

УДК 544.6.018.42-16

**Р.М.Пшеничний, Ю.В.Погоренко, А.О.Омельчук, В.В.Трачевський****СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ  
KРbLnF<sub>6</sub> (Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb)**

Методом твердофазного синтезу отримано складні неорганічні фториди на основі рідкісноземельних елементів KРbLnF<sub>6</sub> (Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb). Синтезовані сполуки кристалізуються або в гексагональній сингонії зі структурою гагарініту, або в кубічній. У температурному інтервалі 293—773 К провідність синтезованих сполук задовільно апроксимується лінійним рівнянням у координатах  $\lg\sigma = 1/T$ . Стехіометричні фази мають приблизно на порядок величини меншу провідність, ніж тверді розчини, при цьому у сполук з Y та Ho найменша енергія активації.

*ВСТУП.* Останнім часом у зв'язку зі створенням нових електрохімічних пристроїв на основі твердих електролітів підвищений інтерес викликають сполуки, що мають високу іонну провідність у твердому стані. Серед відомих композицій з високою іонною провідністю у твердому стані виділяють системи MF<sub>2</sub>—LnF<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Pb, Sn; Ln = РЗЕ), що кристалізуються в двох структурних типах флюориту та тісоніту [1, 2]. Вони мають високу фторид-іонну провідність. На сьогодні тверді електроліти з фтор-іонною провідністю використовують для розробки та створення хімічних джерел струму, селективних електродів, сенсорів, електрохімічних генераторів високочистого фтору, паливних елементів, конденсаторів тощо [3, 4].

Висока рухливість аніонів фтору в композиціях такого типу визначається позиційним розупорядкуванням аніонної підґратки. Збільшення температури сприяє утворенню так званих теплових дефектів, які сприяють збільшенню рухливості аніонів фтору [5].

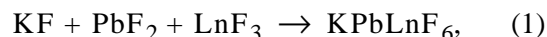
Відома інформація про взаємозв'язок фторид-іонної провідності фторидних композицій з їхньою структурою та складом [6,7]. Відмічено, що переважна більшість з них кристалізуються в структурних типах флюориту та тісоніту [8]. Перспективними є сполуки на основі фторидів РЗЕ, що кристалізуються в структурному типі гагарініту [9]. За результатами роботи [10], в якій методом ЯМР досліджена рухливість іонів фтору та натрію, сполука зі структурою гагарініту NaYF<sub>4</sub> характеризується фторид-

іонною провідністю, що зростає з підвищенням температури.

Метою виконаних досліджень є синтез сполук фторидів металів з високою рухливістю іонів фтору та виявлення взаємозв'язку між електропровідністю, складом та їх структурою.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* В якості вихідних сполук при синтезі твердих електролітів використовували реактиви: PbF<sub>2</sub> кваліфікації ос.ч.; KF, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> — х.ч.; Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>F — ч.д.а. Оксиди РЗЕ розчиняли в нітратній кислоті. З одержаних розчинів осаджували фториди РЗЕ, вливаючи їх у надлишок розчину фториду амонію. Утворені таким чином осади висушували та прожарювали при 673 К [11].

Синтез складних фторидів здійснювали за наступною схемою:



де Ln — Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb. Ретельно подрібнені та зневоднені вихідні речовини змішували в стехіометричному співвідношенні 1:1:1 та попередньо пресували під тиском 150 атм. Отримані таблетки нагрівали в атмосфері високочистого аргону в кварцевих комірках до 723—773 К і витримували в цьому температурному інтервалі протягом 30—40 год.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK<sub>α</sub>-випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації

дифрактограм використовували базу даних JCPDS, їх обробку проводили з використанням комп'ютерних програм Match та UnitCell [12].

Диференційно-термічний аналіз здійснювали на дериватографі марки Derivatograph Q1500, у платинових тиглях і в атмосфері аргону. Температурний інтервал нагрівання — 93–1100 К. Швидкість нагрівання — 5 град/хв.

