

УДК 537.228

БАРОЭДС В СИСТЕМЕ С БЫСТРЫМ ПЕРЕНОСОМ ИОНОВ ФТОРА

А. Е. Укше, Е. Л. Маклакова, А. М. Вакуленко

Исследован бароэлектрический эффект в системе с распределенными электродами $(\text{Sn} + \text{SnF}_2) - \text{PbSnF}_4 - (\text{Sn} + \text{SnF}_2)$. Показано, что величина бароэлектрического коэффициента α определяется изменением объема электродов вследствие ионизации олова и образования SnF_2 . При соотношении порошков олова и дифторида олова в электроде 1 : 1 по объему $\alpha = 0.39 \cdot 10^{-10}$, тогда как теоретическое значение равно $0.73 \cdot 10^{-10}$ В/Па. Постоянная времени бароэДС находится в пределах 1.5—4 с. Отмечена недебаевская релаксация с временем установления 70—100 с.

Бароэлектрические эффекты включают возникновение бароэДС, влияние давления на вольт-амперные характеристики перехода металл—суперионик, электродавление и бароэлектрический пробой, приводящий к росту дендритов в твердом ионном проводнике [1-6]. Эти эффекты до сих пор наблюдали в системах металл—суперионик, когда суперионик обладает высокой проводимостью по ионам металла. В таких системах при наложении давления на один из металлических электродов возникает бароэДС. Однако бароэлектрические эффекты, обусловленные в конечном счете зависимостью потенциала Гиббса электрохимической реакции от давления [1-6], должны наблюдаться и в тех случаях, когда суперионик имеет анионную проводимость. Для наблюдения бароэДС в анионпроводящих системах мы исследовали бароэлектрические ячейки с фторидным проводником PbSnF_4 [7]. Синтезированный нами поликристаллический материал имел при 20 °С проводимость по ионам фтора порядка $0.15 - 0.20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Использовать для измерений в контакте с анионным проводником металлическое олово оказалось невозможно из-за нестабильности потенциала. Поэтому мы применяли электроды в виде распределенной структуры, образованной смесью порошкообразного олова и соли SnF_2 . Как было показано в [8], такие электроды позволяют пропускать через них постоянный ток; при этом на границе $\text{Sn} - \text{SnF}_2$ происходит химическая реакция



Высокая скорость этой реакции обеспечивает стабильность равновесного потенциала электрода.

При наложении избыточного давления на один из электродов фторид олова разлагается на Sn и ионы F^- , которые через слой суперионика переходят к ненагруженному электроду, где образуется SnF_2 с передачей электронов во внешнюю цепь и растворением металлического олова. Таким образом, на нагруженном электроде увеличивается количество олова и уменьшается количество SnF_2 при уменьшении общего объема, а на ненагруженном электроде уменьшается количество олова и увеличивается количество SnF_2 , т. е. уменьшается общий объем. Изменение объема и заряда электродов приводит к возникновению разности потенциалов.

Величина бароэдс равна [6]

$$E = \alpha P, \quad (2)$$

α — бароэлектрическая постоянная, P — давление. В случае твердого электролита с катионной проводимостью $\alpha_c = -V_m/nF$, где n — число зарядов e , необходимое для превращения одного атома металла в подвижный ион суперионика; F — постоянная Фарадея; V_m — молярный объем металла [1, 6]. Для электродов $\text{Sn} + \text{SnF}_2$ бароэлектрическая постоянная определяется разностью молярных объемов олова и его фторида (SnF_2), т. е. она равна

$$\alpha_a = (V_{\text{SnF}_2} - V_{\text{Sn}})/2F. \quad (3)$$

Знак бароэлектрической постоянной в уравнении (3) положительный, что соответствует переносу отрицательных ионов F^- при увеличении объема электрода.

Знак α противоположен знаку бароэлектрической константы α_{Ag} для системы серебряный электрод—суперионный проводник Ag_4RbI_5 , где увеличение объема достигается при разряде положительных ионов Ag^+ .

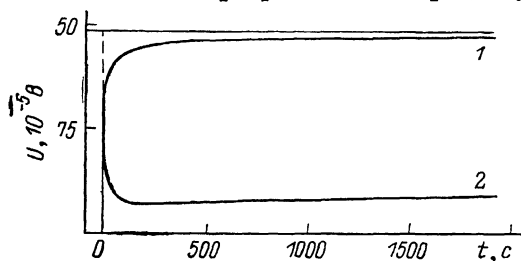


Рис. 1. Зависимость бароэдс—время для системы $(\text{Sn} + \text{SnF}_2) - \text{PbSnF}_4 - (\text{Sn} + \text{SnF}_2)$ с распределенными электродами.

