

УДК 544.6.018.42-16

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

### ПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ ПЛЮМБУМУ (II) ТА СТАНУМУ (II)

Приведено результати досліджень транспортних властивостей систем  $KYF_4-PbF_2$  та  $PbF_2-YF_3-SnF_2$  у залежності від складу та структур, що в них утворюються. Синтезовані тверді розчини гетеровалентного заміщення  $xKYF_4-(1-x)PbF_2$  ( $0.47 \leq x \leq 0.69$ ) та  $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$  ( $0 \leq x \leq 0.17$ ) містять структурно-нееквівалентні аніони фтору. Провідність отриманих зразків забезпечується переважно міжвузловими аніонами фтору. Електронна провідність синтезованих фаз на 2–3 порядки величини менша за іонну.

*ВСТУП.* Дифториди плюмбуму та стануму і матеріали на їх основі відносяться до класу фторид-іонних твердих електролітів, іонна рухливість яких обумовлена наявністю позиційних розупорядкувань в аніонній підгратці [1, 2]. Фторид-іонний транспорт дуже чутливий до порушення стехіометрії в твердих розчинах на основі кубічної модифікації  $\beta$ - $PbF_2$  за рахунок компенсації надлишкового заряду гетеровалентних замісників. При цьому концентрація дефектів кристалічної ґратки визначається вмістом замісника і може контролюватися в доволі широких межах, що дає можливість певним чином передбачувати властивості твердих розчинів [3].

При заміні частини іонів  $Pb^{2+}$  (до 15 %) катіонами трьохвалентних металів утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення, які в цілому зберігають структуру вихідної сполуки [4]. При цьому збільшується концентрація міжвузлових іонів  $(F_i^-)_{Pb}$  у ґратці дифториду плюмбуму:



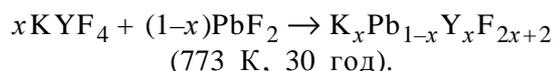
Іонний перенос у твердих розчинах обумовлений міграцією міжвузлових іонів фтору, що виникають у флюоритовій ґратці за рахунок заміщення  $Pb^{2+}$  іонами  $M^{3+}$  [5].

Взаємозв'язок між провідністю та складом композицій на основі фторидів стануму та плюмбуму однозначно не встановлено. Відомо, що в одних випадках гетеровалентні замісники, наприклад  $Y^{3+}$ , сприяють зменшенню провідності, а в інших — збільшенню ( $Bi^{3+}$ ) [6, 7]. У зв'язку з можливістю створення електрохімічних прист-

роїв різного призначення на основі зазначених вище сполук [3] виявлення залежності між їх провідністю та складом представляє не лише практичний, а й науковий інтерес.

У даному повідомленні приведені результати досліджень транспортних властивостей у системах  $xKYF_4-(1-x)PbF_2$  та  $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$  у залежності від складу та структур, що в них утворюються.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Вихідними речовинами для синтезу були  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KF$ ,  $Y_2O_3$  кваліфікації х.ч.,  $SnF_2$ ,  $NH_4F$ ,  $HNO_3$  — ч.д.а. Фториди плюмбуму (II) та ітрію отримували осадженням [8],  $KYF_4$  — співосадженням [9]. Тверді розчини в системі  $KYF_4-PbF_2$  одержували методом твердофазного синтезу за схемою:



Синтез твердих розчинів у системі  $PbF_2-YF_3-SnF_2$  проводили в два етапи. Спочатку спіканням при 973 К отримували гетеровалентні тверді розчини в системі  $(1-x)PbF_2-xYF_3$  [10]. Останні кристалізуються у флюоритовому структурному типі, як і вихідний  $\beta$ - $PbF_2$ . На другому етапі тверді розчини сплавляли з еквімолярною кількістю дифториду стануму [11].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $CuK_{\alpha}$ -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град.

Питому провідність сполук досліджували мостовим методом за допомогою мосту змінного

струму Р5083 при частоті 70 кГц. Використовували пресовані зразки діаметром 8 мм та товщиною 2.5–3.0 мм. В якості струмопідвідних контактів застосовували платинові електроди. Вимірювання проводили в інтервалі 298–773 К для твердих розчинів  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  та при 298–573 К — для сполук складу  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ . Питому електропровідність розраховували за рівнянням:  $\sigma = l/sR$ , де  $l$  — товщина таблеток;  $s$  — площа контакту;  $R$  — активний опір.

