l)}) + \frac{2F}{2,303RT} \Delta E_j \right] \quad (VI.5)$$

oraz

$$\frac{\mu_{CO_2(l)}^{E,C}}{2,303RT} = - \left[ \varepsilon_j^{id} (C_{CO_2(l)}) + \frac{2F}{2,303RT} \Delta E_j \right] , \quad (VI.6)$$

gdzie  $\Delta E_j$  oznacza SEM danego ogniwa z rzeczywistym roztworem tlenku w węglanie, czyli parametr wyznaczany doświadczalnie. SEM idealnych ogniw wyrazić można jako funkcje  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  lub  $\varepsilon_3$ , jeśli podstawimy się do wzorów (III.132) - (III.134) w miejsce aktywności, stężenia w molach na mol.

Funkcje „idealnej” SEM będą ogólnie

$$\varepsilon_j^{id} (C_{M_2O(l)}) = pC_{M_2O(l)}^* + 0,5 (p^{II}O_2 - p^I O_2) - p^{II, id} M_2O_{(l)} , \quad (VI.7)$$

$$\varepsilon_j^{id} (C_{CO_2}) = -pK_d^C + pC_{M_2O(l)}^* + 0,5 (p^{II}O_2 - p^I O_2) + p^{II} CO_2 . \quad (VI.8)$$

Współczynnik proporcjonalności pomiędzy ciśnieniem cząstkowym  $CO_2$  w fazie gazowej nad roztworem, a aktywnością tego gazu rozpuszczonego w roztworze, jest zdefiniowany jako stała Henry'ego

$$H_{CO_2}^C \equiv \frac{P_{CO_2}}{a_{CO_2}^C} . \quad (VI.9)$$

W ogniwie, w którym cząstkowe ciśnienia  $O_2$  w obydwóch półogniwach są sobie równe, aktywność tlenku rozpuszczonego w węglanie i ciśnienie cząstkowe  $CO_2$  nad stopionym elektrolitem węglanowym osiągają wartości odpowiadające roztworowi nasyconemu, gdy odpowiednio

$$a_{M_2O(l)}^C = C_{M_2O(l)}^* ; \quad pM_2O_{(l)} = p^* M_2O_{(l)} \quad (VI.10)$$

oraz

$$P_{CO_2} = P_{CO_2}^* ; \quad pCO_2 = p^* CO_2 ; \quad C_{CO_2} = C_{CO_2}^* . \quad (VI.11)$$



Wartości te stanowią miejsca zerowe funkcji, odpowiednio (VI.5) i (VI.6), bowiem przy tych wartościach współczynniki aktywności  $M_2O$  i  $CO_2$  równe są jedności, a ich nadmiarowe potencjały chemiczne stają się równe zero

$$\left[ \mu_{M_2O(l)}^{E,C} \right]_{C_{M_2O(l)}^*} = 0 \quad (VI.12)$$

oraz

$$\left[ \mu_{CO_2(l)}^{E,C} \right]_{P_{CO_2}^*} = 0 \quad (VI.13)$$

### VI.1.2. Miejsca zerowe funkcji nadmiarowych potencjałów chemicznych tlenku metalu alkalicznego i dwutlenku węgla rozpuszczonych w stopionym węglanie.

Kolejne postaci funkcji  $\varepsilon_j^{id}(C_{M_2O(l)})$  i  $\varepsilon_j^{id}(C_{CO_2(l)})$ , odpowiadające warunkom ich wyznaczania w ogniwach 1, 2 i 3, przedstawione zostały w rozdziale III równaniami (III.132) - (III.134) i (III.136) - (III.139). Proste związki według funkcji (VI.7) i (VI.8) spełnione są jedynie dla ogniwa 2, w którym cząstkowe ciśnienia tlenu w obydwóch półogniwach są takie same. Zależność idealna, którą można odnosić do tego ogniwa może być więc odnoszona do wartości idealnych, obliczanych według wzorów odpowiednio

$$\psi_2^{id}(a_{M_2O(l)}^{C,\Pi})_{P^{O_2}=P^{O_2}} = p C_{M_2O(l)}^* - p^{\Pi, id} M_2O_{(l)} \quad (VI.14)$$

i

$$\psi_2^{id}(P_{CO_2}^{\Pi})_{P^{O_2}=P^{O_2}} = -p^* CO_2 + p^{\Pi} CO_2 \quad (VI.15)$$

Dla stanu podstawowego, kiedy nadmiarowy potencjał chemiczny  $M_2O$  w roztworze jest równy zero, będziemy mieli dla ogniwa 2, zgodnie z warunkiem (VI.12) i (VI.13),

$$C_{M_2O(l)}^* = \left[ C_{M_2O(l)}^{\Pi, id} \right]_{\mu_{M_2O(l)}^{E,C}=0} \exp \left[ \frac{2F}{RT} \Delta E_2(C_{M_2O(l)}^{\Pi})_{\mu_{M_2O(l)}^{E,C}=0} \right], \quad (VI.16)$$

zaś dla ciśnienia  $\text{CO}_2$  spełnia się związek

$$P_{\text{CO}_2}^* = \left[ P_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \right]_{\mu_{\text{CO}_2(\text{l})}^{\text{E,C}}} \exp \left[ -\frac{2F}{RT} \Delta E_2 \left( P_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \right)_{\mu_{\text{CO}_2(\text{l})}^{\text{E,C}}} \right] \quad (\text{VI.17})$$

### VI.1.3. Wyznaczanie parametru $P_{\text{CO}_2}^*$ z SEM ogniwa 2.

Wyznaczenie wartości parametru  $P_{\text{CO}_2}^*$  dokonuje się w prosty sposób na podstawie wyników pomiarów ogniwa 2 według wzoru (VI.17) dla warunków, w których roztwór tlenku w węglanie w półogniwie II jest w stanie nasyconym, a SEM tego ogniwa jest równa zero. Praktycznie stan taki osiągnąć jest przy nasyceniu tego półogniwa mieszkanką gazową  $P_{\text{O}_2}^{\text{II}} = 0,33 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Ar}}^{\text{II}} = 0,67 \text{ atm}$ . W stopionym elektrolicie pojawia się wtedy faza stała tlenku pochodzącego z rozkładu węglanu, a na elektrodzie ustalać się musi samoistnie ciśnienie  $\text{CO}_2$  odpowiadające temu stanowi nasycenia. Wtedy

$$\mu_{\text{CO}_2(\text{l})}^{\text{E}}(\psi_2) = \Delta E_2 \left( P_{\text{CO}_2}^{\text{II}} \right) = 0 \quad (\text{VI.18})$$

oraz spełniona jest równość (VI.15). Analogiczne, bezpośrednie wyznaczenie parametru  $C_{\text{M},\text{O}(\text{l})}^*$  nie jest możliwe, ponieważ nieznanne są wartości stężenia tlenku rozpuszczonego w węglanie i nie może być przedstawiona SEM ogniwa w funkcji tego stężenia.

W tabeli VI.1 przedstawione są wartości  $\Delta E_2$  dla ogniwa 2, wyznaczone przy składzie gazów w półogniwie II:  $P_{\text{O}_2}^{\text{II}} = 0,33 \text{ atm}$ ,  $P_{\text{Ar}}^{\text{II}} = 0,67 \text{ atm}$ , czyli przy cząstkowym ciśnieniu  $\text{CO}_2$  ustalającym się samoistnie na poziomie  $P_{\text{CO}_2}^*$ , w trzech temperaturach.

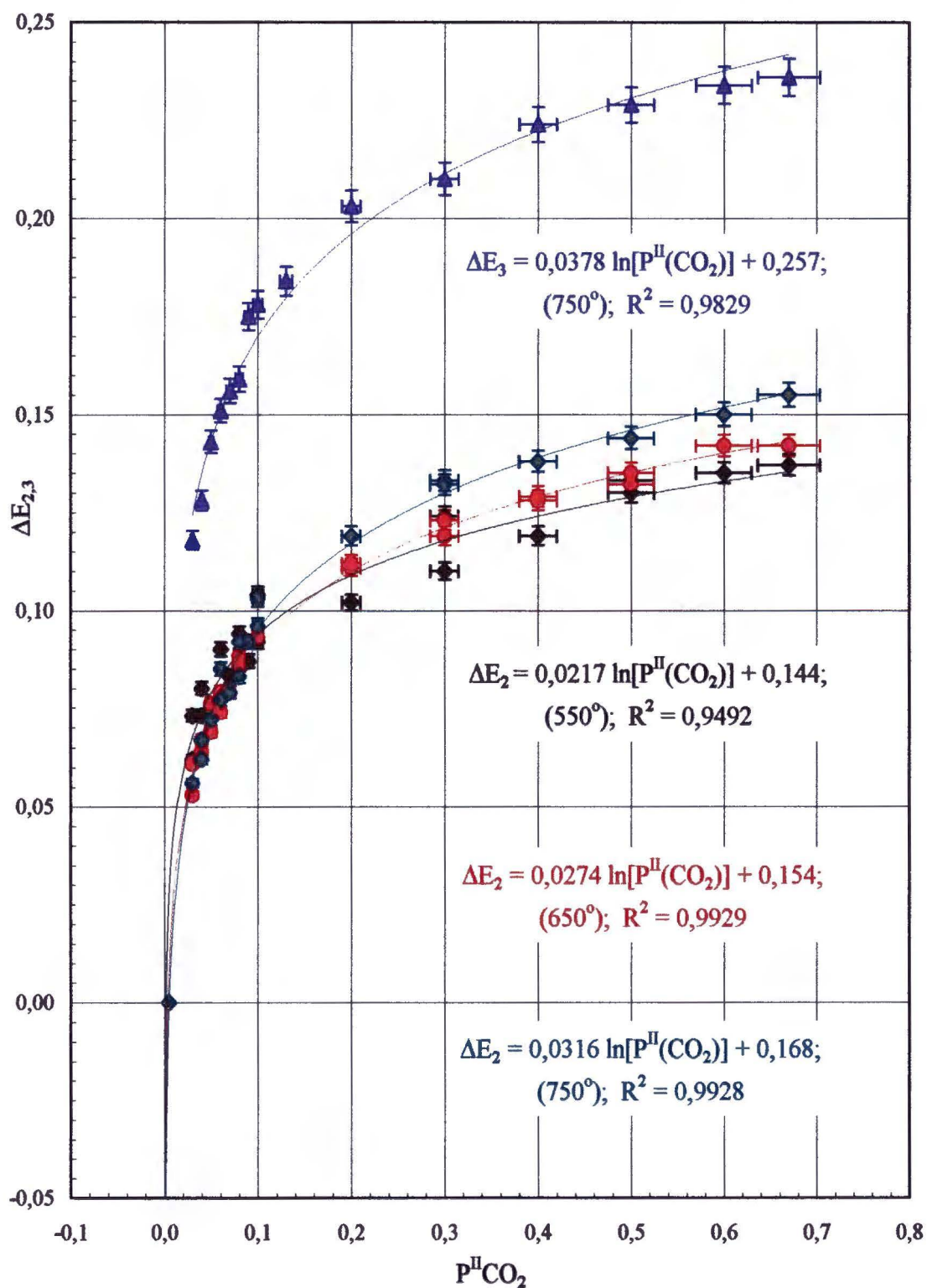
Zważywszy bardzo wielką czułość SEM ogniwa na minimalne zmiany cząstkowego ciśnienia  $\text{CO}_2$  w zakresie bardzo niskich jego wartości, co widać także na rysunku VI.1, wyznaczone w tych warunkach wartości SEM dla ogniwa 2 są bardzo bliskie zero. Wynik ten należy uznać za doświadczalne potwierdzenie spełnienia przez ogniwo 2 postulatu związanego z równaniami (VI.17) i (VI.18), umożliwiającego wyznaczenie parametru  $P_{\text{CO}_2}^*$  wprost z zależności SEM ogniwa 2 od cząstkowego ciśnienia  $\text{CO}_2$  nad elektrolitem.