Провідність синтезованих сполук досліджували мостовим методом за допомогою мосту змінного струму P50-83 при частоті 70 кГц. Для досліджень використовували пресовані зразки синтезованих сполук діаметром 8 мм і товщиною 2.5—3.0 мм. В якості струмопідвідних контактів застосовували платинові електроди, що не взаємодіяли із синтезованими сполуками. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298–773 К після термостакування по досягненні заданої температури. Питому електропровідність розраховували за рівнянням:

$$\sigma = l/s \cdot R,$$

де  $l$  — товщина таблетки;  $s$  — площа контакту;  $R$  — активний опір.

#### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.

Аналіз отриманих результатів показав, що повна взаємодія стехіометричного складу фторидів калію, плюмбуму та трифториду рідкісноземельного елемента за рівнянням (1) відбувається протягом 30 год при температурі 773 К. Останні 5 год температура синтезу складала 773 К. Фрагменти рентгенівських дифрактограм, що відтворюють кінетику взаємодії між компонентами у вихідній суміші при синтезі сполуки  $KPbLaF_6$ , приведено на рис. 1.

Встановлено, що складні фториди, які містять у своєму складі РЗЕ з більшим радіусом (у даному випадку La, Nd, Sm), відповідають гексагональній сингонії (пр.гр.  $P6m2$ ) зі структурним типом гагарініту. Розраховані параметри елементарних комірок синтезованих сполук відпо-

відають табличним даним (табл. 1) (PCPDF-WIN 39-1150, 39-1153, 39-1154).

У випадку РЗЕ з меншим радіусом (Y, Gd, Ho, Yb) утворюються фази кубічної сингонії, що ізоструктурні  $PbF_2$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ). У літературі [13] підтверджується існування в даних системах  $KF-PbF_2-LnF_3$  (Ln — La–Eu) широкої низки твердих розчинів, які можна представити загальною формулою  $K_{3/2-x}Pb_{2x}Ln_{3/2-x}F_6$ . Межі