Електронну складову провідності вивчали поляризаційним методом Хебба–Вагнера [12] в електрохімічній комірці: (–)Ni/NiF<sub>2</sub> | ТЕЛ | Pt (+).

Катодом служила суміш порошків нікелю, фториду нікелю та фториду кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1. Фторид кальцію додавали для усунення електродної поляризації. Анодом була 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, Eкоchemie BV (Нідерланди), оснащеному модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот 10<sup>-1</sup>–10<sup>6</sup> Гц. Управління модулем проводили згідно з програмою Autolab 4.7 з наступною обробкою в пакеті Zview 2.1b.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Тверді розчини  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ . За результатами РФА встановлено, що однофазні тверді розчини флюоритової структури в системі KYF<sub>4</sub>–PbF<sub>2</sub> утворюються при вмісті KYF<sub>4</sub> від 47 до 69 % мол. Параметри провідності синтезованих фторпровідних фаз оцінювали за рівнянням Арреніуса–Френкеля (табл. 1):

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

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

Із представлених у табл. 1 даних видно, що зі збільшенням вмісту  $x$  у твердих розчинах провідність зростає, а енергія активації прямо пропорційно зменшується. Така залежність може бути обумовлена збільшенням концентрації дефектів у фторидній підґратці флюоритової структури за рахунок компенсації різниці зарядів Pb<sup>2+</sup>

Т а б л и ц я 1

Параметри іонної провідності твердих розчинів  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$

| Зразок                             | $\Delta E_a \pm 0.01, \text{ eV}$ | $\lg A, (\text{Cm/cm})\cdot\text{K}$ | $\sigma, \text{ Cm/cm}$ | $T, \text{ K}$ |
|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|----------------|
| $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$        | 0.61                              | 4.86                                 | $1.1 \cdot 10^{-6}$     | 362            |
|                                    |                                   |                                      | $1.0 \cdot 10^{-2}$     | 773            |
| $K_{0.55}Pb_{0.45}Y_{0.55}F_{3.1}$ | 0.59                              | 3.54                                 | $6.3 \cdot 10^{-8}$     | 363            |
|                                    | 0.45                              | 3.88                                 | $6.0 \cdot 10^{-3}$     | 773            |
| $K_{0.6}Pb_{0.4}Y_{0.6}F_{3.2}$    | 0.52                              | 2.81                                 | $4.2 \cdot 10^{-8}$     | 333            |
|                                    | 0.43                              | 3.72                                 | $1.5 \cdot 10^{-2}$     | 773            |
| $K_{0.65}Pb_{0.35}Y_{0.65}F_{3.3}$ | 0.57                              | 3.54                                 | $8.1 \cdot 10^{-8}$     | 350            |
|                                    | 0.30                              | 2.99                                 | $1.3 \cdot 10^{-2}$     | 773            |

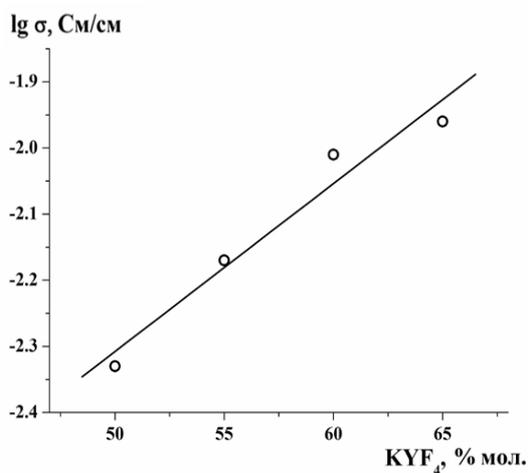


Рис. 1. Залежність аніонної провідності твердих розчинів  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  від вмісту KYF<sub>4</sub> при 700 К.

і гетеровалентних катіонів K<sup>+</sup> і Y<sup>3+</sup> [13, 14]. Характер залежності провідності синтезованих фаз від концентрації KYF<sub>4</sub> представлено на рис. 1.

Методом поляризаційного насичення [12] визначено внесок електронної складової в загальну провідність твердих розчинів і встановлено, що електронна складова на 2–3 порядки менша за іонну. Із отриманих даних розраховані числа переносу іонів фтору в синтезованих сполуках, значення яких зростають при збільшенні вмісту KYF<sub>4</sub> від 0.52 до 0.97.