Tabela VI.1. Wartości SEM ogniwa 2 dla mieszaniny gazowej zasilającej półogniwo II o składzie  $P_{O_2}^n = 0,33 \text{ atm}$ ,  $P_{Ar}^n = 0,67 \text{ atm}$ .

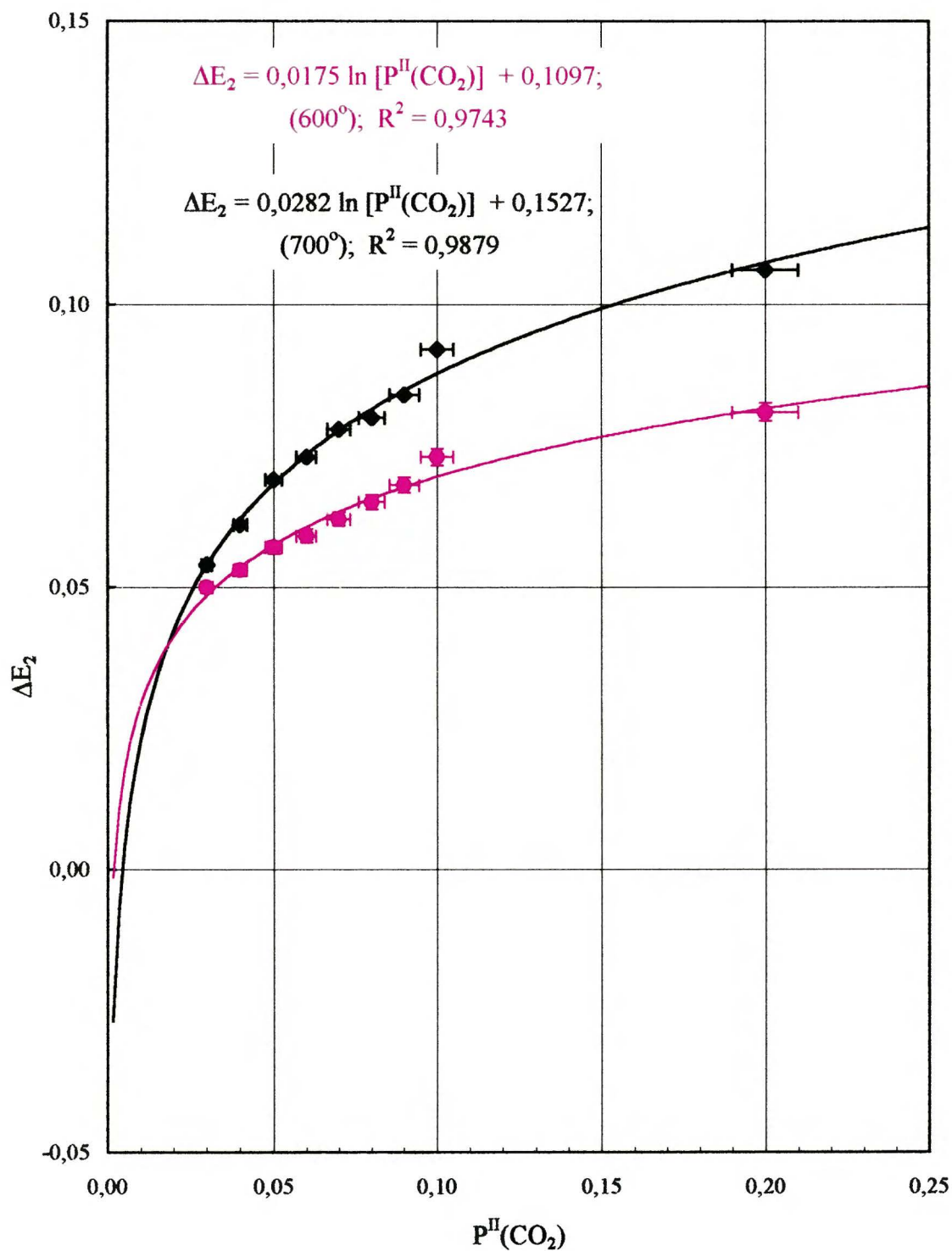
Temperatura [° C]	$\Delta E_2$ [V]
550	-0,014; -0,014;
650	-0,018; -0,026;
750	-0,007; +0,001;

W celu wyznaczenia wartości ciśnienia  $P_{CO_2}^s$ , należy znaleźć dla równania opisującego wzajemną korelację parametrów  $\Delta E_2$  i  $P_{CO_2}^n$ , ciśnienie odpowiadające zerowej wartości  $\Delta E_2(P_{CO_2}^n)$ .

Zależności SEM (w voltach) od ciśnienia cząstkowego  $P_{CO_2}^n$ , dla ogniwa 2 w trzech temperaturach, wyznaczone na podstawie wyników podanych w rozdziale V, przedstawione są na rysunku VI.1 w postaci wykresów. Na rysunku tym wykreślony jest również przebieg takiej samej funkcji dla ogniwa 3 w temperaturze 750° C. Na rysunku VI.1a przedstawione są te zależności wyznaczone dodatkowo w zakresie wartości  $P_{CO_2}^n$ , od 0,03 atm do 0,20 atm w temperaturach 600 i 750° C. Z wykresów na tych rysunkach widać najlepiej, jak duże są zmiany funkcji SEM w zakresie najniższych wartości ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  oraz, że parametr  $P_{CO_2}^s$ , uznać można za adekwatny do układu jedynie w zakresie stężeń  $M_2O$  (cząstkowych ciśnień  $CO_2$ ), w którym przeprowadzone były pomiary, przy przyjęciu zerowej wartości SEM jako odpowiadającej ciśnieniu  $P_{CO_2}^s$ . Jak już stwierdzono wyżej, zastosowanie tego ostatniego warunku jest wystarczająco zgodne z wynikami pomiarów. Tabela VI.2 przedstawia wartości parametru  $P_{CO_2}^s$ , wyznaczone w wyżej opisany sposób.



Rys. VI.1. Zależności SEM ogniwa 2 w temperaturach 550°, 650° i 750° C, oraz ogniwa 3 w temperaturze 750° C, od  $P^{\text{II}}\text{CO}_2$ . Stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2) = P^{\text{II}}(\text{O}_2) = 0,33$ .



Rys. VI.1a. Zależności SEM ogniwa 2 od  $P^{\text{II}}\text{CO}_2$ , wyznaczone dodatkowo w temperaturach 600° i 700° C w zakresie  $P^{\text{II}}(\text{CO}_2)$  od 0,03 do 0,2. Stałe  $P^{\text{I}}(\text{O}_2)=P^{\text{II}}(\text{O}_2)=0,33$ .

Tabela VI.2. Wartości parametru  $P_{CO_2}^*$  wyliczone z równań korelacyjnych dla krzywych na rysunkach VI.1 i VI.1a dla ogniwa 2.

Temperatura [° C]	$P_{CO_2}^*$ [atm]
550	0,0013
600	0,0019*
650	0,0036
700	0,0044*
750	0,0049

\* - wartości wyznaczone dodatkowo w zakresie ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  od 0,03 atm do 0,20 atm.

#### VI.1.4. Znaczenie zastosowania ogniwa 2 do badania równowagi kwasowo-zasadowej w stopionych węglanach.

W miejscu tym należy podkreślić szczególne znaczenie konfiguracji ogniwa 2 z elektrolitem stałym na osnowie  $ZrO_2$ , które w tej pracy po raz pierwszy zastosowane zostaje w stopionych węglanach. Z równań (VI.17) i (VI.18) oprócz wyznaczenia wartości parametru  $P_{CO_2}^*$ , wynikają inne istotne konsekwencje. Zastosowanie ogniwa 2, którego SEM przy nasyconym roztworze  $M_2O$  w  $M_2CO_3$  dobrze spełnia warunek zerowej wartości, umożliwia bezpośrednio wyznaczenie z pomiarów SEM tego ogniwa

- wartości parametru  $P_{CO_2}^*$ ,
- zależności współczynnika aktywności (czyli nadmiarowego potencjału chemicznego) dla  $M_2O$ , od ciśnienia cząstkowego  $CO_2$ .

W dalszych podrozdziałach podane są zasady i wyniki odpowiednich rachunków. Podkreślić należy, że wszystkie wyznaczone parametry stałe uznać należy za adekwatne jedynie do zakresu ciśnień cząstkowych  $CO_2$ , w którym przeprowadzono pomiary SEM. Dla temperatur 550, 650 i 750° C zakres ten jest  $0,03 \text{ atm} \leq P_{CO_2}^{\text{II}} \leq 0,67 \text{ atm}$ , natomiast dla temperatur 600 i 700° C, dla których wykonano dodatkowe pomiary, zakres ten wynosi  $0,03 \text{ atm} \leq P_{CO_2}^{\text{II}} \leq 0,20 \text{ atm}$ .

VI.1.5. Obliczanie współczynnika aktywności  $M_2O$  w stopionym elektrolicie z wyznaczonych wartości SEM.