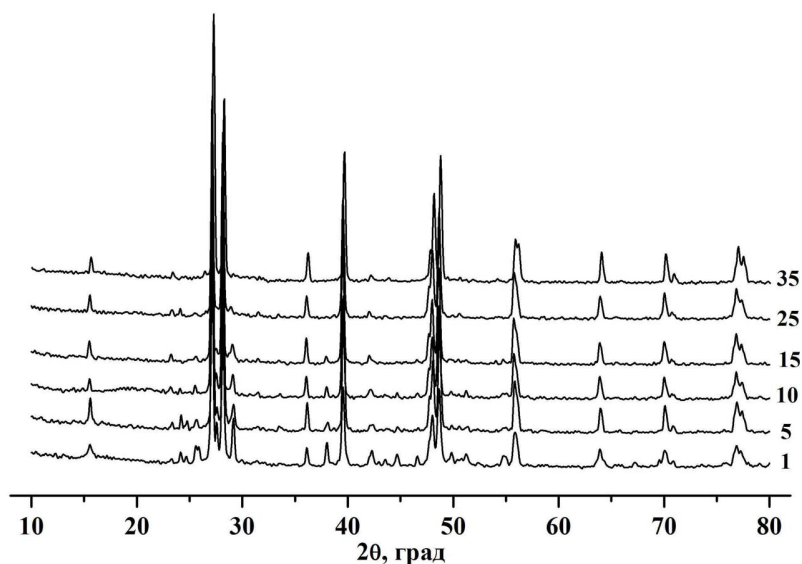


Рис. 1. Фрагменти рентгенівських дифрактограм вихідних фторидів

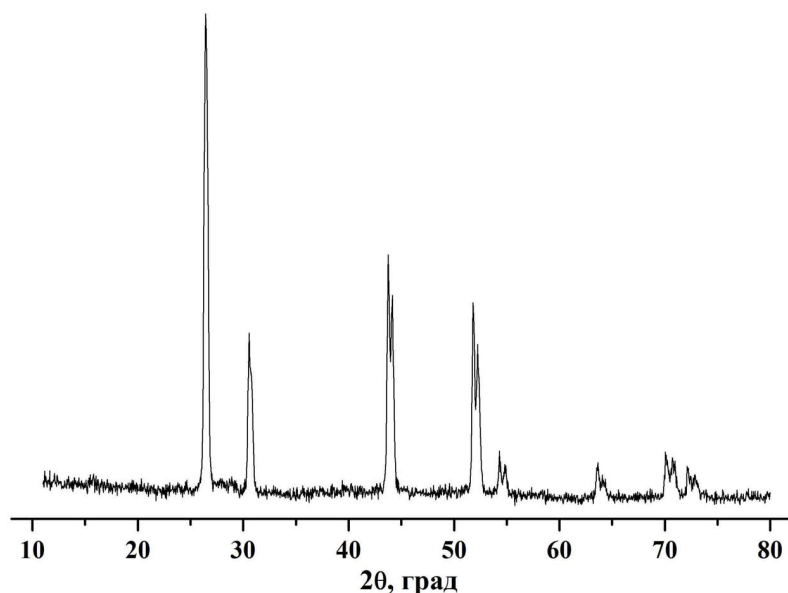


Рис. 2. Дифрактограма системи  $KF-PbF_2-YF_3$ .

Т а б л и ц я 1

Параметри елементарних комірок фаз складу  $\text{KPbLnF}_6$ 

Ln	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
La	6.5466 (4)	3.8035 (5)	141.17 (2)
Nd	6.5132 (4)	3.7318 (5)	137.10 (2)
Sm	6.4733 (6)	3.6958 (7)	134.12 (2)

Т а б л и ц я 2

Параметри іонної провідності складних фторидів

$\Delta T$ , К	$\Delta E_a$ , eВ	$\lg(A)$ , (См/см)·К	$\sigma$ , См/см	$T$ , К
$\text{KPbLaF}_6$				
357–773	$0.66 \pm 0.01$	5.34	$3.4 \cdot 10^{-7}$	357
			$3.1 \cdot 10^{-4}$	533
			$6.1 \cdot 10^{-3}$	773
$\text{KPbNbF}_6$				
361–773	$0.65 \pm 0.01$	4.47	$1.2 \cdot 10^{-7}$	361
			$4.5 \cdot 10^{-5}$	533
			$1.4 \cdot 10^{-3}$	773
$\text{KPbSmF}_6$				
342–773	$0.64 \pm 0.01$	4.78	$1.4 \cdot 10^{-7}$	342
			$2.8 \cdot 10^{-4}$	533
			$3.7 \cdot 10^{-3}$	773
$\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Gd}_{3/2-x}\text{F}_6$				
329–773	$0.70 \pm 0.01$	6.17	$4.4 \cdot 10^{-7}$	329
			$1.5 \cdot 10^{-3}$	533
			$4.9 \cdot 10^{-2}$	773
$\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Ho}_{3/2-x}\text{F}_6$				
308–773	$0.55 \pm 0.01$	5.23	$1.0 \cdot 10^{-6}$	308
			$1.6 \cdot 10^{-3}$	522
			$5.6 \cdot 10^{-2}$	773
$\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Yb}_{3/2-x}\text{F}_6$				
356–773	$0.61 \pm 0.01$	4.99	$1.2 \cdot 10^{-6}$	356
			$1.9 \cdot 10^{-4}$	533
			$9.1 \cdot 10^{-3}$	773
$\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Y}_{3/2-x}\text{F}_6$				
314–773	$0.55 \pm 0.01$	5.14	$1.2 \cdot 10^{-6}$	314
			$9.9 \cdot 10^{-4}$	523
			$5.3 \cdot 10^{-2}$	773

існування останніх залежать від радіусу рідкісноземельного елемента.