На прикладі зразка  $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$  показано характерні для всіх твердих розчинів  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  спектри імпедансу, побудовані у координатах Найквіста (рис. 2). В усьому до-

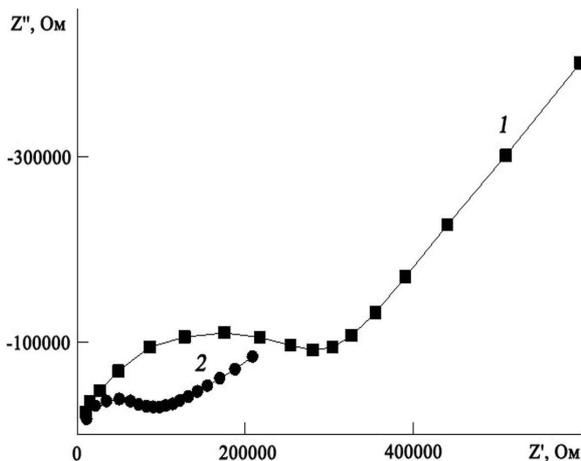


Рис. 2. Годографи імпедансу твердого розчину  $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$  у координатах Найквіста при температурах 293 (1) та 523 (2) К.

сліджуваному інтервалі температур на спектрах можуть бути виділені дві ділянки: у високочастотній частині реєструється півколо (область кінетичного контролю), а в низькочастотній — пряма (дифузійно контрольована область). Зі зростанням температури спостерігається зміщення півкола у високочастотну область зі зменшенням його діаметру, що зумовлено збільшенням провідності зразка. Слід зазначити, що на спектрах імпедансу при всіх температурах спостерігається тільки одне напівколо, що свідчить на користь фарадеївського переносу заряду в полікристалічних зразках і відсутності вкладу поверхневої провідності зерен.

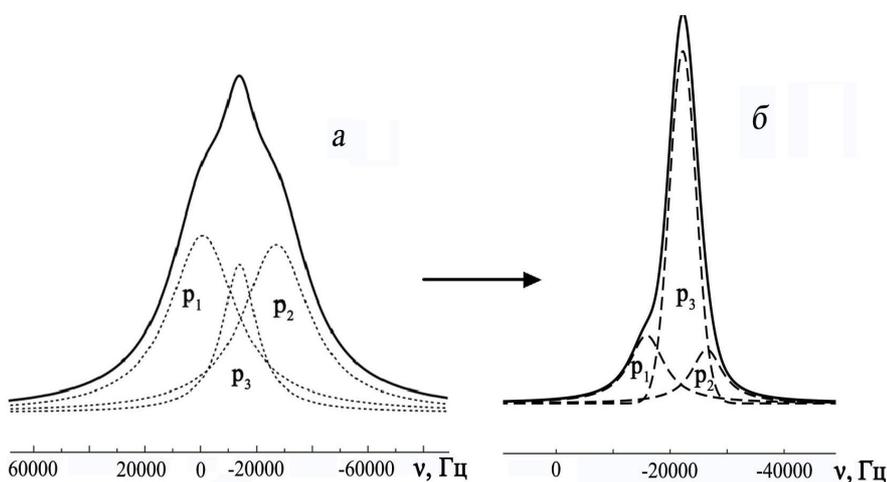


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^{19}F$  твердого розчину  $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$  при 300 (а) та 600 К (б).

Додаткову інформацію про іонну рухливість твердих розчинів у системі  $KYF_4-PbF_2$  отримано методом ЯМР  $^{19}F$ . Встановлено, що з підвищенням температури відбувається трансформація спектрів ЯМР  $^{19}F$  і перерозподіл площ сигналів-суперпозицій, що обумовлено еволюцією іонної рухливості у фторидній підґратці при зміні температури: жорстка ґратка → локальна рухливість → дифузія іонів фтору (рис. 3).

При температурах нижче 350 К спектри ЯМР  $^{19}F$  твердих розчинів представлені широкими асиметричними лініями. Спостережувана форма спектра обумовлена наявністю структурно-нееквівалентних іонів фтору в їх матриці. Спектр ЯМР  $^{19}F$  зразка  $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$  при 300 К можна представити як результат додавання трьох складових:  $p_1$  і  $p_2$  гаусової і  $p_3$  — лоренцевої форми. Це дає підстави вважати, що у фторидній підґратці синтезованих фаз одночасно присутні іони фтору в трьох нееквівалентних позиціях.