Zależności współczynników aktywności  $M_2O$  od cząstkowego ciśnienia  $CO_2$  w równowadze z roztworem, wyliczone być mogą z wartości SEM wyznaczonych dla ogniwa 2 ze wzorów (VI.5) i (VI.8). Gdy stężenie  $M_2O$  w „idealnym” wzorze Nernsta (VI.7) zastąpi się cząstkowymi ciśnieniami  $CO_2$  odpowiednio

$$P_{CO_2}^s = \frac{K_d^c a_{M_2CO_3(l)}}{C_{M_2O}^s} \quad (VI.19)$$

oraz

$$P_{CO_2}^{II} = \frac{K_d^c a_{M_2CO_3(l)}}{C_{M_2O}^{II, id}} \quad , \quad (VI.20)$$

to po podstawieniu tych dwóch zależności do (VI.5) i (VI.7) eliminuje się stałą  $K_d^c$  i współczynniki aktywności  $M_2O$  w funkcji ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  w półogniwie II ogniwa 2 i SEM, będą

$$\gamma_{M_2O(l)}^c = \frac{P_{CO_2}^{II}}{P_{CO_2}^s} \exp\left[-\frac{2F}{RT} \Delta E_2(P_{CO_2}^{II})\right] \quad (VI.21)$$

Rachunek według tego wzoru przeprowadzony być może w granicach wartości parametrów cząstkowego ciśnienia  $CO_2$ , z wykorzystaniem wartości parametru  $P_{CO_2}^s$ , wyznaczonych jak wyżej, czyli w granicach:

$$P_{CO_2}^s \leq P_{CO_2}^{II} \leq 1 \text{ atm} \quad . \quad (VI.22)$$

Zakres cząstkowych ciśnień  $CO_2$  w półogniwie II, przy których wyznaczone zostały wartości  $\Delta E_2$  dla ogniwa 2, przy uwzględnieniu wartości zerowej SEM, jest

$$P_{CO_2}^s \leq P_{CO_2}^{II} \leq 0,67 \text{ atm} \quad , \quad (VI.23)$$

zatem wartości SEM tego ogniwa przy  $P_{CO_2}^{II} = 1 \text{ atm}$ , jako leżące poza tym zakresem, wyliczone zostały z korelacyjnej zależności według tabeli V.5 dla poszczególnych temperatur.

Wyniki obliczeń  $\gamma_{M_2O(l)}^C = f(P_{CO_2}^H)$  przedstawione są na rysunku (VI.2).

Stałe równania korelacyjnego

$$\gamma_{M_2O(l)}^C = A_{VI.2} [P_{CO_2}^H]^{B_{VI.2}} \quad (VI.24)$$

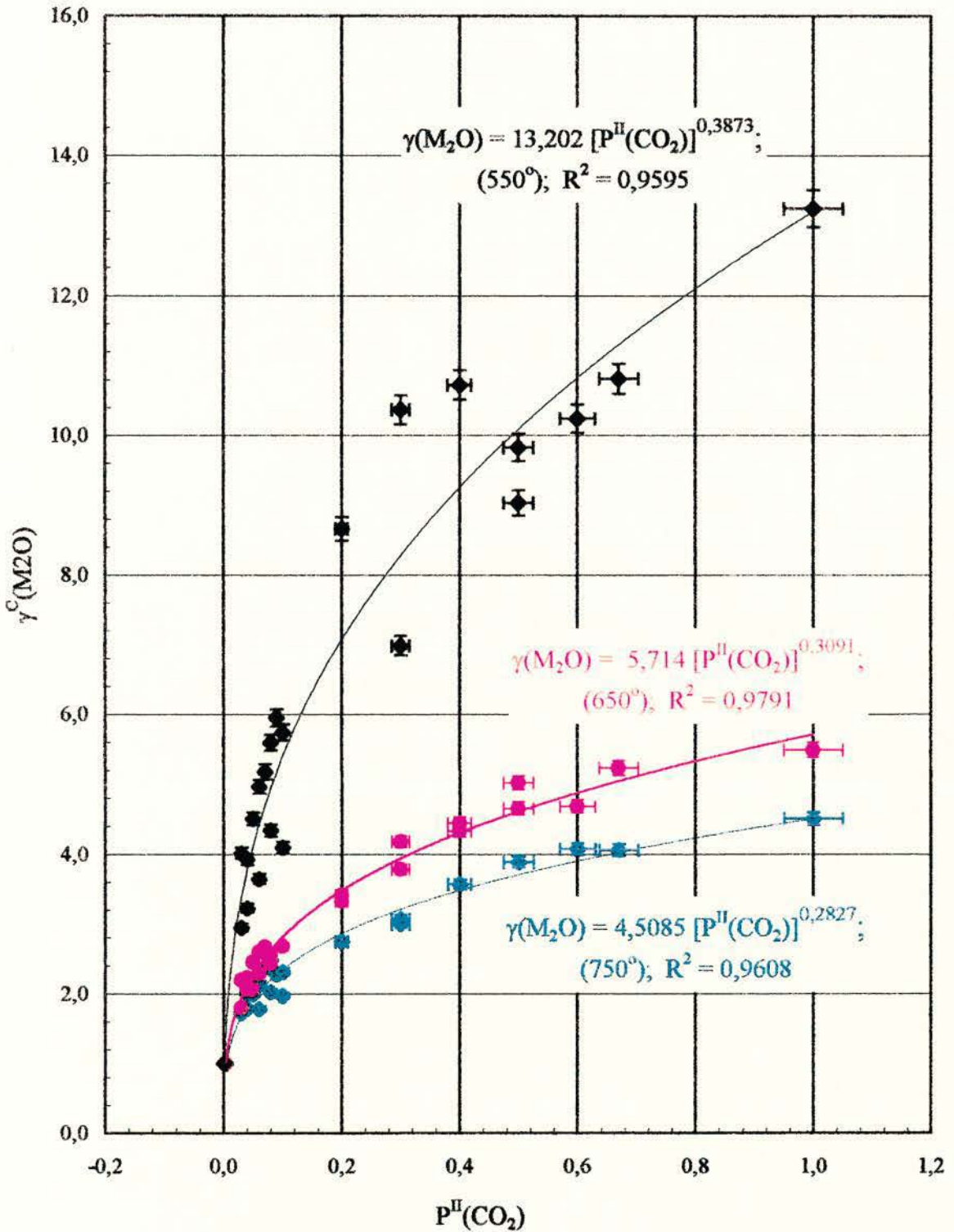
dla trzech temperatur zebrane są w tabeli VI.3. Jak widać z rysunku i z tabeli, współczynniki aktywności  $M_2O$  są znacznie większe od jedności, co dowodzi, że roztwór ten, o ograniczonej mieszalności, charakteryzuje się dodatnim odchyleniem od idealności. Odchylenie to maleje z temperaturą.

Krzywe na rysunku VI.2 zostały wykreślone z uwzględnieniem punktów odpowiadających  $P_{CO_2}^H = 1 \text{ atm}$ , których współrzędne wyliczone zostały z danych tabeli VI.3. Stąd stałe równań korelacyjnych przedstawionych na tym rysunku, które uwzględniają tę ekstrapolację, różnią się nieco od stałych w tabeli VI.3.

Tabela VI.3. Stałe  $A_{VI.2}$  i  $B_{VI.2}$  w równaniu  $\gamma_{M_2O(l)}^C = A_{VI.2} [P_{CO_2}^H]^{B_{VI.2}}$  dla ogniwa 2, w trzech temperaturach.  $R$  - współczynnik korelacji.

Temperatura [° C]	$A_{VI.2}$	$B_{VI.2}$	$R^2$
550	13,270	0,389	0,9577
650	5,714	0,309	0,9791
750	4,836	0,2869	0,9618





Rys. VI.2. Zależności współczynników aktywności  $M_2O$  w stopionym  $M_2CO_3$  od ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  w półogniwie II, wyznaczone z wartości SEM ogniwa 2, w temp. 550°, 650° i 750° C.

VI.2. ROZPUSZCZALNOŚĆ CO<sub>2</sub> W STOPIONYM UKŁADZIE Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

VI.2.1. Związki pomiędzy standardową swobodną entalpią reakcji dysocjacji termicznej, a stałą równowagi tej reakcji i stałą Henry'ego dla CO<sub>2</sub> w stopionym układzie Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Jak to wielokrotnie stwierdzano w tekście tej pracy, dla omawianego układu, w stanie przyjętym tutaj jako podstawowy, ustalona jest równowaga pomiędzy trzema fazami: stałym tlenkiem M<sub>2</sub>O, jego nasyconym roztworem w stopionym węglanie i CO<sub>2</sub> w mieszaninie gazowej. W myśl związków podanych w rozdziale III, z różnicy potencjałów chemicznych reagentów reakcji dysocjacji termicznej stopionego węglanu, wynika zależność dla zmiany molowej swobodnej entalpii procesu rozkładu węglanu M<sub>2</sub>CO<sub>3(l)</sub>, stanowiącego składnik wieloskładnikowego, stopionego elektrolitu węglanowego

$$\Delta G_d = \mu_{M_2O(l)}^{o,c} + RT \ln a_{M_2O(l)}^c + \mu_{CO_2(l)}^{o,c} + RT \ln a_{CO_2(l)}^c - \mu_{M_2CO_3(l)}^{o,c} - RT \ln a_{M_2CO_3(l)}^c \quad (VI.25)$$

W warunkach równowagi

$$\mu_{M_2O(l)}^{o,c} + \mu_{CO_2(l)}^{o,c} - \mu_{M_2CO_3(l)}^{o,c} = -RT \ln \left[ \frac{a_{M_2O(l)}^c a_{CO_2(l)}^c}{a_{M_2CO_3(l)}^c} \right] \quad (VI.26)$$

Stałą równowagi, która równa jest wyrażeniu w nawiasie w powyższym równaniu, zdefiniować można jako stałą równowagi K<sub>d</sub><sup>\*</sup>

$$K_d^* \equiv \frac{a_{M_2O(l)}^c a_{CO_2(l)}^c}{a_{M_2CO_3(l)}^c} \quad (VI.27)$$

Jest to najściślej wyrażona stała równowagi reakcji termicznej dysocjacji węglanów, wyrażona przez aktywności określone stężeniem reagentów tej reakcji, czyli M<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> rozpuszczonych w M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Związki standardowych potencjałów reagentów reakcji dysocjacji w równaniu (VI.26) z odpowiednimi funkcjami dla tych składników, jako czystych faz,

wyprowadzone na podstawie równości potencjałów chemicznych trzech składników w trzech fazach w równowadze, są następujące

$$\mu_{M_2^I O(l)}^{o,C} = \mu_{M_2^I O(l)}^{o,X} + RT \ln \left[ \frac{X_{M_2^I O(l)}^s}{C_{M_2^I O(l)}^s} \right] ; \quad (VI.28)$$

$$\mu_{M_2^I O(l)}^{o,X} = \mu_{M_2^I O(s)}^{o,X} - RT \ln X_{M_2^I O(l)}^s ; \quad (VI.29)$$

$$\mu_{M_2^I O(l)}^{o,C} = \mu_{M_2^I O(s)}^{o,X} - RT \ln C_{M_2^I O(l)}^s . \quad (VI.30)$$

Podobnie dla  $CO_2$  w dwóch fazach, ciekłej i gazowej, zachodzą związki

$$\mu_{CO_2(l)}^{o,C} = \mu_{CO_2(l)}^{o,X} + RT \ln \left[ \frac{H_{CO_2}^C}{H_{CO_2}^X} \right] ; \quad (VI.31)$$

$$\mu_{CO_2(g)}^{o,X} = \mu_{CO_2(l)}^{o,X} - RT \ln H_{CO_2}^X ; \quad (VI.32)$$

$$\mu_{CO_2(l)}^{o,C} = \mu_{CO_2(g)}^{o,X} + RT \ln H_{CO_2}^C . \quad (VI.33)$$