При подстановке в (3) числовых значений $V_{\text{Sn}} = 16.2$ и $V_{\text{SnF}_2} = 30.4 \text{ см}^3/\text{моль}$ получаем расчетную величину α_a

$$\alpha_a = 0.73 \cdot 10^{-10} \text{ В/Па}. \quad (4)$$

Для измерения бароэдс экспериментальные образцы готовили прессованием в плексигласовой прессформе порошка суперионного проводника PbSnF_4 давлением около 200 МПа, после чего прессовали электроды из смешанных порошков Sn и SnF_2 в объемном соотношении 1 : 1. В качестве контактов к электродам использовали платиновую фольгу. При измерениях давление прикладывали к обоим электродам; разность давлений получали за счет разной их площади [6]. Бароэдс исследованных образцов, а также ее релаксацию во времени измеряли цифровым системным вольтметром В7-34, связанным через КОП (интерфейс, стандарт IEEE 488) с ЭВМ «Искра-226». Давление создавали с помощью винтового устройства, снабженного калиброванной пружиной. Ошибка установки давления составляла не более $\pm 10\%$.

Отклик исследованной системы на ступеньку давления в координатах эдс—время показан на рис. 1, где 1 — наложение давления 55 МПа, а 2 — снятие давления ($P=0$). На кривых наблюдается относительно быстрый переходный процесс, время установления которого (рассчитанное по времени достижения величины эдс, равной 0.9 от стационарного значения) составляет 70—100 с. При больших временах наблюдения отмечается медленный дрейф эдс. Аналогичный дрейф наблюдается и без наложения давления, т. е. его можно связать с дрейфом начального смещения и пренебречь им вследствие малости.

Для определения величины бароэлектрического коэффициента измеряли отклик на различные давления (рис. 2). В согласии с уравнением (2) наблюдается линейный рост бароэдс. Наклон прямой, построенной после коррекции начальной эдс, соответствует величине $\alpha_a = (2.25 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ В/Па}$, т. е. экспериментальное значение α_a существенно меньше расчетного. Причина этого расхождения состоит в том, что электроды

представляют собой двухфазные распределенные структуры и реальное давление на частицу олова или фторида олова меньше того давления, которое приложено к пуансону. Это предположение подтверждается контрольным опытом, в котором была измерена бароэдс образцов с супер-иоником Ag_4RbI_5 и гладкими серебряными электродами, а также с элект-

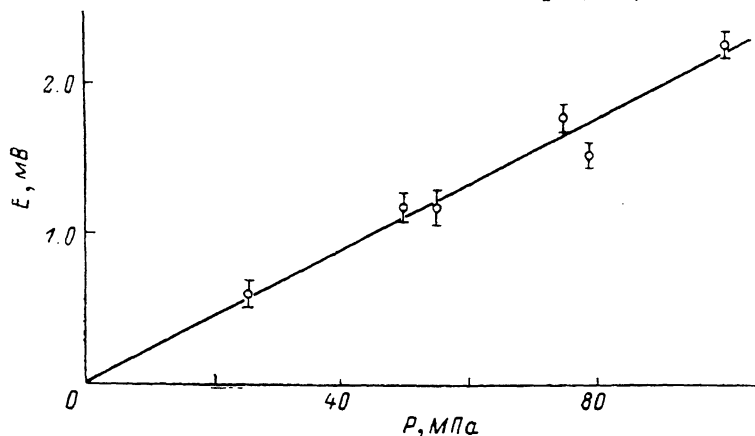


Рис. 2. Зависимость стационарной бароэдс от давления.

троды из смеси порошков серебра и Ag_4RbI_5 в отношении 1 : 1 по объ-
 ему. В первом случае было получено значение $\alpha_c = 1.05 \cdot 10^{-10}$ В/Па, что
 отвечает расчетной термодинамической величине [6], во втором случае
 наблюдалось уменьшение бароэлектрической постоянной до значения
 $\alpha_{\text{см}} = 0.39 \cdot 10^{-10}$ В/Па. Отношение $\alpha_c / \alpha_{\text{см}} = 2.7$, тогда как в случае $\text{Sn} +$
 SnF_2 электродов $\alpha_{\text{расч}} / \alpha_{\text{эксп}} = 3.2$. С другой стороны, бароэлектрическая

