

УДК 544.6.018.42-16

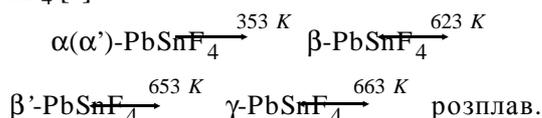
Ю.В.Погоренко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук

**ПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕТРАФЛУОРОСТАНАТУ (II) ПЛЮМБУМУ (II)**

Методами спектроскопії електрохімічного імпедансу та вольтамперометрії вивчено провідність полікристалічних зразків  $\beta$ - $\text{PbSnF}_4$ . Встановлено, що в температурному інтервалі 293—573 К дана сполука характеризується високою фтор-іонною провідністю ( $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  См/см) та низькими значеннями енергії активації рухливості аніонів фтору. В дослідженому інтервалі температур електронна провідність синтезованої сполуки на 2—2.5 порядки менша за іонну.

*ВСТУП.* Виконані останнім часом дослідження показали [1, 2], що тверді електроліти з іонною провідністю є перспективними матеріалами для створення принципово нових електрохімічних пристроїв. Дані матеріали використовують для розробки газових сенсорів, портативних джерел струму, іонселективних електродів, паливних елементів та ін.

Серед низки відомих сполук високою провідністю за іонами фтору характеризуються складні фториди плюмбуму (II) та стануму (II), зокрема  $\text{PbSnF}_4$  [3—5]. Встановлено, що дана сполука існує в декількох модифікаціях, серед яких найкращі провідні властивості, притаманні  $\beta$ - $\text{PbSnF}_4$  [6]:



Переважна більшість досліджень присвячена вивченню фтор-іонної провідності даної сполуки. Так, у роботі [7] показано, що провідні властивості  $\text{PbSnF}_4$  суттєво залежать від методів синтезу даної сполуки, температури та орієнтації монокристалу відносно кристалографічних осей. Проте для створення електрохімічних пристроїв з використанням твердих іонних електролітів не менш важливими характеристиками є величина електронної провідності та числа переносу за іонами фтору ( $t_{\text{F}^-}$ ). Дана інформація є вкрай обмеженою і тому потребує експериментальних досліджень в цьому напрямку.

Метою виконаних досліджень є визначення вкладу електронної та діркової провідності в за-

гальну провідність твердого електроліту  $\text{PbSnF}_4$  та встановлення чисел переносу іонів фтору.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Як вихідні речовини використовували  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  х.ч.,  $\text{NH}_4\text{F}$  ч.д.а. та  $\text{SnF}_2$  ч.д.а. Фторид плюмбуму (II) отримували методом осадження [8]. До розчину  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в дистильованій воді поступово додавали незначний надлишок розчину  $\text{NH}_4\text{F}$ . Отриманий осад промивали та проводили декантацію декілька разів з наступним висушуванням при 353 К та прожарюванням при 723—773 К. У результаті отримували  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ .

Тетрафлуоростанат (II) плюмбуму (II) одержували методом сплавлення. Ретельно подрібнені  $\text{PbF}_2$  та  $\text{SnF}_2$  сплавили в еквімолярних кількостях в платиновому посуді в атмосфері високочистого аргону, витримували при 500 °С протягом 20 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів 10—80 град з шагом 0.02 град та експозицією 3 с. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм Match і UnitCell [9] та бази даних порошкових дифрактограм JCPDS.

Питому провідність  $\text{PbSnF}_4$  досліджували мостовим методом за допомогою моста змінного струму Р5083 на частоті 70 кГц в інтервалі температур 293—573 К. В якості блокуючих електродів застосовували поліровані платинові пластини. Для досліджень використовували перетерті, спресовані, а потім відпалені при 573 К зразки діаметром 8 мм і товщиною 2.5—3 мм.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням:

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

де  $l$  — товщина зразка;  $S$  — площа контакта;  $R$  — активний опір.