Otrzymujemy więc równość

$$\begin{aligned} & \mu_{M_2^I O(l)}^{o,C} + \mu_{CO_2(l)}^{o,C} - \mu_{M_2^I CO_3(l)}^{o,C} = \\ & = \mu_{M_2^I O(s)}^{o,X} + \mu_{CO_2(g)}^{o,X} - \mu_{M_2^I CO_3(l)}^{o,X} + RT \ln \left[ \frac{H_{CO_2}^C}{C_{M_2^I O(l)}^s} \right] , \end{aligned} \quad (VI.34)$$

czyli, że dla warunków ustalonej równowagi trzech faz: gazowej  $CO_2$ , ciekłego roztworu nasyconego  $M_2^I O$  w  $M_2^I CO_3$  oraz stałego  $M_2^I O$  w osadzie, związek pomiędzy standardową swobodną entalpią reakcji rozkładu termicznego węglanu  $M_2^I CO_3$  i odpowiednią stałą równowagi, jest

$$\Delta G_d^o = -RT \left[ \ln K_d^s + \ln \left[ \frac{H_{CO_2}^C}{C_{M_2^I O(l)}^s} \right] \right] . \quad (VI.35)$$

Łatwo zauważyć, że pomiędzy stałą  $K_d^C$  wyrażoną przez ciśnienie  $CO_2$  w równowadze z roztworem, a stałą  $K_d^s$  wyrażoną przez aktywności składników fazy ciekłej, zachodzi związek

$$K_d^* = \frac{K_d^c}{H_{\text{CO}_2}^c}, \quad (\text{VI.36})$$

a więc

$$\Delta G_d^{\circ} = -RT \ln \left[ \frac{K_d^c}{C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^*} \right]. \quad (\text{VI.37})$$

Jak widać, do obliczenia wartości tych dwóch stałych z danych  $\Delta G_d^{\circ}$  niezbędna jest znajomość wartości parametru  $C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^*$ , który nie jest wyznaczalny metodami użytymi w tej pracy.

Podstawiając do wzoru (VI.35) stałą równowagi  $K_d^c$ , czyli zastępując aktywność  $\text{CO}_2$  w roztworze jego ciśnieniem cząstkowym, otrzymujemy dla związku tej stałej ze standardową swobodną entalpią reakcji dysocjacji termicznej węglanów

$$\Delta G_d^{\circ} = -RT \ln \left[ \frac{a_{\text{M}_2\text{O}(l)}^c P_{\text{CO}_2}}{C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^* a_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)}^c} \right]. \quad (\text{VI.38})$$

Dla nasyconego roztworu tlenku  $\text{M}_2\text{O}$ , gdy  $a_{\text{M}_2\text{O}(l)}^c = C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^*$  oraz  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{CO}_2}^*$ , otrzymujemy zależność

$$\frac{K_d^c}{C_{\text{M}_2\text{O}(l)}^*} = \frac{P_{\text{CO}_2}^*}{a_{\text{M}_2\text{CO}_3(l)}^c}. \quad (\text{VI.39})$$

Z powyższego wywodu wynika, że związki pomiędzy stałą równowagi dysocjacji termicznej węglanów, wyrażoną przez aktywności składników roztworu, a standardową swobodną entalpią tej reakcji, są odmienne od związków wyprowadzonych zarówno przez Andersena jak i przez Moutiers'a. W dalszym ciągu przeprowadzona będzie weryfikacja wyników doświadczalnych tej pracy w stosunku do założeń przyjętych przez tych autorów z uwzględnieniem różnie przyjętych stanów odniesienia.

Przy przejściu od hipotetycznych  $\text{M}_2\text{CO}_3$  i  $\text{M}_2\text{O}$  do podwójnego układu węglanów sodu i litu oraz ich tlenków rozpuszczonych w tym układzie, stosowane były dotąd w literaturze dwa odmienne założenia. Andersen przyjął milcząco wzajemną rozpuszczalność tlenków litu i sodu w fazie stałej i stąd wyliczona przez niego stała równowagi dysocjacji termicznej węglanów jest funkcją addytywną w stosunku

do odpowiednich wielkości dla czystych węglanów litu i sodu. Odmienne, Cassir i Moutiers, w serii prac poświęconych procesom elektrochemicznym w stopionych węglanach (Moutiers, Cassir, Piolet, Devynck, 1991; Moutiers, Cassir, Devynck, 1991; Moutiers, 1992; Moutiers, Cassir, Devynck, 1992; Cassir, Moutiers, Devynck, 1993) przyjęli, że w tym układzie węglanów, przy ciśnieniu cząstkowym  $P_{CO_2}^*$ , w skład tlenkowej fazy stałej w równowadze z roztworem nasyconym wchodzi jedynie tlenek mniej trwałego składnika węglanów, czyli  $Li_2O$ . Wynika z tego, że stała równowagi tego roztworu dwuskładnikowego jest stałą równowagi rozkładu  $Li_2CO_3$  jako jednego ze składników roztworu, będącego podwójnym układem węglanów.

W tabeli VI.4 przedstawione są, dla pięciu temperatur, wartości ujemnych logarytmów dziesiętnych stałych  $\frac{K_d^C}{C_{M_2O(l)}^*}$ , wyliczone przy założeniach Andersena z jego wyników doświadczalnych oraz z funkcji termodynamicznych. Wartości tych parametrów policzono również z odpowiednich funkcji termodynamicznych dla  $Li_2CO_3$  i  $Li_2O$ , czyli według Cassir'a i Moutiers'a. Wyniki tych obliczeń różnią się nieco od wyników podanych przez tych autorów (Moutiers, 1992), użyto bowiem nowszej wersji danych termodynamicznych (Knacke, Kubaschewski, Hesselmann, 1991). W tabeli tej podano również wartości ujemnych logarytmów dziesiętnych parametrów  $P_{CO_2}^*$ , które wyliczone zostały przy zastosowaniu obliczonych wartości stałych  $\frac{K_d^C}{C_{M_2O(l)}^*}$ , odpowiednio według Andersena i według Moutiers'a. W obliczeniach przeprowadzonych według Moutiers'a uwzględniono aktywności  $Li_2CO_3$  w eutektyku, podane przez tego autora (Moutiers, 1992). Na podstawie tych aktywności obliczono również własne wartości stałej  $\frac{K_d^C}{C_{M_2O(l)}^*}$  według wzoru (VI.39), posługując się wyznaczonymi w tej pracy wartościami  $P_{CO_2}^*$ .

Z tabeli tej wynika wyraźnie, że ciśnienia  $CO_2$  w równowadze z roztworem nasyconym, wyznaczone w tej pracy dla pięciu temperatur, różnią się zasadniczo od wyliczonych ze swobodnych entalpii reakcji dysocjacji na podstawie wzoru (VI.39), a także od wyliczonych z danych Andersena.

Tabela VI.4. Wartości  $-\log_{10}$  stałej  $\frac{K_d^C}{C_{M_2O}^*}$  oraz wartości  $-\log_{10}$  ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  nad roztworem nasyconym, obliczone

lub wyznaczone dla pięciu temperatur.

Temperatura [°C]	$-\log [K_d^C / C_{M_2O}^*] = -\log P_{CO_2}^S$ obliczone z wyników doświadczalnych Andersena	$-\log [K_d^C / C_{M_2O}^*] = -\log P_{CO_2}^S$ obliczone z funkcji termodynamicznych według Andersena	$-\log [K_d^C / C_{M_2O}^*]$ obliczone z funkcji termodynamicznych według Moutiers'a i Cassir'a	$-\log [K_d^C / C_{M_2O}^*]$ obliczone z wyznaczonych wartości $P_{CO_2}^S$	$-\log P_{CO_2}^S$ obliczone z funkcji termodynamicznych według Moutiers'a i Cassir'a	$-\log P_{CO_2}^S$ wyznaczone w tej pracy (tabela VL2)
550	8,59	10,02	5,96	2,53	6,32	2,89
600	7,72	9,07	5,19	2,37	5,54	2,72
650	6,94	8,22	4,49	2,09	4,84	2,44
700	6,25	7,46	3,87	2,01	4,22	2,36
750	5,62	6,78	3,41	1,97	3,75	2,31

VI.2.2. Aktywność  $M_2O$  rozpuszczonego w stopionym  $M_2CO_3$ .

Z zależności przedstawionych w poprzednim podrozdziale wynika niemożliwość wyznaczenia stałej równowagi  $K_d^c$  lub  $K_d^a$  na podstawie własnych pomiarów siły elektromotorycznej, zaś wyniki obliczeń tych stałych z danych termodynamicznych wymagają znajomości conajmniej jednego dodatkowego parametru, na przykład  $C_{M_2O(l)}^*$ . Trudność tę ominąć można przez wprowadzenie odpowiednio zdefiniowanej względnej aktywności tlenku rozpuszczonego w stopionym węglanie.

Do wzoru (VI.35) wprowadzić można funkcję względnego stężenia  $M_2O$ , zdefiniowanego jako

$$C_{M_2O(\eta)} \equiv \frac{|C_{M_2O(l)}|_{P_{CO_2}=1}}{C_{M_2O(l)}} = \frac{|a_{M_2O(l)}^c|_{P_{CO_2}=1} \gamma_{M_2O(l)}^c}{|a_{M_2O(l)}^c|_{P_{CO_2}=1} \gamma_{M_2O(l)}^c} \quad (VI.40)$$

oraz odpowiedniej względnej aktywności

$$a_{M_2O(\eta)}^c \equiv \frac{|a_{M_2O(l)}^c|_{P_{CO_2}=1}}{|a_{M_2O(l)}^c|} = \frac{|C_{M_2O(l)}|_{P_{CO_2}=1} \gamma_{M_2O(l)}^c|_{P_{CO_2}=1}}{C_{M_2O(l)} \gamma_{M_2O(l)}^c} \quad (VI.41)$$

wyrażając je jako stosunek najmniejszych wartości, jakie parametry te mogą osiągnąć w granicach ciśnienia 1 atm, do bezwzględnych stężeń i aktywności  $M_2O$  w roztworze.

