

УДК 541.11.541.135.4

В.В. САМОХВАЛ

СВОЙСТВА ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ КАК ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Analysis of the limits of CaF_2 applicability as a solid electrolyte for galvanic cells had been performed. Electron transport parameter of CaF_2 under different fluorine activity was calculated from results of measurements of electric conductivity and e.m.f. of electrochemical cells with CaF_2 solid electrolyte. Similar calculations were performed for CaF_2 saturated with oxygen. Obtained data was used for comparative analysis of the extremal values of Gibbs energy of oxides formation which may be determined correctly by measuring e.m.f. of galvanic cells with CaF_2 -based solid electrolytes.

Практическое использование твердых электролитов требует наличия сведений о предельных температурах и допустимых давлениях их применения, а также позволяющих производить расчеты изменений параметров твердоэлектролитных электрохимических устройств при эксплуатации за пределами рекомендованных для конкретного электролита границ. Несмотря на широкое использование фторида кальция как электролита в термодинамических исследованиях методом измерения эдс гальванических элементов, в литературе отсутствуют исследования по оценке рекомендуемых пределов его применения, как это сделано в ряде работ для кислородионных твердых электролитов [1–12]. В данной статье приводятся результаты измерений электропроводности монокристаллического фторида кальция, а также на основе литературных данных по исследованию электронной проводимости фторида кальция, находящегося в равновесии с жидким кальцием, и измерений эдс гальванических элементов проведены расчеты электронного параметра переноса CaF_2 по фтору и кислороду. Рассчитаны также температурные зависимости предельных величин свободной энергии Гиббса образования фторидов или оксидов соответственно на моль фтора или кислорода, которые могут надежно определяться методом измерения эдс гальванических элементов со фторидом кальция в качестве твердого электролита. Такие же расчеты выполнены для электролитов на основе оксида циркония и оксида тория из проведенных нами ранее измерений электронного параметра переноса.

Электропроводность CaF_2 . Специфичность структуры фторида кальция заключается в том, что анионы фтора образуют примитивную кубическую подрешетку, а катионы кальция – гранецентрированную кубическую решетку. При этом ионы фтора находятся в центре каждого из восьми октантов элементарной ячейки, а размеры междоузлий настолько велики, что переход в них анионов происходит при небольших затратах энергии. В результате, как показано впервые в работе [13], при температурах выше 600°C возникает разупорядоченность антифренкелевского типа и, как следствие, создаются условия для высокой подвижности ионов фтора.

Нами ранее определены электронная составляющая проводимости монокристаллического фторида кальция спектральной чистоты методом бло-

кированного относительно ионов фтора электрода в интервале температур 930–1440 К, а также общая проводимость путем измерения ее на переменном токе частотой 1000 Гц в интервале температур 800–1440 К [14].

Величина электронной проводимости σ_e (См/см) для данного твердого электролита аппроксимирована следующими уравнениями:

$$\lg \sigma_e = -0,714 (\pm 0,030) - 0,610 (\pm 0,207) 10^4 / T \quad (1)$$

в интервале 930–1143 К;

$$\lg \sigma_e = 2,025 (\pm 0,580) - 0,944 (\pm 0,071) 10^4 / T \quad (2)$$

в интервале 1143–1439 К.

Энергия активации электронной проводимости в нижнем температурном интервале составляет $(1,2 \pm 0,4)$ эВ, в верхнем – $(1,89 \pm 0,14)$ эВ.

Величина общей проводимости монокристаллического фторида кальция σ (См/см) была аппроксимирована следующими уравнениями:

$$\lg \sigma_{\text{общ}} = (1,368 \pm 1,022) - (0,487 \pm 0,094) 10^4 / T \quad (3)$$

в интервале 800–1020 К и

$$\lg \sigma_{\text{общ}} = (4,95 \pm 0,15) - (0,86 \pm 0,52) 10^4 / T \quad (4)$$

в интервале 1020–1439 К.

Энергия активации общей проводимости в нижнем температурном интервале составляет $(0,97 \pm 0,18)$ эВ, в верхнем – $(1,73 \pm 0,10)$ эВ.