*Тверді розчини  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ .* З усіх відомих на сьогодні твердих фторопровідних електродитів найкращими транспортними властивостями характеризується  $PbSnF_4$ , провідність якого вже при кімнатній температурі становить  $\sim 10^{-4}$  См/см. Певний інтерес викликає питання, як зміниться характер динамічних процесів у сполуді  $PbSnF_4$ , в якій частина катіонів заміщена іншим катіоном. Прикладом цьому можуть бути результати дослідження іонної провідності  $PbSnF_4$ , в якому частина іонів  $Pb^{2+}$  і/або  $Sn^{2+}$  були заміщені катіонами  $Zr^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  і  $Na^+$  [15]. Допування  $PbSnF_4$  фторидами лужних металів призводить до пониження енергії активації локальних рухів у фторидній підґратці [16].

У системі  $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$  тверді розчини зі структурою  $\beta-PbSnF_4$  утворюються в інтервалі концентрацій  $YF_3$  0—17% мол. Досліджено транспортні властивості твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ . Встановлено, що при незначному ( $x \leq 0.03$ ) заміщенні іонів  $Pb^{2+}$  іонами  $Y^{3+}$  електропровідність синтезованих сполук  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  менша (майже на порядок ве-

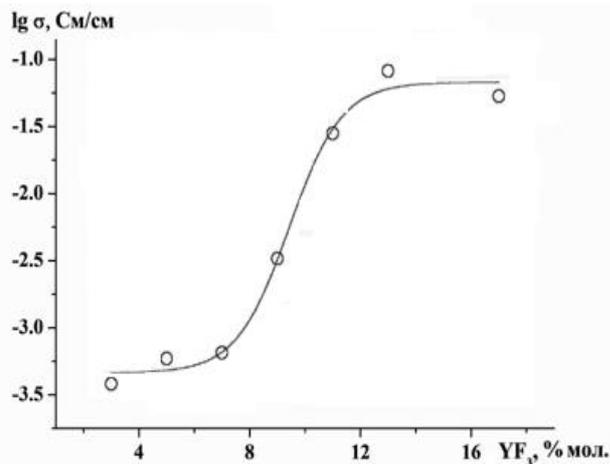


Рис. 4. Залежність аніонної провідності твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  від концентрації  $YF_3$  при 453 К.

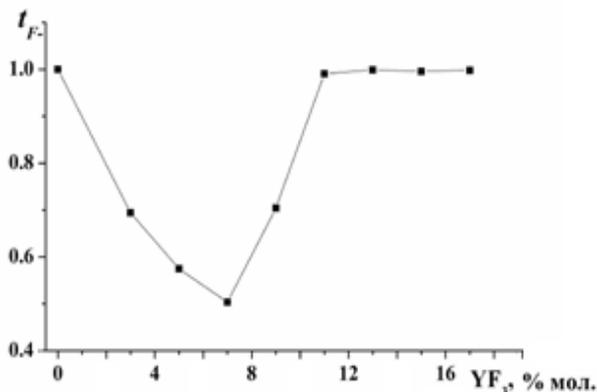


Рис. 5. Залежність чисел переносу іонів фтору твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  від концентрації  $YF_3$ .

личини) за провідність  $\beta$ - $PbSnF_4$ . Зразок складу  $Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$  має приблизно однакові із стехіометричною сполукою  $\beta$ - $PbSnF_4$  значення провідності у високотемпературній області. При подальшому зростанні вмісту  $YF_3$  ( $x \geq 0.1$ ) електропровідність синтезованих фаз збільшується. Найвищу провідність має зразок складу  $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$ . У порівнянні з провідністю  $\beta$ - $PbSnF_4$  при 373 К вона на порядок величини більша і складає  $2.1 \cdot 10^{-1}$  См/см.

Залежність питомої провідності твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  від вмісту  $YF_3$  при 453 К представлена на рис. 4. Параметри іонної провідності синтезованих розчинів гетеровалентного заміщення в системах  $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$  наведені в табл. 2.

Методом Хейбба-Вагнера визначено внесок

електронної складової в загальне значення провідності твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  ( $\sigma_{ел} \sim 10^{-5}$  См/см) і розраховано числа переносу іонів фтору в синтезованих сполуках (рис. 5). Встановлено, що при незначному заміщенні іонів  $Pb^{2+}$  числа переносу іонів фтору зменшуються, а при  $x \geq 0.07$  зростають і оцінюються значеннями, вищими за 0.99.

Отримані спектри імпедансу для твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  при 293 К подібні до графіків для твердих розчинів  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  (рис. 6, а). Зі збільшенням температури їх вигляд змінюється і при  $T > 400$  К залишається тільки дуга (рис. 6, б), що описує поведінку на межі поділу електрод/твердий розчин.