Z tych definicji wynika wzajemny związek obydwóch funkcji

$$a_{M_2O(\eta)}^c = C_{M_2O(\eta)} \frac{|\gamma_{M_2O(l)}^c|_{P_{CO_2}=1}}{\gamma_{M_2O(l)}^c} \quad (VI.42)$$

Na podstawie zależności (VI.38) napisać możemy, że

$$\Delta G_d^{\circ} = -RT \ln \left[ \frac{P_{CO_2} |a_{M_2O(l)}^c|_{P_{CO_2}=1}}{|a_{M_2O(\eta)}^c| C_{M_2O(l)}^* |a_{M_2CO_3(l)}^c|} \right] \quad (VI.43)$$

Dla  $P_{CO_2} = 1$  także  $a_{M_2O(\eta)}^c = 1$ , a więc

$$\Delta G_d^0 = -RT \ln \left[ \frac{\left| a_{M_2O(l)}^c \right|_{P_{CO_2}=1}}{C_{M_2O(l)}^* a_{M_2CO_1(l)}^c} \right], \quad (VI.44)$$

a ponieważ wszystkie parametry w tym równaniu są stałe, to dla każdej wartości względnej aktywności  $M_2O$  i odpowiadającego jej ciśnienia cząstkowego  $CO_2$  w granicach do 1 atm, mamy

$$a_{M_2O(l)}^c = P_{CO_2} \quad (VI.45)$$

Ten ostatni związek pozwala na łatwe wyrażenie względnego stężenia i względnej aktywności  $M_2O$  przez ciśnienia cząstkowe  $CO_2$  w równowadze z roztworem. Dla względnego stężenia zachodzi równość

$$C_{M_2O(l)} = \frac{\left| C_{M_2O(l)} \right|_{P_{CO_2}=1}}{C_{M_2O(l)}} = \frac{P_{CO_2}^0 \gamma_{M_2O(l)}^c}{\left| \gamma_{M_2O(l)}^c \right|_{P_{CO_2}=1}} \quad (VI.46)$$

Dla roztworu nasyconego, czyli dla  $P_{CO_2} = P_{CO_2}^*$ , z równania (VI.45) wynika

$$\left| a_{M_2O(l)}^c \right|_{P_{CO_2}^*} = P_{CO_2}^* \quad (VI.47)$$

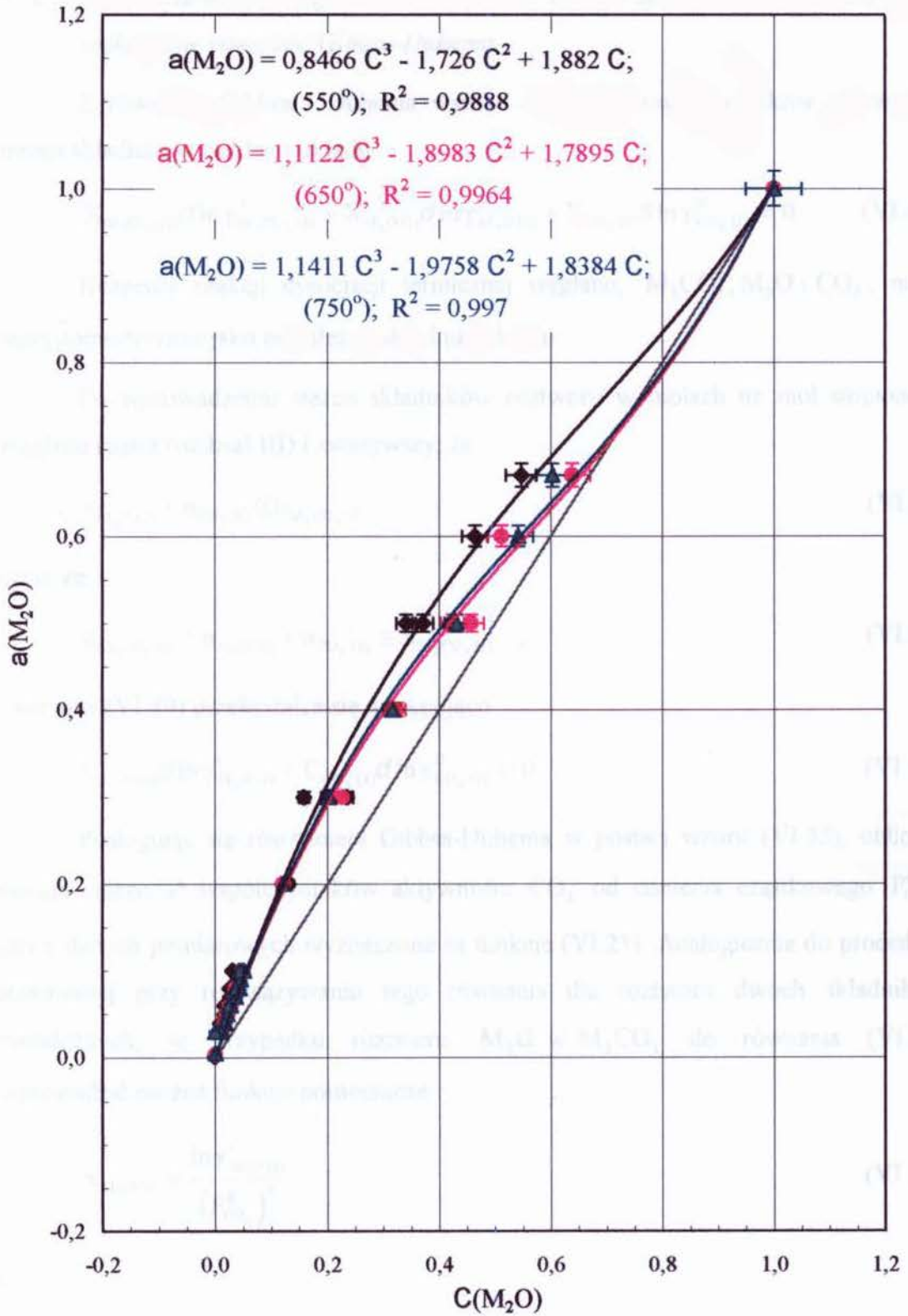
Zależności funkcji (VI.45) od odpowiednich wartości funkcji (VI.46), dla trzech temperatur, przedstawione są na rysunku VI.3. Krzywe na tym rysunku spełniają z bardzo dobrym przybliżeniem równanie typu

$$a_{M_2O(l)}^c = A^{VI.3} (C_{M_2O(l)})^3 + B^{VI.3} (C_{M_2O(l)})^2 + C^{VI.3} C_{M_2O(l)} \quad (VI.48)$$

gdzie  $A^{VI.3}, B^{VI.3}, C^{VI.3}$  są to wartości stałe.

Zależności według tego równania mają przebieg typowy dla zależności aktywności od stężenia w całym zakresie mieszalności, przy dodatnim odchyleniu od idealności. Z przebiegu krzywych wyznaczyć można obszar stosowalności prawa Henry'ego (stałość współczynników aktywności) i prawa Raoult'a (współczynniki aktywności w granicy równe jedności).





Rys. VI.3. Zależności względnej aktywności,  $a(\text{M}_2\text{O})$ , od względnego stężenia  $\text{M}_2\text{O}$  w stopionym  $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $C(\text{M}_2\text{O})$ , wyznaczone z wartości SEM ogniwa 2, w temp. 550°, 650° i 750° C.

VI.2.3. Wyznaczanie współczynników aktywności  $CO_2$  w stopionym elektrolicie przez całkowanie równania Gibbsa-Duhema.

Z równania Gibbsa - Duhema wynika zależność współczynników aktywności trzech składników ciekłego układu

$$X_{M_2CO_3(l)} d \ln \gamma_{M_2CO_3(l)}^x + X_{M_2O(l)} d \ln \gamma_{M_2O(l)}^x + X_{CO_2(l)} d \ln \gamma_{CO_2(l)}^x = 0 \quad (VI.49)$$

Reagenty reakcji dysocjacji termicznej węglanu,  $M_2CO_3$ ,  $M_2O$  i  $CO_2$ , niech będą potraktowane jako niezależne składniki układu.

Po wprowadzeniu stężeń składników roztworu w molach na mol stopionego węglanu (patrz rozdział III) i zważywszy, że

$$n_{M_2O(l)} + n_{CO_2(l)} \ll n_{M_2CO_3(l)} \quad (VI.50)$$

czyli, że

$$n_{M_2CO_3(l)} + n_{M_2O(l)} + n_{CO_2(l)} \cong n_{M_2CO_3(l)} \quad (VI.51)$$

równanie (VI.49) przekształca się następująco

$$C_{M_2O(l)} d \ln \gamma_{M_2O(l)}^c + C_{CO_2(l)} d \ln \gamma_{CO_2(l)}^c = 0 \quad (VI.52)$$

Posługując się równaniem Gibbsa-Duhema w postaci wzoru (VI.52), obliczyć można zależność współczynników aktywności  $CO_2$  od ciśnienia cząstkowego  $P_{CO_2}^n$ , gdy z danych pomiarowych wyznaczone są funkcje (VI.21). Analogicznie do procedury stosowanej przy rozwiązywaniu tego równania dla roztworu dwóch składników niezależnych, w przypadku roztworu  $M_2O$  w  $M_2CO_3$  do równania (VI.52) wprowadzić można funkcje pomocnicze

$$\alpha_{M_2O(l)} \equiv \frac{\ln \gamma_{M_2O(l)}^c}{(P_{CO_2}^n)^2} \quad (VI.53)$$

i

$$\alpha_{CO_2} \equiv \frac{\ln \gamma_{CO_2}^c (C_{M_2O(l)}^*)^2}{(C_{M_2O(l)})^2} \equiv \frac{\ln \gamma_{CO_2}^c (P_{CO_2})^2 (C_{M_2O(l)}^*)^2}{(K_d^c)^2} \quad (VI.54)$$

Należy podkreślić, że zastosowanie w tym miejscu iloczynu ciśnienia cząstkowego  $\text{CO}_2$  i stężenia (a nie aktywności)  $\text{M}_2\text{O}$  przez stałą  $K_d^c$ , jest przybliżeniem, które przyjąć można za dopuszczalne ze względu na bardzo małe wartości tej stałej.

W wyniku podstawienia tych funkcji pomocniczych otrzymuje się równanie różniczkowe

$$d \ln \gamma_{\text{CO}_2(1)}^c = - \frac{C_{\text{M}_2\text{O}(1)}^{\text{II}}}{C_{\text{CO}_2(1)}^{\text{II}}} \left[ \left( C_{\text{CO}_2(1)}^{\text{II}} \right)^2 d\alpha_{\text{M}_2\text{O}(1)} + 2\alpha_{\text{M}_2\text{O}(1)} C_{\text{CO}_2(1)}^{\text{II}} dC_{\text{CO}_2(1)}^{\text{II}} \right] \quad (\text{VI.55})$$

Z całkowania tego równania w granicach od  $P_{\text{CO}_2} = 1$  do  $P_{\text{CO}_2}^{\text{II}}$ , przy wykorzystaniu korelacyjnych związków dla współczynników aktywności  $\text{M}_2\text{O}$  według (VI.24), wynika następująca zależność dla logarytmu współczynnika aktywności  $\text{CO}_2$  w roztworze

$$\ln \gamma_{\text{CO}_2(1)}^c = \frac{B_{\text{VI.2}} K_d^c}{2C_{\text{M}_2\text{O}(1)}^{\text{II}}} \left[ 2 \ln P_{\text{CO}_2} + \frac{1}{(P_{\text{CO}_2})^2} - 1 \right] \quad (\text{VI.56})$$

Wyliczone według tego wzoru współczynniki  $\gamma_{\text{CO}_2(1)}^c$  są równe jedności w zakresie ciśnień cząstkowych od około 0,1 do 1 atm. Przy niższych ciśnieniach cząstkowych  $P_{\text{CO}_2}$ , wartości tych współczynników rosną do nieskończoności, co wynika z charakteru zależności (VI.56).