Значение энергии активации общей проводимости для температур выше 1020 К, которое было получено в работе [13] для поликристаллического фторида кальция и составило $(1,65 \pm 0,35)$ эВ, в пределах погрешности эксперимента согласуется с нашими данными. Эта величина соответствует энергии активации миграции междоузельных ионов фтора. В низкотемпературной области была получена величина энергии активации общей проводимости $(0,70 \pm 0,05)$ эВ, которая соответствует движению анионных вакансий [13]. Для энергии активации миграции дополнительных междоузельных ионов, созданных легированием фторида кальция трифторидом гольмия, в работе [15] было найдено значение 1,02 эВ. Для поликристаллических образцов, на поверхность границ зерен которых наносился тонкий слой SbF_5 , в температурном интервале 500–800 К была получена величина энергии активации электропроводности 1,0 эВ [16, 17].

Авторами работы [18] показано, что температура излома на кривой зависимости логарифма общей электропроводности фторида кальция от обратной температуры определяется содержанием примесного кислорода. Излом при температуре около 1000 К наблюдался в образцах с содержанием кислорода 0,22 мол.% [18]. Для кислородсодержащих образцов [18, 19] в нижней температурной области установлены значения энергии активации электропроводности соответственно $(0,51 \pm 0,02)$ эВ и $(0,50 \pm 0,03)$ эВ.

Различие в значениях энергий активации электропроводности в эВ 0,50, 0,70, 0,97, а для легированных – 1,02 и 1,0, полученное в разных исследованиях для низкотемпературной области, свидетельствует о влиянии примесей на температурную зависимость электропроводности фторида кальция.

Ионные числа переноса t_i , рассчитанные по результатам наших измерений общей и электронной проводимости для нижнего температурного интервала при 1000 К и для верхнего при 1400 К, практически равны единице и составляют соответственно 0,9998 и 0,99997. Величина электронной проводимости фторида кальция при приложении блокирующего напряжения, которое существенно ниже потенциала разложения данного электролита, относится к области преимущественной электролитической проводимости.

Электронный параметр переноса CaF_2 по фтору. Авторы работы [20] измерили для температурного интервала 1073–1223 К электронную проводимость фторида кальция, находящегося в равновесии с жидкими сплавами кальция, которые имели разную его активность. В указанном температур-

ном интервале при активности жидкого кальция $a_{Ca}=1$ числа ионного переноса по фтору t_i практически постоянны, а их среднее значение составляет 0,631. С учетом термодинамических данных для реакции образования фторида кальция из жидкого кальция и фтора [22] по уравнению:

$$t_i = \{1 + [P_e / p(F_2)]^{1/2}\}^{-1} \quad (5)$$

в температурном интервале 1073 – 1223 К получаем:

$$\lg P_e = -64,8 \cdot 10^3 / T + 8,2, \quad (6)$$

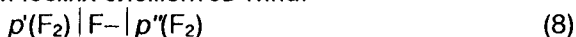
где P_e – электронный параметр переноса в атм, определяемый как гипотетическое давление фтора, при котором ионное число переноса равно 0,5; $p(F_2)$ – давление фтора, находящегося в равновесии с фторидом кальция для указанного интервала температур.

Значит, при 1000 К величина P_e составляет $10^{-56,6}$ атм, т. е. при таком гипотетическом давлении фтора выполняется соотношение $2\sigma_i = \sigma_{общ}$. Для реализации условия $t_i \geq 0,99$ необходимо выполнение неравенства:

$$\lg p(F_2) \geq \lg P_e + 4z, \quad (7)$$

где z – заряд подвижного иона, равный в данном случае единице.

При использовании гальванических элементов типа:



и выполнении условий:

$$p''(F_2) \gg P_e > p'(F_2) \quad (9)$$

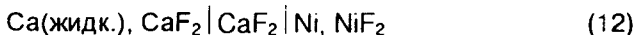
эдс его перестает зависеть от $p'(F_2)$, является максимальной для данного элемента и равной:

$$E_{\max} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p''(F_2)}{P_e} \quad (10)$$

Прямых измерений максимальной эдс методом кулонометрического титрования из-за очевидных экспериментальных затруднений неизвестно. Однако существуют экспериментальные данные по исследованию гальванических элементов, в которых один из электродов являлся смесью кальция и фторида кальция. Авторы работы [21] исследовали элементы:



при 881–1123 К,



при 1128–1193 К, а работы [22] – элемент:



при 710–800 К.