Електронну складову провідності досліджували поляризаційним методом Хебба–Вагнера [10] в електрохімічній комірці:



В якості катоду використовували суміш порошків нікелю, фториду нікелю та фториду кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1. Фторид кальцію додавали для усунення електродної поляризації. Анодом слугувала полірована платинова пластина. Термостатовану комірку ступінчато поляризували джерелом струму в інтервалі потенціалів 0.2–2.3 В. Струм, що проходив через комірку, вимірювали цифровим мультиметром АВМ-4307.

Спектри імпедансу знімали в комірці з платиновими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab-30, EKOchemie BV (Нідерланди), оснащеного модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот  $10^{-3}$ – $10^6$  Гц. Управління модулем проводили згідно з програмою Autolab 4.7 з наступною обробкою в пакеті Zview 3.3e.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що після сплавлення  $\beta\text{-PbF}_2$  та  $\text{SnF}_2$  утворюється  $\beta$ -модифікація  $\text{PbSnF}_4$  (тетрагональна сингонія, пр.гр.  $P4/nmm$ ) (рис. 1). Розраховані параметри елементарної комірки  $a = 4.207$  та  $c = 11.436$  Å відповідають табличним даним (PDF-2 № 35-1086).

Тетрагональна кристалічна структура  $\text{PbSnF}_4$  є похідною від кубічного флюоритового упорядкування та містить послідовно розташовані катіони за схемою  $\text{PbPbSnSnPbPb}\dots$  вздовж осі  $c$  [11]. Іонна провідність при кімнатній температурі реалізується за рахунок дифузії аніонів  $\text{F}^-$  у шарах  $\text{Pb}^{2+}$ – $\text{Sn}^{2+}$ . При температурах, близьких до точки плавлення сполуки, аніонна міграція проявляється вже в різних шарах катіонів  $\text{Pb}^{2+}$ – $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ – $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ – $\text{Sn}^{2+}$  [12].

Досліджені провідні властивості синтезованого  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . Залежність питомої електропровідності від температури в координатах  $\lg \sigma$ – $1/T$  представлена на рис. 2, крива 1. Вона характеризується двома прямолінійними ділянками з

незначним перегином при  $\sim 420$  К. Розраховані енергії активації аніонної рухливості за рівнянням Арреніуса–Френкеля:

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

де  $A$  — передекспоненціальний множник;  $\Delta E_a$  — енергія активації електропровідності;  $k$  — константа Больцмана.

Так, енергія активації аніонної рухливості в інтервалі температур 293–420 К складає 0.075, а в діапазоні 420–573 К — 0.145 еВ.

Електронну складову провідності визначали методом Хебба–Вагнера, поляризуючи комірку постійним струмом, меншим за потенціал розкладу самої сполуки.

Електронну провідність можна визначити за вольт-амперними характеристиками електрохі-

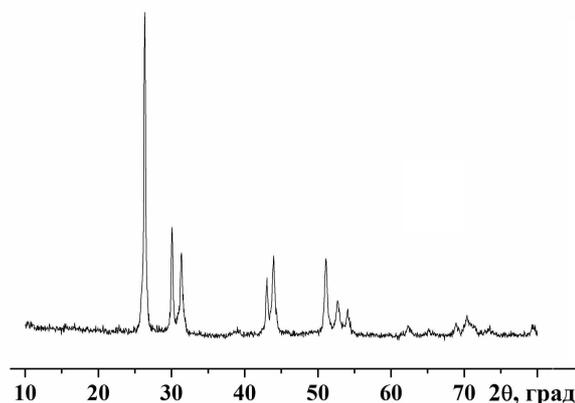


Рис. 1. Дифрактограма синтезованого  $\beta\text{-PbSnF}_4$ .

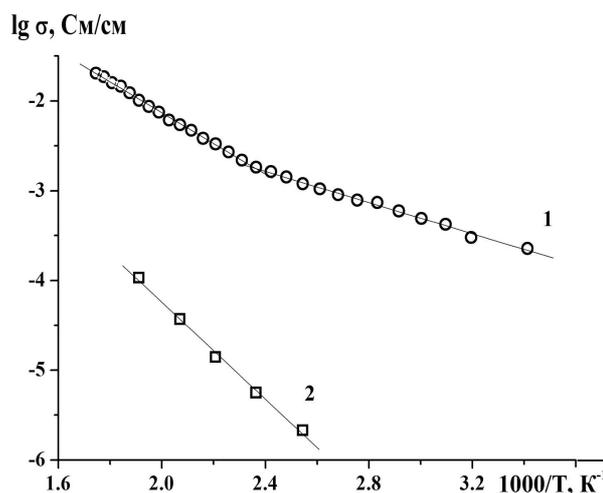


Рис. 2. Залежність питомої ( $I$ ) та електронної (2) провідності  $\beta\text{-PbSnF}_4$  від температури.