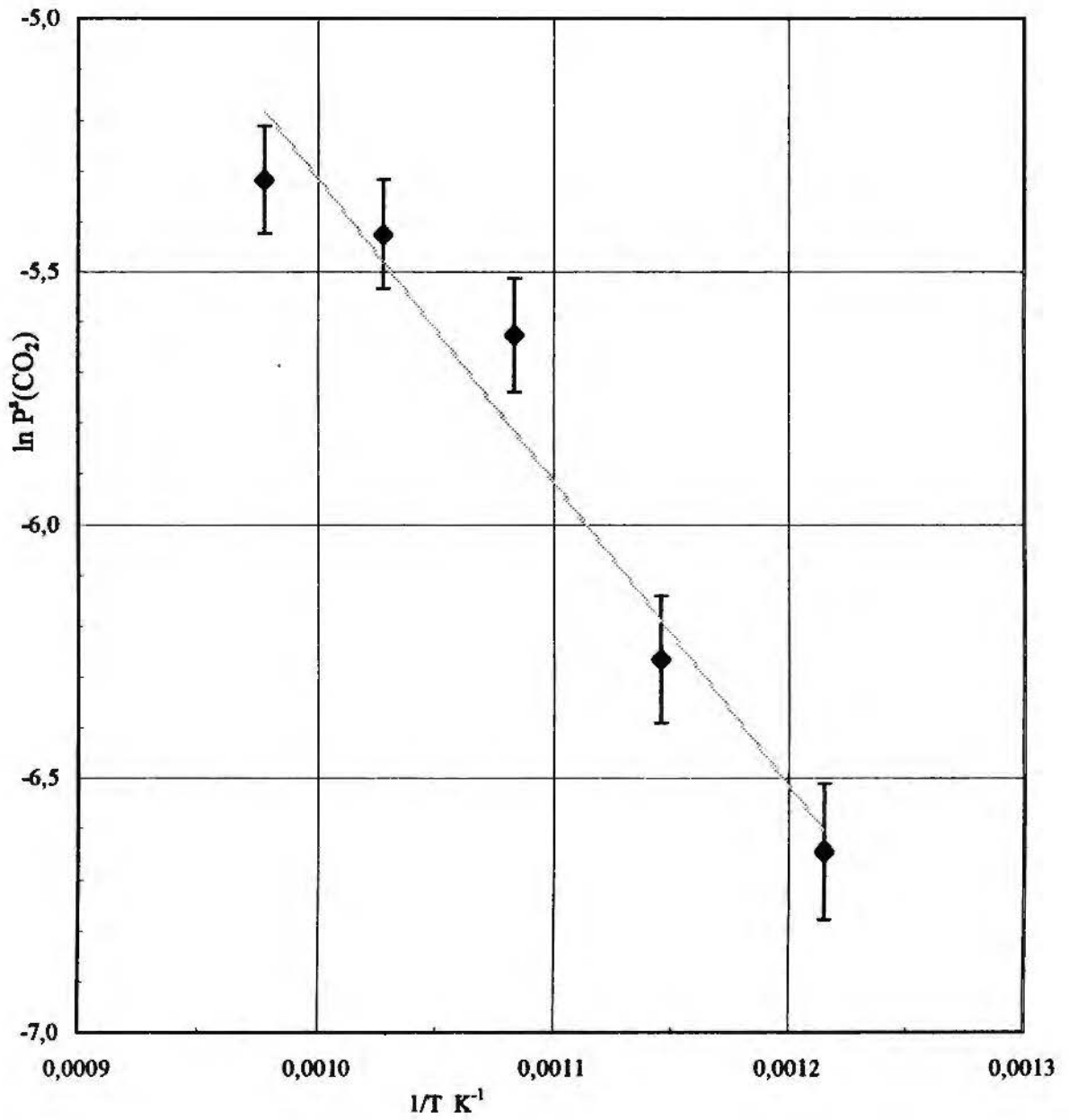
### VI.3. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADANIA RÓWNOWAGI W UKŁADZIE $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{M}_2\text{O} + \text{CO}_2$ DLA ELEKTROLITU $0,53 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,47 \text{Na}_2\text{CO}_3$

Przeprowadzone badania doświadczalne, a w szczególności wyniki pomiarów z zastosowaniem ogniwa 2 wykazały, że potencjały półogniwa II, czyli elektrody węglanowej w stopionym elektrolicie  $0,53 \text{Li}_2\text{CO}_3 + 0,47 \text{Na}_2\text{CO}_3$ , wykazują odchylenia od wzoru Nernsta istotne na tyle, że możliwe było wyznaczenie współczynnika aktywności tlenku  $\text{M}_2\text{O}$  w stopionym elektrolicie, potraktowanym jako hipotetyczny  $\text{M}_2\text{CO}_3$ . Ważnym wynikiem przeprowadzonych pomiarów SEM ogniwa 2 i wykonanych na ich podstawie obliczeń, są wartości parametrów  $P_{\text{CO}_2}^s$  dla pięciu

temperatur, mające istotne znaczenie we wszystkich badaniach równowag chemicznych i kinetyki procesów w układzie gazów i stopionych węglanów w WWOP. Wyznaczone wartości tego parametru różnią się jednak o kilka rzędów wielkości od odpowiednich wartości wyliczonych z danych termodynamicznych. Z porównania danych z tabeli VI.4 wynikają jednak bardzo istotne rozbieżności między wartościami obliczonymi z danych termodynamicznych według założeń Andersena i wartościami obliczonymi według założeń Moutiers'a i Cassir'a. Założenia Moutiers'a i Cassir'a wydają się bardziej przekonujące, mimo to jednak parametry  $P_{CO_2}^s$  wyliczone metodą przyjętą przez tych autorów, są o trzy rzędy wielkości mniejsze niż wartości bezpośrednio wyznaczone z pomiarów siły elektromotorycznej ogniwa 2.

Zarówno wyniki obliczeń według Andersena (w tym także wyniki z jego pomiarów SEM) jak i wyniki obliczeń termodynamicznych według Moutiers'a i Cassir'a, wydają się znacznie zaniżone w stosunku do ciśnień cząstkowych  $CO_2$  w równowadze z rzeczywistym elektrolitem węglanowym. Trudno jest wskazać przyczynę takiego wyniku wykorzystania standardowych danych termodynamicznych. Być może standardowe swobodne entalpie tlenków metali alkalicznych w tym zakresie temperatur, nie są dostatecznie ściśle. Z drugiej strony wyznaczone w tej pracy doświadczalne wartości  $P_{CO_2}^s$  co do rzędu wielkości wydają się znacznie lepiej odpowiadać rzeczywistym własnościom stopionych węglanów alkalicznych. Z dość grubym przybliżeniem logarytmy tych wartości spełniają liniową zależność od odwrotności temperatury bezwzględnej, co zostało przedstawione na rysunku VI.4.

Na podstawie zależności SEM ogniwa 2 i 3 od ciśnienia cząstkowego  $O_2$  w półogniwach I mogą być wykonane obliczenia współczynników aktywności tlenu rozpuszczonego w Ag. Dane te mają znaczenie przy stosowaniu półogniwa tlenkowego z elektrolitem na osnowie  $ZrO_2$  w zakresie temperatur poniżej  $750^\circ C$ . Wyniki te wychodzą poza zakres tej pracy i będą przedmiotem odrębnej publikacji.



Rys. VI. 4. Zależność  $\ln P^s(\text{CO}_2)$  od  $1/T$  wyznaczona z SEM ogniwa 2.

## VII. Wnioski końcowe

Wyniki wykonanej pracy dotyczą dwóch odrębnych zagadnień.

Pierwsze z nich ma charakter metodyczny. Należało rozstrzygnąć na drodze doświadczalnej, czy wykonalne jest zastosowanie elektrolitów stałych, zwłaszcza o przewodzeniu elektrycznym za pośrednictwem jonu tlenkowego, w gazowych, stężeniowych ogniach galwanicznych, służących do wyznaczenia potencjału chemicznego tlenków metali alkalicznych rozpuszczonych w stopionych węglanach tych metali. Z dotychczasowych badań, wykonanych za pomocą układów dwóch półogniw węglanowych, wynikało idealne zachowanie się elektrod gazowych  $O_2 + CO_2$  w stopionych węglanach, których potencjały wydawały się spełniać zależność od składu atmosfery gazowej ściśle według wzoru Nernsta (Borucka, 1968).

Jak to było już stwierdzone w poprzednich rozdziałach tej pracy, możliwość zastosowania tlenkowej elektrody z przewodnikiem anionowym na osnowie  $ZrO_2$  była poddawana w wątpliwość w szeregu ośrodków, w których prowadzone są badania w zakresie chemii stopionych węglanów alkalicznych. Te wątpliwości wydawały się nie dość jednoznacznie uzasadnione doświadczalnie. W niniejszej pracy, w toku zmuśnych i długotrwałych prób, wykazano jednoznacznie, że tlenowo-tlenkowe półogniwo  $Ag / (ZrO_2 + Y_2O_3)$ , którego odwracalność elektrochemiczna i termodynamiczna jest ogólnie uznana, w zetknięciu z elektrolitem ze stopionych węglanów ( $Li_2CO_3 + Na_2CO_3$ ) zachowuje się całkowicie poprawnie i stabilnie, wykazując właściwą czułość potencjału na zmiany stężeń składników potencjałotwórczych, czyli w fazach gazowych obu półogniw i w fazie ciekłej stopionego elektrolitu węglanowego oraz dobrą odtwarzalność wartości SEM. Utrzymywane nieprzerwanie przez wiele tysięcy godzin w warunkach temperatur roboczych od 550 do 750° C, takie półogniwo nie traciło swoich właściwości. Co więcej, okazało się, że w sposób zadziwiająco poprawny, półogniwo tlenowo-tlenkowe z elektrolitem  $ZrO_2$  wykazywało praktycznie zerową różnicę potencjałów

w stosunku do półogniwa węglanowego z roztworem nasyconym tlenków w elektrolicie węglanowym.

Dzięki takim właściwościom tego ogniwa, na podstawie wyznaczonych wartości jego SEM, możliwe było zrealizowanie głównego zadania badawczego tej pracy, obejmującego równowagi kwasowo-zasadowe w stopionym układzie podwójnym węglanów ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), potraktowanym jako hipotetyczny związek  $\text{M}_2\text{CO}_3$ .