Сравнение величины P_e по (6) с термодинамическими данными для CaF_2 показывает, что в упомянутых исследованиях выполняется условие (9) и эдс указанных гальванических элементов определялись термодинамическими свойствами электродов Ni, NiF_2 и Mg, MgF_2 соответственно и являлись максимальными. С учетом термодинамических свойств NiF_2 и данных [22] по уравнению (10) получаем для $\lg P_e$ в атм:

$$\lg P_e = -63,4 \cdot 10^3 / T + 7,1, \quad (14)$$

при 881–1123 К,

$$\lg P_e = -66,3 \cdot 10^3 / T + 10,1 \quad (15)$$

при 1128–1193 К.

По результатам [23] и приведенным здесь же термодинамическим данным для MgF_2 аналогично получаем:

$$\lg P_e = -63,8 \cdot 10^3 / T + 7,8 \quad (16)$$

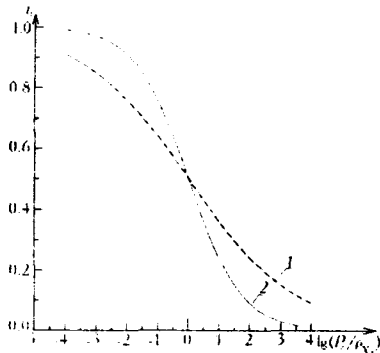
при 710 – 800 К.

Расчеты для указанных температурных интервалов по соотношению (7) показывают, что с помощью фторида кальция как электролита можно с достаточной высокой точностью определять величину свободной энергии Гиббса образования только для тех фторидов, для которых она не ниже 950–1075 кДж на моль фтора. Фторионные электролиты имеют особен-

ность, отличающую их от кислородионных проводников. Ионное число переноса электролита, аниону которого соответствует молекула X_2 в газовой фазе, представляется в виде:

$$t_i = \left\{ 1 + \left[\frac{P_e}{p(X_2)} \right]^{1/n} \right\}^{-1}, \quad (17)$$

где n – заряд, выраженный в единицах молей электронов, необходимых для переноса 1 моля газа X_2 от одного электрода к другому.



Зависимость ионных чисел переноса t_i от отношения $P_e/p(X_2)$ при $n=4$ (1) и $n=2$ (2)

На рисунке приведены числа переноса ионов электролита при $n=2$ и 4 в зависимости от отношения $P_e/p(X_2)$. Видно, что изменение t_i для фторионных электролитов ($n=2$) происходит в более узком интервале отношений $P_e/p(X_2)$, чем для кислородионных ($n=4$). Это означает, что среднее ионное число переноса, которое определяет отличие измеряемой эдс от термодинамической эдс E_0 , ближе к единице для фторионных электролитов, чем для кислородионных при прочих равных условиях. Действительно, если при проведении эксперимента выполняется условие:

$$P_e(X_2) \gg p(X_2) \sim P_e, \quad (18)$$

то измеряемая эдс равна:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{[p''(X_2)]^{1/n}}{[p'(X_2)]^{1/n} + P_e^{1/n}}. \quad (19)$$

С учетом (17):

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{p''(X_2)}{p'(X_2)} \right] + \frac{RT}{F} \ln t_i = E_0 + \frac{RT}{F} \ln t_i, \quad (20)$$

где t_i – ионное число переноса электролита в слое, непосредственно контактирующем с электродом $p(X_2)$.

Из соотношения (20) следует, что при одинаковых отношениях $p''(X_2)/p'(X_2)$ и одинаковых t_i поправка на электронную проводимость электролита в случае кислородионного проводника ($n=4$) относительно больше, чем для фторионного ($n=2$). Возможно, поэтому авторы [21, 23] не заметили появления электронной проводимости во фториде кальция, контактирующем с металлическим кальцием. Расчет же величины эдс гальванического элемента $\text{Ca} | \text{CaF}_2 | \text{Th, ThF}_4$ с учетом значений величины P_e для CaF_2 хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [24]. Следовательно, полученное совпадение термодинамики потенциалообразующей реакции элемента (13) с калориметрическими данными еще не является доказательством отсутствия электронной проводимости в электролите.

Электронный параметр переноса CaF_2 по кислороду. Фторид кальция применяется также для исследования термодинамических свойств кислородсодержащих систем [25, 26]. При этом в работе [25] использован фторид кальция, легированный кислородом. Насыщение фторида кальция кислородом может происходить и в процессе исследования гальванического элемента при высоких температурах, однако тогда замедляется время начала получения первых устойчивых значений эдс.