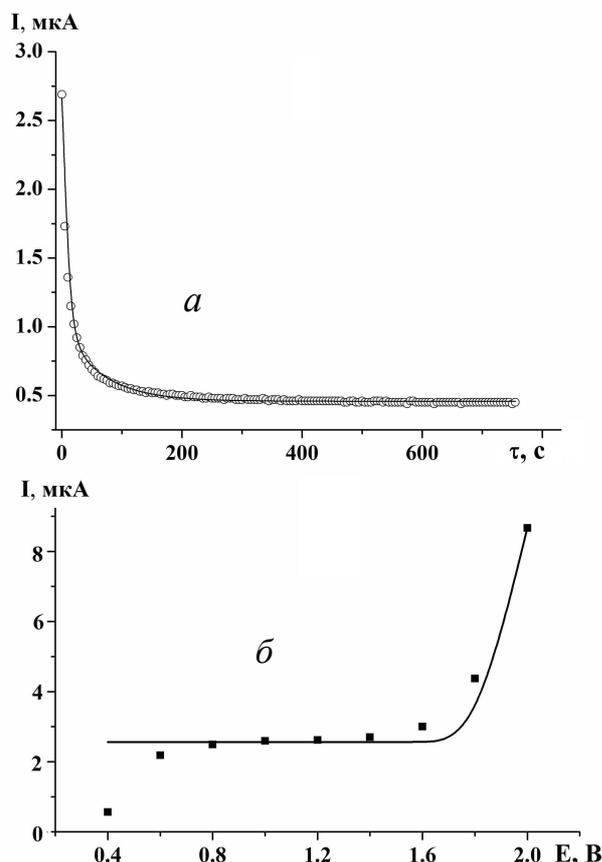


Рис. 3. Залежність струму, що проходить через комірку Ni/NiF<sub>2</sub>|PbSnF<sub>4</sub>|Pt, від часу поляризації (а) та прикладеної напруги (б) при T = 453 К.

мічної комірки Me/MeF<sub>x</sub>|електроліт|Pt, де Me/MeF<sub>x</sub> — оборотний електрод відносно фторид-іонів, а Pt — блокуючий ідеально поляризуєчий електрод. При поляризації комірки іони фтору рухаються до блокуючого електрода та накопичуються в анодному просторі. При цьому струм у комірці зменшується та через деякий час досягає певного стаціонарного значення I<sub>S</sub> (рис. 3,а), що залежить від концентрації рухливих електронів та (або) дірок в електроліті.

Обробка експериментальних даних показала, що залежності струму насичення від часу добре апроксимуються експоненціальним рівнянням:

$$I(\tau) = A_1 \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_1}\right) + A_2 \left(\frac{\tau}{\tau_2}\right) + I_S, \quad (1)$$

де I<sub>S</sub> — струм насичення.

Струм, що протікає через комірку, можна виразити рівнянням [13, 14]:

$$I_s = I_n + I_p = \frac{RTS}{Fl} \left( \sigma_n \left[ 1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right] + \sigma_p \left[ \exp\left(\frac{EF}{RT}\right) - 1 \right] \right), \quad (2)$$

де σ<sub>n</sub> та σ<sub>p</sub> — питома електронна та діркова провідність; E — напруга поляризації; T — температура; R — універсальна газова стала; S — площа контакта; F — стала Фарадея; l — товщина електроліту.

Так, апроксимуючи експериментально отримані вольт-амперні залежності рівнянням (2), визначили електронну та діркову провідність (рис. 3,б). Аналіз отриманих результатів показав, що електронна провідність PbSnF<sub>4</sub> у напівлогарифмічних координатах lg σ — 1000/T представляє пряmolінійну залежність (рис. 2, крива 2) та на 2–3 порядки менша за іонну провідність. Діркова ж провідність даної сполуки оцінюється при 453 К ще меншою величиною за електронну провідність (σ<sub>p</sub> = 1.7 · 10<sup>-27</sup>).