Wykazano więc w tej pracy, że półogniwo tlenowo-tlenkowe z elektrodą srebrną w zasklepionej rurce z  $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$  jest w pełni przydatne do monitorowania potencjału chemicznego tlenków metali alkalicznych w stopionych węglanach alkalicznych w przedziale temperatur od 500 do 750°C, a więc temperatur niskich, jak na stosowalność elektrolitu z tlenku cyrkonu. Do wyznaczenia termodynamicznych parametrów badanego układu ciekłego  $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{M}_2\text{O}$  posłużyły więc wyniki pomiarów SEM tylko ogniwa 2. Przy pomocy narzędzia, jakim jest półogniwo tlenowo-tlenkowe w  $\text{ZrO}_2$ , nie stosowanego dotąd do tych cieczy jonowych, wyznaczono współczynniki aktywności tlenku w tym roztworze oraz cząstkowe ciśnienia  $\text{CO}_2$  w równowadze z nasyconym roztworem tlenku. Zmierzone wartości SEM ogniwa wykazują wyraźne odstępstwa od „idealnego” wzoru Nernsta, a wyliczone na ich podstawie współczynniki aktywności  $\text{M}_2\text{O}$  okazały się wyraźnie większe od jedności (dodatnie odchylenie od idealności), co jest zgodne z ogólnymi właściwościami roztworów o ograniczonej mieszalności. Wyznaczenie współczynników aktywności  $\text{M}_2\text{O}$  stało się możliwe przede wszystkim dzięki potencjałowej równoważności półogniwa II w tym ogniwie z nasyconym roztworem w węglanach (zerowa SEM). Niemożliwe było jednak wyznaczenie stężeń tlenku w węglanach, co dopiero pozwoliłoby na określenie rzeczywistej stałej równowagi reakcji termicznego rozkładu (iloczynu aktywności tlenków i  $\text{CO}_2$  w stopionych węglanach).

Wprowadzenie względnej aktywności  $\text{M}_2\text{O}$  zdefiniowane jako stosunek minimalnej wartości tego parametru do jego zmiennej wartości, pozwoliło na określenie obszarów stosowalności prawa Raoult'a (współczynnik aktywności bliski 1) oraz obszarów stosowalności prawa Henry'ego (stałość współczynnika aktywności).

W powyższy sposób opracowana została metodyka właściwa dla przeprowadzenia analogicznych wyznaczeń w innych układach węglanów. W przeciwieństwie do dotychczasowego podstawowego źródła w tym zakresie

(Andersen, 1975), szczegółowo zbadany został tylko jeden układ węglanów w przedziale temperatur 500 - 750° C, ale wszystkie wyniki pomiarów SEM zostały szczegółowo podane w tekście tej pracy i wykonane na ich podstawie obliczenia mogą być łatwo odtworzone i zweryfikowane przez każdego zainteresowanego.

Opracowaną w tej pracy metodykę stosować będzie można dalej do badania równowag kwasowo-zasadowych w innych układach podwójnych i potrójnych stopionych węglanów alkalicznych, a więc przede wszystkim w elektrolitach ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ) i ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ). Czasochłonność badań uniemożliwiła objęcie pomiarami tych układów w ramach niniejszej pracy.

Odmienne należy podsumować analogiczne próby z zastosowaniem  $\beta''$ -aluminianu sodu, jako elektrolitu stałego o przewodzeniu elektrycznym przez ruchliwe jony  $\text{Na}^+$ . W zakresie temperatur 550 - 750° C wartości SEM ogniwi z zastosowaniem tego elektrolitu w półogniwach tlenowo-tlenkowych wykazały równie dobrą odtwarzalność i czułość stężeniową jak ogniwa z  $\text{ZrO}_2$ . Nie sprawdziły się jednakże postulaty formalizmu przedstawionego w rozdziale III tej pracy, z których wynika wpływ wartości stężenia tlenu sodu w  $\beta''$ -aluminianie sodu na SEM ogniwa 3. Wyznaczone w tej pracy wartości SEM tego ogniwa nie spełniają ilościowo tego formalizmu. Prawdopodobnie przemiany chemiczne w tym elektrolicie w badanym zakresie temperatur są bardziej złożone, niż oczekiwano tego na podstawie literatury. Możliwe jest, że odegrały tu rolę hydraty  $\beta''$ -aluminianu sodu, które według Breiter'a i współautorów (Breiter, Dunn, Powers, 1980; Breiter, Dunn, 1981) istnieć mogą aż do temperatury 650° C lub nastąpił rozkład związku na  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  w temperaturach powyżej 700° C. Ogólnie wnioskować należy, że półogniwo tlenowo-tlenkowe z tym elektrolitem stałym może być z powodzeniem stosowane jedynie w węglanach ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), w przedziale temperatur poniżej 650° C i to jedynie do celów porównawczych, nie spełnia ono bowiem najważniejszego postulatu zerowej wartości SEM w zestawieniu z półogniwem węglanowym o nasyconym roztworze tlenu metalu alkalicznego w stopionym węglanie. Stwierdzenie trwałości chemicznej  $\beta''$ -aluminianu sodu w stopionym układzie węglanów ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) w toku nieprzerwanych prób o czasie trwania około 10 000 godzin, jest również jednym z istotnych końcowych wyników tej pracy.



## Aneks

### A. Obliczanie stałych równowagi reakcji z wartości funkcji termodynamicznych.

Na podstawie znajomości funkcji termodynamicznych takich jak entalpia, entropia czy energia Gibbsa dla danej temperatury, można policzyć stałą równowagi dla określonej reakcji (Knacke, Kubaschewski, Hesselmann, 1991).

Jeżeli  $H_i^\circ(T)$  jest molową entalpią czystej substancji „i” przy ciśnieniu równym 1 atm i w temperaturze T, [J/mol],  $S_i^\circ(T)$  - molową entropią czystej substancji „i” przy ciśnieniu równym 1 atm i w temperaturze T, [J/mol K],  $G_i^\circ(T)$  - molową energią swobodną czystej substancji „i” przy ciśnieniu równym 1 atm i w temperaturze T, [J/mol], to:

$$H_i^\circ(T) = \Delta H_i^f + \int_{298}^T c_{pi}(T) dT \quad , \quad (\text{A.1})$$

gdzie:  $\Delta H_i^f$  jest entalpią tworzenia substancji „i” z pierwiastków czystych (oraz w stanie trwałym) przy 298,15K. Entalpia tworzenia pierwiastków w ich stanach trwałych jest równa zero;  $c_{pi}(T)$  - pojemność cieplna substancji „i” przy stałym ciśnieniu jako funkcja temperatury, która jest często przedstawiana w postaci:

$$c_{pi}(T) = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^6 \cdot T^{-2} + d \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [\text{J/mol K}] \quad , \quad (\text{A.2})$$

gdzie: a, b, c, d są stabelaryzowanymi współczynnikami liczbowymi.

Molowa entropia tejże substancji „i” wyraża się wzorem:

$$S_i^\circ(T) = S_i^{298} + \int_{298}^T \frac{c_{pi}(T)}{T} dT \quad , \quad (\text{A.3})$$

zaś molowa swobodna entalpia :

$$G_i^\circ(T) = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T) \quad . \quad (\text{A.4})$$

Dla reakcji równowagi stała równowagi K(T):

$$\ln K(T) = -\frac{\sum v_i G_i^\circ}{RT} \quad , \quad (\text{A.5})$$

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G_r^\circ(T)}{RT} \quad , \quad (\text{A.6})$$

gdzie:  $v_i$  - współczynniki stechiometryczne reagentów,  $\Delta G_r^\circ(T)$  - standardowa swobodna entalpia reakcji przebiegającej w temp. T.

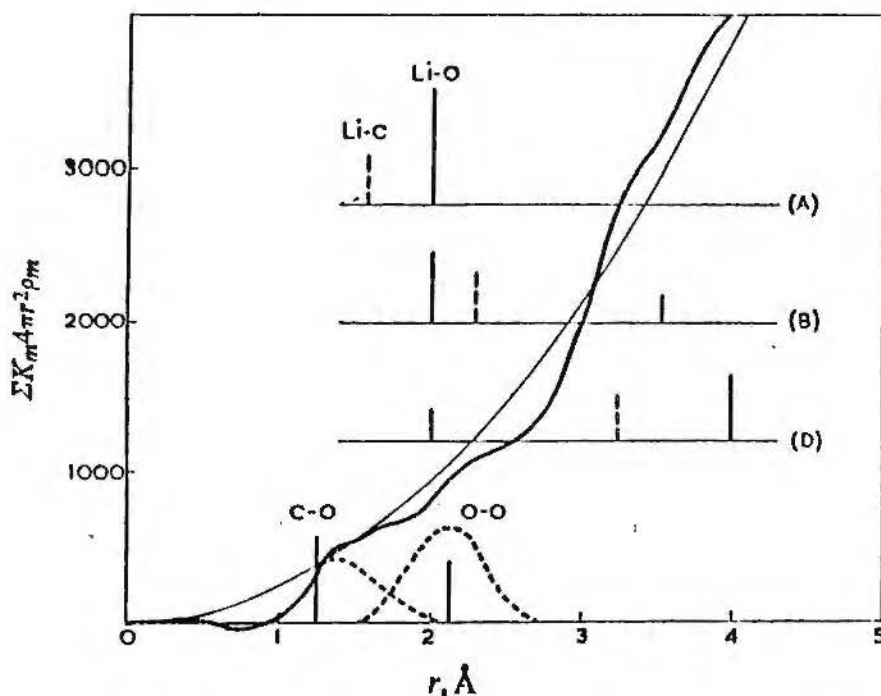
Gdy występuje przemiana fazowa w temperaturze  $T_i$  to:

$$H_i^\circ(T) = \Delta H_i^f + \int_{298}^T c_{pi}(T) dT + \sum \Delta H_i^f \quad (\text{A.7})$$

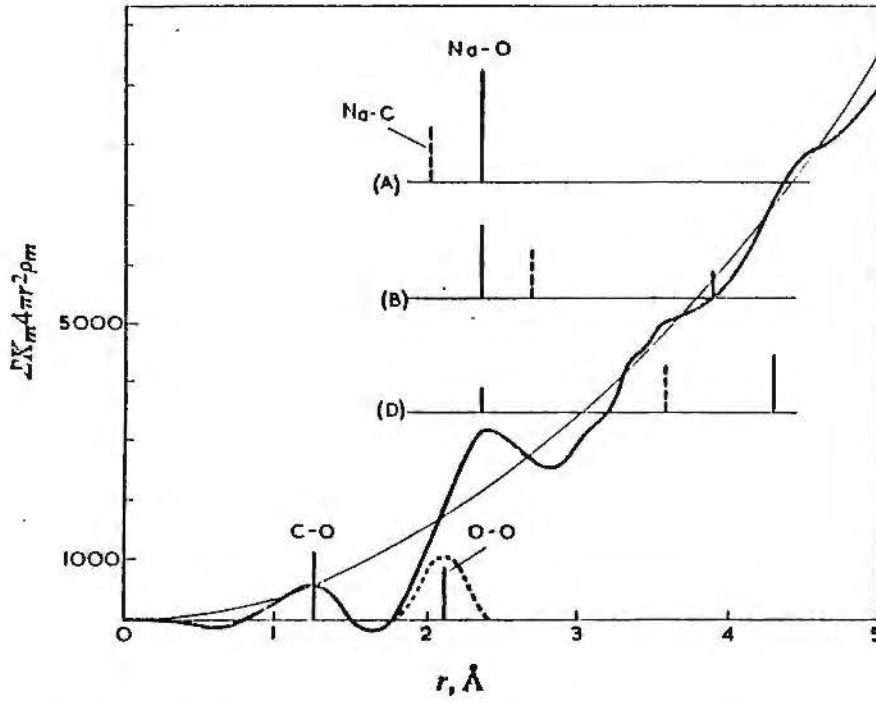
oraz

$$S_i^\circ(T) = S_i^{298} + \int_{298}^T \frac{c_{pi}(T)}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_i^f}{T_i} \quad (\text{A.8})$$