При насыщении фторида кальция кислородом активность CaO равна единице, а активность кальция связана с давлением кислорода $p(\text{O}_2)$ соотношением:

$$\frac{1}{K_p} = a_{\text{Ca}} [p(\text{O}_2)]^{1/2}. \quad (21)$$

где K_p – константа равновесия для реакции:



Электронная проводимость σ_e фторида кальция пропорциональна $a_{\text{Ca}}^{1/2}$ [20]. Отсюда следует, что:

$$\sigma_e' / \sigma_e'' = (a_{\text{Ca}}' / a_{\text{Ca}}'')^{1/2} \quad (23)$$

и при условии $\sigma_i' = \sigma_i''$:

$$\frac{(1-t_i') t_i''}{(1-t_i'') t_i'} = \left(\frac{a_{\text{Ca}}'}{a_{\text{Ca}}''} \right)^{1/2}, \quad (24)$$

где t_i' и t_i'' – ионные числа переноса фторида кальция при соответствующих активностях кальция.

Как уже отмечалось, при $a_{\text{Ca}}'=1$ для интервала температур 1070–1220 К $t_i'=0,631$, поэтому из (24) следует, что при $t_i''=0,99$ значение $a_{\text{Ca}}''=2,98 \cdot 10^{-4}$. Из термодинамических данных для реакции образования оксида кальция [22] по (21) получим соответствующие этим величинам ионного числа переноса и активности кальция давления кислорода, аналитическое выражение для которых в данном температурном интервале будет иметь вид:

$$\lg P_{\text{O}_2} = -65,5 \cdot 10^3 / T + 17,15. \quad (25)$$

С помощью соотношения, аналогичного (7), можно оценить электронный параметр переноса для насыщенного кислородом фторида кальция, который будет равен:

$$\lg P_e(\text{по O}_2) = -65,5 \cdot 10^3 / T + 9,15. \quad (26)$$

С помощью соотношения $\Delta G_{\text{плP O}_2}$ оценены предельные величины свободной энергии Гиббса образования оксидов на моль кислорода, которые могут корректно определяться при применении в качестве электролита фторида кальция в исследованиях методом измерения эдс гальванических элементов. В таблице приведены результаты этих расчетов вместе с аналогичными данными для электролитов на основе оксидов циркония и тория, полученными из наших измерений электронного параметра переноса [2, 7].

Предельные значения свободной энергии Гиббса образования оксидов на моль кислорода, которые корректно определяются методом измерения эдс гальванических элементов с применением различных твердых электролитов

Электролит	Температурный интервал К	ΔG (кДж/моль O ₂)
Zr _{0,87} Y _{0,13} O _{1,935}	900–1300	-892,0+365,10 ⁻³ ·T
Zr _{0,92} Y _{0,08} O _{1,91}		
Zr _{0,92} Ca _{0,08} O _{1,92}	800–1723	-702,3+185,43·10 ⁻³ ·T
Zr _{0,85} Ca _{0,15} O _{1,85}		
Th _{0,85} Y _{0,15} O _{1,925}	800–940	-1344,4+563,75·10 ⁻³ ·T
	940–1140	-1096,5+385,03·10 ⁻³ ·T
CaF ₂ (насыщенный кислородом)	1070–1220	-1246,3+320,4·10 ⁻³ ·T

Сравнительный анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что применение в гальванических элементах фторида кальция, насыщенного кислородом, существенно расширяет возможности метода эдс в исследованиях термодинамики кислородсодержащих систем.

Давление фтора, при котором у фторида кальция возможно появление заметной дырочной проводимости, должно быть весьма велико, поскольку Редди и Рапп [27] не наблюдали ни окрашивания монокристалла CaF₂ (в отличие от фторида бария), ни возрастания проводимости при отжиге монокристалла в атмосфере фтора при 920 К в течение 20 ч. Однако, поскольку применение электродов с $p(\text{F}_2) \sim 0,1$ МПа является, в отличие от кислородионных электролитов, маловероятным, отсутствие оценки параметра переноса P_h для фторида кальция не играет роли в практическом отношении.

1 Ullmann H., Reetz T., Teske K. et al. // Kernenergie. 1975. Bd 18. № 7. S. 221.
2 Вечер А. А., Савицкий А. А., Шишков Н. В. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1980. Т. 16. № 9. С. 1572.