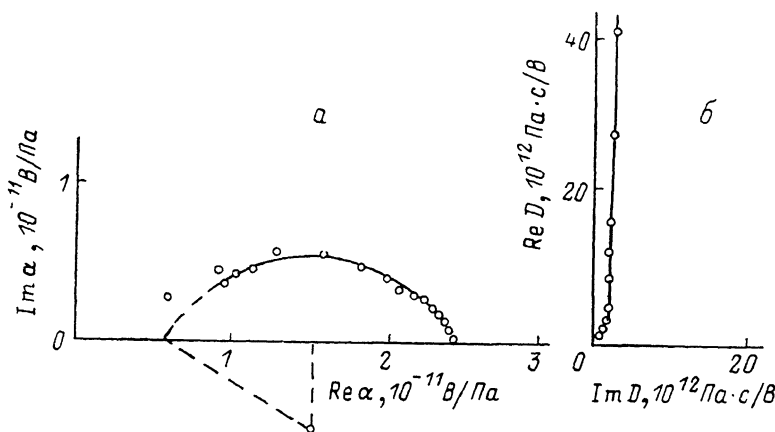


Рис. 3. Релаксация бароэдс в частотной области.

α — мгновенный бароэлектрический коэффициент, α_0 — начальное значение, $D = 1/\omega(\alpha - \alpha_0)$.

постоянная, измеренная для электродов состава 95 об. % $\text{Sn} + 5$ об. % SnF_2 ,
 равна $\sim 0.8 \cdot 10^{-10}$ В/Па, но при этом начальная разность потенциалов
 не была стабильной, что затрудняло измерения.

Для нескольких откликов бароэдс, записанных в форме временной
 зависимости $E(t)$ после наложения давления, были проведены расчеты
 частотного спектра отклика с помощью преобразования Хэвисайда [6, 9]
 без учета постоянного дрейфа. Этот спектр отвечает процессу с одной
 постоянной времени и медленной недебаевской релаксацией. Он при-
 веден на рис. 3 в координатах Найквиста $\text{Im}(\alpha) - \text{Re}(\alpha)$ (а) и в коорди-
 натах Коула—Коула $(1/\omega) \text{Im}(\alpha) - (1/\omega) \text{Re}(\alpha)$ (б). Постоянная вре-

мени релаксации находится в пределах 1.5—4 с. Недебаевскую релаксацию можно описать эмпирической формулой

$$\alpha(\omega) = W'(j\omega)^{-1/2} = (1-j)W\omega^{-1/2},$$

где $j = \sqrt{-1}$. Скорость такой релаксации характеризуется отношением W/α_s , где α_s — стационарное значение α . Отношение W/α_s находится для исследованной системы в пределах 0.20—0.25 с^{-1/2}, т. е. время установления стационарной бароэдс имеет порядок величины $t_s \simeq 3(W/\alpha_s)^{-2} = 70$ с.

Второго медленного релаксационного процесса, подобного обнаруженному в системе Ag—Ag₄RbI₅—Ag [6], в экспериментах с фторидным супериоником мы не наблюдали. Что же касается недебаевского релаксационного процесса, то его временные параметры на 3—4 порядка отличаются от аналогичных параметров процессов, наблюдаемых для систем суперионик — электронный проводник при измерениях в переменном токе и связанных с диффузионной релаксацией двойного слоя [10]. Обнаруженная релаксация бароэдс может быть обусловлена механической релаксацией давления в распределенной структуре Sn—SnF₂, т. е. она, вероятно, имеет природу, аналогичную медленной релаксации в системе Ag—Ag₄RbI₅ [6].

Таким образом, в системе с анионным супериоником и обратимыми электродами наблюдаются бароэлектрические эффекты, аналогичные найденным для катионных систем, с учетом различия в механизме проводимости. Стационарные значения бароэдс достигаются в исследованной системе за времена порядка 100 с.

Авторы благодарят Н. Г. Букун за помощь при вычислении параметров релаксации.

Список литературы

- [1] Гербштейн Ю. М., Никулин Е. И., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 4. С. 1148—1151.
- [2] Гербштейн Ю. М., Никитин С. Е. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 210—215.
- [3] Гербштейн Ю. М., Никитин С. Е., Чудновский Ф. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1793—1798.
- [4] Гербштейн Ю. М., Кузнецов В. П., Никитин С. Е. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 2996—3001.
- [5] Gerbstein Yu. M., Chudnovskii F. A. // Sol. St. Comm. 1984. V. 51. N 10. P. 817—818.
- [6] Укше А. Е., Шерстнов С. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2850—2853.
- [7] Vilminot S., Perez G., Granier W., Cat L. // Sol. St. Ionics. 1981. V. 2. N 2. P. 87—94.
- [8] Siebert E., Fouletier J. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 9/10. P. 1291—1294.
- [9] Укше А. Е. // Электрохимия. 1987. Т. 23. № 2. С. 290—292.
- [10] Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.

Институт химической физики АН СССР
Институт новых химических проблем АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
8 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
17 мая 1989 г.