Визначивши електронну провідність, можна розрахувати числа переносу аніонів фтору в синтезованій сполуці за співвідношенням:

$$t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}. \quad (3)$$

З даних, представлених на рис. 4, видно, що числа переносу іонів фтору знижуються з підвищенням температури. Причому починаючи з 460 К спостерігається більш стрімке зменшення даної величини.

Додаткову інформацію щодо провідних властивостей твердих електролітів можна отримати

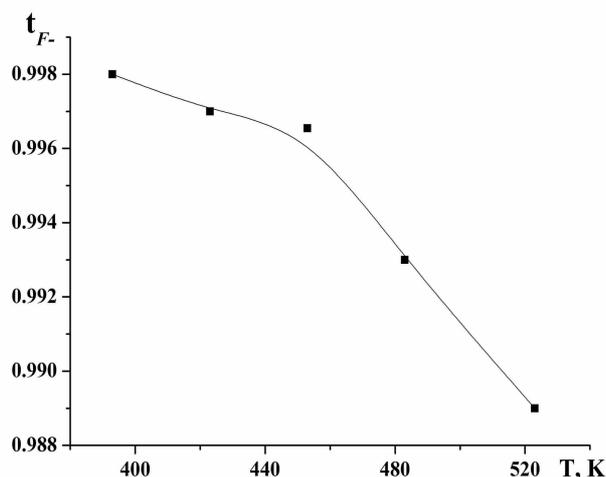


Рис. 4. Залежність чисел переносу іонів фтору від температури.

з моделювання даних електрохімічного імпедансу [15, 16]. Так, проведені імпедансні дослідження при різних температурах.

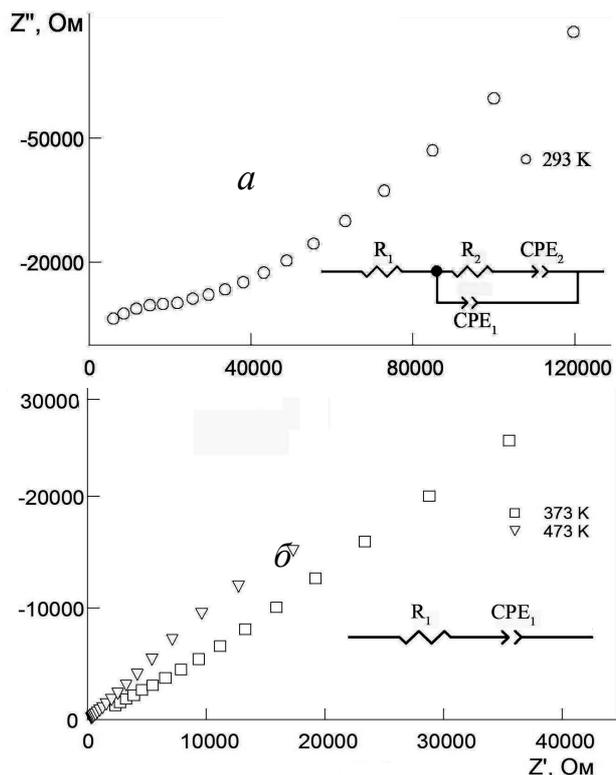


Рис. 5. Годографи імпедансу  $\text{PbSnF}_4$  у координатах Найквіста при різних температурах та відповідні їм еквівалентні схеми.

За результатами спектроскопії електрохімічного імпедансу можна привести два типи годографів для полікристалічних зразків  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . На спектрах імпедансу  $\text{PbSnF}_4$  при 293 К виділяються дві області: у височастотній частині спектра розташовується півколо, що описує об'ємні властивості зразка, а в низькочастотній — спостерігається дуга, що характеризує блокуючу дію електродів. Еквівалентна схема для моделювання спектрів імпедансу  $\text{PbSnF}_4$  при 293 К складається з наступних елементів:  $R_1$  — активний опір електрода;  $CPE_1$  — стадія входження іонів у подвійний електричний шар;  $CPE_2$  — масоперенос (дифузія) іонів з об'єму до поверхні електрода;  $R_2$  — опір електроліту (рис. 5,а).  $CPE_2-T$  та  $CPE_2-P$  є елементами частотно залежного імпедансу Варбурга.