За результатами ЯМР-спектроскопії встановлено, що при 300 К спектри є суперпозицією трьох складових, представлених асиметричною лінією з  $\Delta H(F) \sim 4.5$  кГц, що свідчить про структурну нееквівалентність іонів фтору в кристалічній ґратці. У порівнянні з системою  $KYF_4-PbF_2$  для сполук  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$  характерний дещо інший перерозподіл інтенсивностей складових сигналів  $I_{p1}$ ,  $I_{p2}$  та  $I_{p3}$  (рис. 7), що може бути обумовлено більшою кількістю міжвузлових

Т а б л и ц я 2

Параметри іонної провідності твердих розчинів  $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$

| Зразок                        | $\Delta E_a$ ,<br>еВ | $\lg A$ ,<br>(См/см)·К | $\sigma$ ,<br>См/см  | T, К |
|-------------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|------|
| $\beta$ - $PbSnF_4$           | 0.36                 | 4.19                   | $9.02 \cdot 10^{-4}$ | 373  |
|                               | 0.20                 | 2.27                   | $1.88 \cdot 10^{-2}$ | 573  |
| $Pb_{0.97}Y_{0.03}SnF_{4.03}$ | 0.48                 | 4.49                   | $7.84 \cdot 10^{-5}$ | 373  |
|                               | 0.25                 | 1.92                   | $2.65 \cdot 10^{-3}$ | 573  |
| $Pb_{0.95}Y_{0.05}SnF_{4.05}$ | 0.40                 | 3.83                   | $2.47 \cdot 10^{-4}$ | 373  |
|                               | 0.18                 | 1.39                   | $3.34 \cdot 10^{-3}$ | 573  |
| $Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$ | 0.47                 | 5.42                   | $5.36 \cdot 10^{-4}$ | 373  |
|                               | 0.30                 | 3.32                   | $3.07 \cdot 10^{-2}$ | 573  |
| $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ | 0.17                 | 3.01                   | $1.67 \cdot 10^{-3}$ | 373  |
|                               | 0.54                 | 7.18                   | 0.0606               | 573  |
| $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$ | 0.24                 | 4.28                   | $4.41 \cdot 10^{-3}$ | 373  |
|                               | 0.53                 | 7.42                   | 0.210                | 573  |
| $Pb_{0.83}Y_{0.17}SnF_{4.17}$ | 0.30                 | 4.70                   | $3.25 \cdot 10^{-2}$ | 373  |
|                               | 0.72                 | 9.99                   | 0.128                | 573  |

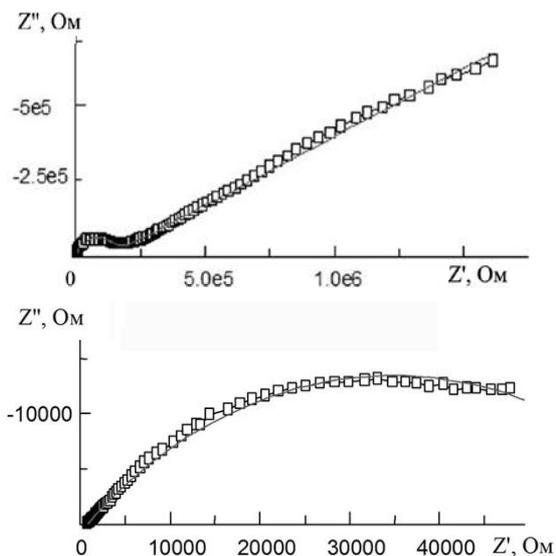


Рис. 6. Годографи імпедансу твердого розчину  $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$  у координатах Найквіста при 293 (а) та 473 К (б).

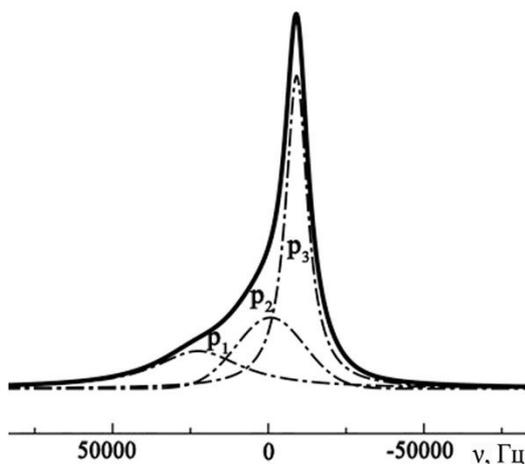


Рис. 7. Розклад експериментального спектру твердого розчину  $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$  на компоненти ( $T=300$  К).