Отже, в досліджених системах  $\text{KF—PbF}_2$ —

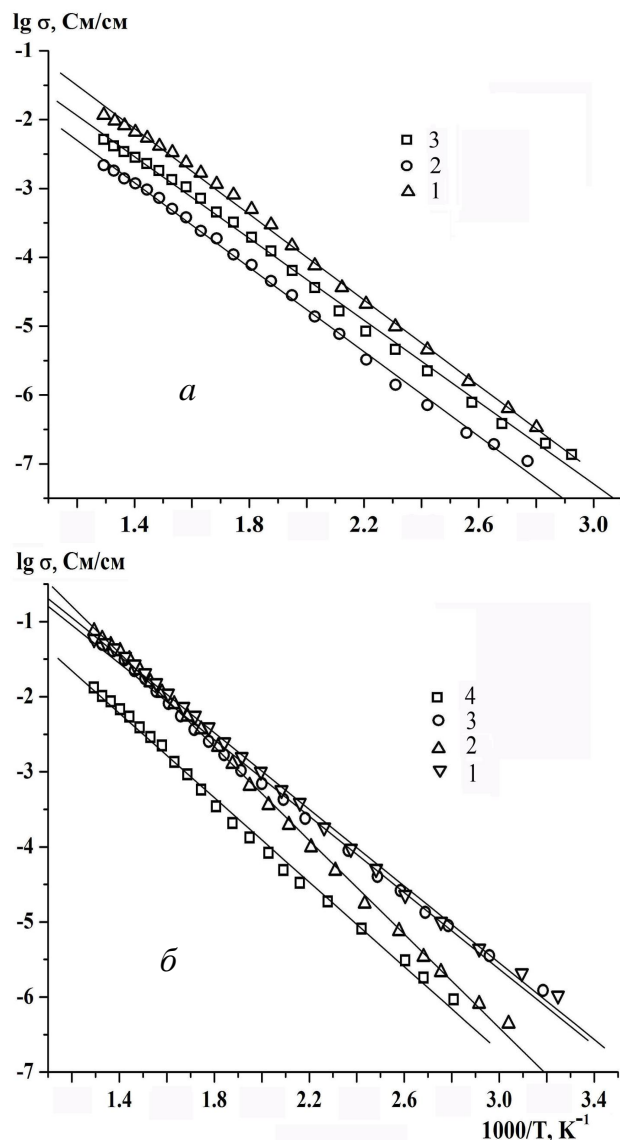


Рис. 3. Температурні залежності питомої провідності складних фторидів. *a*: 1 –  $\text{KPbLaF}_6$ ; 2 –  $\text{KPbNdF}_6$ ; 3 –  $\text{KPbSmF}_6$ ; *б*: 1 –  $\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Ho}_{3/2-x}\text{F}_6$ ; 2 –  $\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Gd}_{3/2-x}\text{F}_6$ ; 3 –  $\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Yb}_{3/2-x}\text{F}_6$ ; 4 –  $\text{K}_{3/2-x}\text{Pb}_{2x}\text{Y}_{3/2-x}\text{F}_6$

$\text{LnF}_3$  (Ln — Y, Gd, Ho, Yb) також можливе утворення твердих розчинів заміщення. Результати рентгенофазового аналізу показали, що на дифрактограмах відповідних зразків кожен пік роздвоєний, при цьому різниця  $2\theta$  збільшується із зростанням дифракційного кута (рис. 2). Це може свідчити про утворення суміші двох твердих розчинів з дещо відмінним вмістом катіонів, які входять до складу відповідних сполук.

Досліджена провідність синтезованих фаз (рис. 3). З приведених даних видно, що температурні залежності електропровідності задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса–Френкеля:

$$\sigma T = A \cdot \exp(-\Delta E_a/kT),$$

де  $A$  — передекспоненціальний множник;  $\Delta E_a$  — енергія активації провідності;  $k$  — стала Больцмана.

Дериватографічні дослідження синтезованих фаз не виявили теплових ефектів у досліджуваному інтервалі температур. Параметри, що характеризують провідність сполук, наведені в табл. 2. З представлених даних видно, що стехіометричні фази мають приблизно на порядок величини меншу провідність, ніж тверді розчини. При цьому сполуки з Y та Ho мають найменші енергії активації.