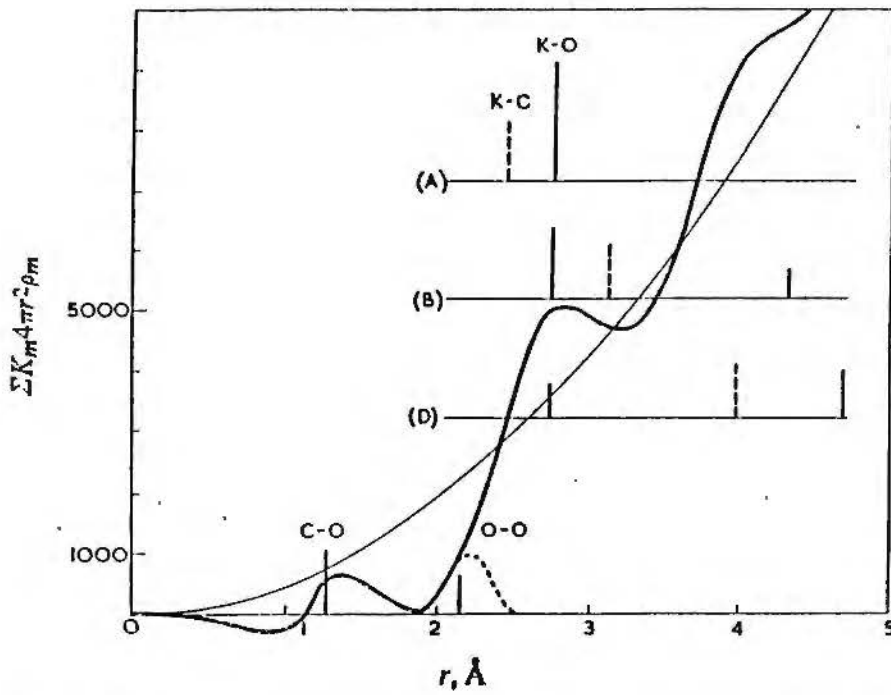
## B. Radialna funkcja dystrybucyjna RDF dla stopionych węglanów.



Rys. B.1. Radialna funkcja dystrybucyjna RDF dla stopionego  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  w  $750^\circ\text{C}$  (Zarzycki, 1961).



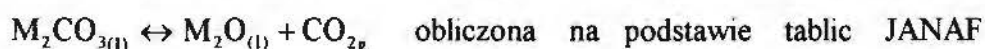
Rys. B.2. Radialna funkcja dystrybucyjna RDF dla stopionego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w  $900^\circ\text{C}$  (Zarzycki, 1961).



Rys. B.3. Radialna funkcja dystrybucyjna RDF dla stopionego  $\text{K}_2\text{CO}_3$  w  $900^\circ\text{C}$  (Zarzycki, 1961).

### C. Dane termodynamiczne obliczone na podstawie tablic JANAF.

Tabela C.1. Suma standardowych swobodnych entalpii i entropii dla reakcji dysocjacji

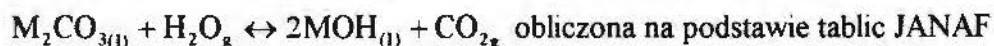


(Chase, Curnutt, Hut, Propped, Syverud, Walker, 1974).

Układ węglanów	$\Delta G_d^\circ$ [kJ]						$\Delta S_d^\circ$ [J/K]					
	Temperatura [K]						Temperatura [K]					
	298 <sup>a</sup>	800	900	1000	1100	1200	298 <sup>a</sup>	800	900	1000	1100	1200
Li	176,1	122,0	109,6	97,5	85,8	74,3	161,4	126,0	122,3	118,8	116,1	113,4
Na	274,6	205,4	192,1	179,2	166,2	153,7	149,9	138,0	134,2	130,8	128,1	125,5
K	348,1	269,3	253,0	237,3	221,9	207,6	152,3	164,7	159,6	155,2	151,2	147,3
LiNa	222,1	160,9	148,1	135,7	123,3	111,4	156,0	131,6	127,9	124,4	121,7	119,1
LiK	262,1	195,7	181,3	167,4	153,9	141,0	156,9	145,4	141,0	137,0	133,7	130,4
NaK	306,9	233,5	218,9	204,8	190,7	177,4	151,0	149,7	145,4	141,5	138,3	135,1
LiNaK	250,1	185,1	171,4	158,2	145,2	132,3	155,5	139,5	135,4	131,7	128,7	125,7

a - dla temperatury 298K rozważano  $M_2CO_3$  i  $M_2O$  w stanie stałym.

Tabela C.2. Suma standardowych swobodnych entalpii i entropii dla reakcji hydrolizy



(Chase, Curnutt, Hut, Propped, Syverud, Walker, 1974).

Układ węglanów	$\Delta G_h^\circ$ [kJ]						$\Delta S_h^\circ$ [J/K]					
	Temperatura [K]						Temperatura [K]					
	298 <sup>a</sup>	800	900	1000	1100	1200	298 <sup>a</sup>	800	900	1000	1100	1200
Li	89,0	65,9	61,6	57,5	53,5	49,1	20,4	41,2	41,3	41,3	41,6	41,7
Na	121,9	92,8	87,5	82,3	77,2	72,2	15,4	53,2	52,4	51,6	50,7	49,7
K	140,8	102,0	93,5	85,5	77,6	70,1	28,0	86,1	82,6	79,6	76,7	74,0
LiNa	104,4	78,5	73,7	69,1	64,6	59,9	18,1	46,8	46,5	46,1	45,8	45,4
LiK	114,9	84,0	77,6	71,5	65,6	59,6	24,2	63,7	62,0	65,6	59,2	57,9
NaK	130,2	96,8	90,1	83,7	77,4	71,3	20,9	67,7	65,7	63,9	62,1	60,4
LiNaK	112,3	83,4	77,7	72,3	67,0	61,6	20,7	56,2	55,1	54,1	53,2	52,3

a - dla temperatury 298K rozważano  $M_2CO_3$  i  $MOH$  w stanie stałym.

## Literatura

- Andersen B. K., *Dissociation Constants and Hydrolysis Constants in Molten Alkali Carbonates*, Troisiemes Journees Internationales d'Etude des Piles a Combustible, Presses Academiques Europeennes, Bruxelles, 1969.
- Andersen B. K., *Thermodynamic Properties of Molten Alkali Carbonates*, Rozprawa doktorska, Techn. Univ. of Denmark, Lyngby, Denmark, 1975.
- Arakawa T., Saito A., Shiokawa, J., *Appl. of Surf. Sci.*, **16**, 365, (1983).
- Blander M., *Some Fundamental Concepts in the Chemistry of Molten Salts*, [w:] Molten Salts, Characterization and Analysis, red. Mamantow G., Plenum Press, New York, 1969.
- Block-Bolten A., *Termodynamika soli stopionych i zuzli*, PWN, Kraków-Warszawa, 1964.
- Bloom H., *The Chemistry of Molten Salts*, Benjamin Inc., New York, 1967.
- Borucka A., *Electrochim. Acta*, **13**, 295, (1968).
- Breiter M. W., Dunn B., Powers R. W., *Electrochim. Acta*, **25**, 613, (1980).
- Breiter M. W., Dunn B., *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 685, (1981).
- Broers G. H. J., *High Temperature Galvanic Cells*, Rozprawa doktorska, University of Amsterdam, Amsterdam, 1958.
- Cassir M., Moutiers G., Devynck J., Tremillon B., *Proc. of the 8th Int. Symp. on Molten Salts*, Saint-Louis, 92-16, 151, (1992).
- Cassir M., Moutiers G., Devynck J., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3114, (1993).
- Chase M. W., Curnutt J. L., Hut A. T., Prophed H., Syverud A. N., Walker L. C., *JANAF Thermochemical Tables*, 1974 Supplement, J. Phys. Chem. Ref. Data, **3**, 311, (1974).
- Dubin R. R., Casabela P. A., *Electrochem. Acta*, **24**, 775, (1979).

- Farrington G. C., Briant J. L., Story H. S., *Electrochim. Acta*, **24**, 769, (1979).
- Hamakawa S., Hibino T., Iwahara H., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1720, (1994).
- Hara N., Macdonald D. D., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 4158, (1997).
- Inman D., Lovering D. G., *Ionic Liquides*, Plenum Press, New York, 1981.
- Janz G. J., Lorenz M. R., *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 1052, (1961).
- Janz G. J., *J. Chem. Educ.*, **44**, 581, (1967).
- Janz G. J., Allen C. B., Bansal N. P., Murphy R. M., Tomkins R. P. T., *Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage, II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems*, National Bureau of Standards, Washington, 1979.
- Jewulski J., Suski L., *Chemical Equilibrium Diagrams Relevant to The Molten Carbonate Fuel Cell, Thermodynamical Data for Technology*, Ser., B, Polish Academy of Sciences, Institute of Physical Chemistry, Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1985.
- Kamping H., *Relation between surface tension and gas solubility in molten salts*, Literature Report, Delft University of Technology, Delft, 1994.
- Kinoshita K., McLarnon F. R., Cairns E. J., *Fuel Cells - Handbook*, Lawrence Berkeley Laboratory, Report No. DE-AC03-76SF00098, Berkeley CA, USA, 1988.
- Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- Liebhafsky H. A., Cairns E. J., *Fuel Cells with Oxide-Ion Electrolytes*, [w:] *Fuel Cells and Fuel Batteries*, Wiley J., New York, str. 555, 1968.
- Lumsden J., *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*, Academic Press, London, 1966.
- Moneuse C., Cassir M., Martin G., Devynck J., *Appl. Catal.*, **85**, 147, (1992).
- Moutiers G., Cassir M., Piolet C., Devynck J., *Electrochim. Acta*, **36**, 1063, (1991).
- Moutiers G., Cassir M., Devynck J., *J. Electroanal. Chem.*, **315**, 103, (1991).
- Moutiers G., *Proprietes Electrochimiques Dans les Carbonates Alcalins Fondus*, Rozprawa doktorska, Universite Paris VI, Paryż, 1992.

Vogel W. M., Bregoli L. J., Smith S. W., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 833, (1980).

Xia C., Word T. L., Xu C., Atanasova P., Schwartz R. W., *J. Electrom. Soc.*, **145**, L4, (1998).

Yung-Fang Y. Y., Kummer J. T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453, (1967).

Zarzycki J., *Disc. Faraday Soc.*, **32**, 38, (1961).

Zipprich W., Wiemhöfer H. D., Vohrer U., Göpel W., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 1406, (1995).



B 331/99

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

**B.331/1998**



00000000275194