іонів фтору у синтезованих зразках. Отримані результати ЯМР-спектроскопії корелюються з даними імпеданс-спектроскопії.

**ВИСНОВКИ.** У досліджених системах  $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$  ( $0.47 \leq x \leq 0.69$ ) та  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.17$ ) утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення, провідність яких при  $T > 400$  К вища у порівнянні з чистими  $\beta\text{-PbF}_2$  та  $\beta\text{-PbSnF}_4$  відповідно. Електропровідність синтезованих зразків твердих розчинів сис-

теми  $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$  прямо пропорційна вмісту в них гетеровалентних замісників, а енергія активації обернено пропорційна, що свідчить на користь міжвузлового механізму переносу аніонів фтору. Для сполук  $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$  така залежність не є характерною.

Дані ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^{19}\text{F}$  вказують на наявність у твердих розчинах структурно-нееквівалентних аніонів фтору, серед яких значна частка належить міжвузловим аніонам фтору та при збільшенні температури зростає. Електронна складова провідності на 2–3 порядки величини менша за іонну. Це дозволить використовувати синтезовані фази для створення електродних та електролітичних матеріалів електрохімічних пристроїв різного призначення.

**РЕЗЮМЕ.** Приведены результаты исследования транспортных свойств систем  $\text{KYF}_4-\text{PbF}_2$  и  $\text{PbF}_2-\text{YF}_3-\text{SnF}_2$  в зависимости от состава и образующихся в них структур. Синтезированные твердые растворы гетеровалентного замещения  $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$  ( $0.47 \leq x \leq 0.69$ ) и  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.17$ ) содержат структурно-неэквивалентные анионы фтора. Проводимость полученных образцов обеспечивается в основном междуузельными анионами фтора. Электронная проводимость синтезированных фаз на 2–3 порядка величины меньше, чем ионная.

**SUMMARY.** It has been shown the results of investigations of transport properties of system  $\text{KYF}_4-\text{PbF}_2$  and  $\text{PbF}_2-\text{YF}_3-\text{SnF}_2$  with depending of composition and structures that are found. It has been synthesized the heterovalent substitution solid solutions  $x\text{KYF}_4-(1-x)\text{PbF}_2$  ( $0.47 \leq x \leq 0.69$ ) and  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.17$ ) that contain structurally-nonequivalent fluorine ions. The conductivity of obtaining samples mainly provided interstitial fluorine anions. Electronic conductivity of synthesized phases is 2–3 orders lower than ionic.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. -М.: Наука, 1986.
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. -2007. -**52**, № 5. -С. 870—892.
3. Иванов-Шуц А.К., Мурич И.В. Ионика твердого тела. -Т. 2. -СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010.
4. Kavun V. Ya., Slobodyuk A.B., Gnedenkov S.V. et al. // J. Struct. Chem. -2007. -**48**, № 5. -P. 840—847.
5. Сорокин Н.И. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 5—16.
6. Ito Y., Koto K., Yoshikado S., Ohachi T. // Solid State Ionics. -1986. -**18-19**. -P. 1202—1207.

7. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А. и др. // Физика тв. тела. -2002. -**44**, № 8. -С. 1446—1449.
8. *Руководство по неорганическому синтезу*: В 6-ти т. Пер. с нем. / Под ред. Г.Брауэра. -М.: Мир, 1985. -Т. 1.
9. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др. // Журн. неорганической химии. -2008. -**53**, № 11. -С. 1802—1806.
10. Patwe S.J., Balaya P., Goyal P.S. et al. // Materials Res. Bull. -2001. -**36**. -P. 1743—1749.
11. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. // Неорганические материалы. -2001. -**37**, № 11. -С. 1378—1382.
12. Wagner C. // Z. Elektrochem. -1956. -**60**, № 1. -P. 4—6.
13. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А. и др. // Неорганические материалы. -2005. -**41**, № 11. -С. 1388—1396.
14. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А. и др. // Там же. -2007. -**43**, № 3. -С. 352—361.
15. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. -1992. -**52**. -P. 53—59.
16. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. // Журн. структур. химии. -2012. -**53**, № 2. -С. 292—296.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ  
Сумський державний педагогічний університет  
ім. А.С.Макаренка

Надійшла 28.11.2014