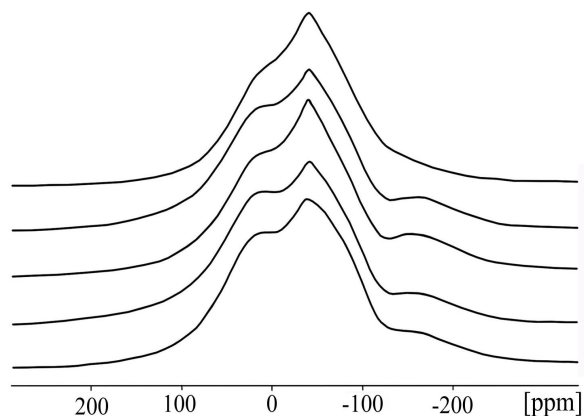


Рис. 4. Трансформація спектрів ЯМР  $F^{19}$  сполуки  $KPbLaF_6$  при підвищенні температури: 1 – 300; 2 – 380; 3 – 430; 4 – 480; 5 — 510 К.

Для підтвердження того, що провідність синтезованих сполук забезпечується переважно аніонами фтору, були досліджені спектри ЯМР  $F^{19}$  при різних температурах. Встановлено, що при підвищенні температури відбувається трансформація спектрів (рис. 4), яка свідчить про збільшення дифузійної рухливості іонів фтору у фторидній підґратці досліджуваних сполук [14, 15].

Отримані значення питомої провідності для складних фторидів, що утворюються в системах  $KF-PbF_2-LnF_3$  ( $Ln - Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$ ) у діапазоні температур 350–770 К, дають підстави віднести синтезовані сполуки до

твердих електролітів з фторид-аніонною провідністю, які за величиною провідності близькі до сполук типу  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  [16] і можуть бути рекомендовані до використання в електрохімічних пристроях різного типу.

**РЕЗЮМЕ.** Методом твердофазного синтезу отримані складні неорганічні фториди на основі рідкоземельних елементів  $KPbLnF_6$  ( $Ln - Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$ ). Синтезовані сполуки кристалізуються в гексагональній сингонії со структурою гагариніта або в кубічній. В температурному інтервалі 293–773 К провідність синтезованих сполук задовільно апроксимується лінійним рівнянням в координатах  $\lg \sigma - 1/T$ . Стехіометричні фази мають приблизно на порядок величини менше значення провідності, ніж тверді розчини, при цьому у сполук з Y та Ho найменша енергія активації.

**SUMMARY.** The complex inorganic fluorides based on rare earth element fluorides  $KPbLnF_6$  ( $Ln - Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$ ) were obtained by the method of solid phase synthesis. The synthesized compounds crystallize either in hexagonal symmetry with haharinit structure or in cubic symmetry. The conductivity of synthesized compounds satisfactorily approximated by a linear equation in the coordinates:  $\lg \sigma - 1/T$  in a temperature range 293–773 K. The conductivity of stoichiometric phases is approximately of the order of magnitude lower than the conductivity of nonstoichiometric phases. Compounds based on yttrium fluoride and holmium fluoride have the lowest activation energy.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Tri-fluorides. -Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
2. Сорокин Н.И. // Электрохимия. -2006. -**42**, № 7. -С. 828–844.
3. Иванов-Шуц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. -С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 2010. -Т. 2.
4. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1986.
5. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. // Электрохимия. -2009. -**45**, № 6. -С. 668–678.
6. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 5–16.
7. Сорокин Н.И. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 9. -С. 901–908.
8. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. -2007. -**52**, № 5. -С. 870–892.
9. Соболев Б.П., Минеев Д.А., Папутин В.П. // Докл. АН СССР. -1963. -**150**. -С. 791.

- 
10. *Воплов В.А., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др.* // Сб. Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов. -Красноярск: Ин-т физики СО АН СССР им. Л.В.Киренского, 1984. -С. 158—164.
  11. *Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Пер. с нем. / Под ред. Г.Брауэра.* -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
  12. <http://www.ccp14.ac.uk>
  13. *Dib A., Roux M.T., Leonard S.* // J. Solid State Chem. -1987. -**66**. -P. 47—55.
  14. *Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В. и др.* // Журн. неорганической химии. -2006. -**51**, № 4. -С. 565—572.
  15. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. -М.: Наука, 1986.
  16. *Reddy M., Fichtner M.* // J. Mater. Chem.. -2011. -**21**. -P. 17059—17062.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ  
Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова  
НАН України, Київ

Надійшла 07.06.2013