При підвищенні температури змінюється ви-

гляд спектрів імпедансу і відповідних їм еквівалентних схем. Вище 373 К експериментальні годографи імпедансу твердого електроліту  $\text{PbSnF}_4$  задовільно моделюються еквівалентною електричною схемою, що складається з двох послідовно з'єднаних елементів:  $R_1$  та  $CPE_1$  (рис. 5,б). При цьому елемент  $CPE_1$  відповідає дифузійному імпедансу Варбурга, що характеризує кінетику адсорбції дефектів жорсткої кристалічної ґратки.

Таким чином, виконані дослідження показали, що  $\beta\text{-PbSnF}_4$  характеризується досить низькою електронною провідністю, що більш ніж на два порядки величини менша за іонну. Числа переносу аніонів фтору в дослідженому інтервалі температур оцінюються значеннями, вищими за 0.99. Дані характеристики синтезованих сполук відповідають основним вимогам до твердих електролітів, які використовують для створення хімічних джерел струму та інших електрохімічних пристроїв.

**РЕЗЮМЕ.** Методами спектроскопії електрохімічного імпедансу і вольтамперометрії изучена проводимость поликристаллических образцов  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . Установлено, что в температурном интервале 293—573 К данное вещество характеризуется высокой фтор-ионной проводимостью ( $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  См/см) и низкими значениями энергии активации подвижности анионов фтора. В исследованном интервале температур электронная проводимость синтезированного вещества на 2—2.5 порядка меньше, чем ионная.

**SUMMARY.** The conductivity of the polycrystalline samples  $\beta\text{-PbSnF}_4$  was investigated by the electrochemical impedance spectroscopy and voltammetry. The compound has high fluoride-ion conductivity ( $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$  S/cm) and low values — of the activation energy of the mobility of fluoride anions in the temperature range 293—573 K was found. The electronic conductivity of synthesized compound on 2—2.5 orders of magnitude smaller than the ions conductivity in the measured temperature range.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Иванов-Шуц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. -СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. -Т. 2.
2. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1986.
3. Collin A., Dene's G., Le Roux D. at all. // Int. J. Inorg. Materials. -1999. -1. -P. 289—301.
4. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. // Solid State Ionics. -1981. -2. -P. 87—90.

5. *Yoshiaki Ito, Takeshi Mukoyama, Shinzo Yoshikado* // *Ibid.* -1995. -**80**, № 3-4. -P. 317—320.
6. *Patro L.N., Hariharan K.* // *Ibid.* -2013. -**239**. -P. 41—49.
7. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др.* // Неорган. материалы. -2001. -**37**, № 11. -С. 1178—1182.
8. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. - М.: Госхимиздат, 1956.
9. *The Collaborative Computational Projects.* URL: [http:// www.ccp14.ac.uk](http://www.ccp14.ac.uk)
10. *Wagner J.B., Wagner C.* // *J. Chem. Phys.* -1957. -**26**. -P. 597.
11. *Yoshiaki Ito, Takeshi Mukoyama* // *Solid State Ionics.* -1994. -**67**. -P. 301—305.
12. *Castiglione M., Madden P.A., Berastegui P., Hull S.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* -2005. -**17**. -P. 845—861.
13. *Patterson J.W., Bogren E.C., Rapp R.A.* // *J. Electrochem. Soc.* -1967. -**114**. -P. 752.
14. *Fang W., Rapp R.A.* // *Ibid.* -1978. -**125**. -P. 683.
15. *Impedance spectroscopy. Theory, experiment and applications* / Ed. E.Barsoukov, J.R.Macdonald. -New York: Wiley, 2005.
16. *Букун Н.Г., Укуе А.Е.* // *Електрохімія.* -2009. -**45**, № 1. -С. 13—27.

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

Надійшла 10.10.2014