

# Транспортные свойства твердых растворов системы $x\text{KUF}_4 - (1-x)\text{PbF}_2$

\*Ю. В. Погоренко<sup>а</sup>, Р. Н. Пшеничный<sup>а</sup>, А. А. Омельчук<sup>а</sup>, В. В. Трачевский<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
пр. Академика Палладина, 32/34, г. Киев, 03142, Украина, \*e-mail: [pogorenko1991@mail.ru](mailto:pogorenko1991@mail.ru)

<sup>б</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
бул. Академика Вернадского, 36, г. Киев, 03142, Украина

Выявлено, что в системе  $x\text{KUF}_4 - (1-x)\text{PbF}_2$  при  $0,47 < x \leq 0,69$  образуются твердые растворы гетеровалентного замещения со структурой флюорита, в которых ионы фтора находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях, отличающихся локальным окружением и подвижностью. Различают неподвижные, локально-подвижные и высокоподвижные анионы. Проводимость синтезированных поликристаллических образцов обеспечивается высокоподвижными межузловыми фторидными ионами, концентрация которых, а следовательно, и электропроводность возрастают при нагревании. Вклад поверхностной проводимости кристаллитов в общую объемную не обнаружен. Электронная составляющая на 2 порядка ниже ионной величины.

*Ключевые слова:* твердые фторидпроводящие электролиты, твердые растворы, проводимость, числа переноса, спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

УДК 544.228

## ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты с высокой ионной проводимостью представляют практический интерес в связи с перспективой создания на их основе электрохимических устройств различного назначения [1–4]. Соединения, обладающие высокой униполярной ионной проводимостью, например обеспечиваемой анионами фтора, привлекательны для разработки и создания ион-селективных электродов, сенсоров, химических источников тока с высокой удельной мощностью [1, 2]. Высокой ионной проводимостью, в частности, характеризуются твердые растворы на основе дифторида свинца со структурой флюорита [3, 4]. Так, например, при температурах, превышающих 400 К, проводимость твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2 \cdot x\text{ZrF}_4$  ( $x \leq 0,4$ );  $0,93\text{PbF}_2 \cdot 0,07\text{MF}$  (M – Li, Na, K, Rb, Cs) и  $(1-x)\text{PbF}_2 \cdot x\text{MF}_2$  (M – Mg, Ca, Sr, Ba) ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) находится в интервале  $10^{-2} - 10^{-4}$  См/см [5, 6]. Проводимость соединений на основе дифторида свинца во многом зависит от катионного состава и концентрации примесных ионов [7–9]. Отмечено [7], что катионы  $\text{Y}^{3+}$  уменьшают электропроводность монокристаллов  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2-x}$  ( $x \leq 0,2$ ), а катионы висмута при таком же содержании – увеличивают. При более высоком содержании  $\text{Bi}^{3+}$  ( $0,2 \leq x \leq 0,3$ ) электропроводность монокристаллических образцов  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2-x}$  уменьшается.

В системах  $\text{KF-PbF}_2\text{-LnF}_3$  (где Ln – Y, Gd, Ho, Yb) обнаружена область твердых растворов, обладающих высокой фторид-ионной проводимостью в температурном диапазоне 350–770 К [9]. Среди изученных систем наиболее высокая

проводимость характерна для систем, содержащих трифторид иттрия.

Существенное влияние на проводимость твердых растворов на основе дифторида свинца оказывают повышение температуры [1, 2, 4] и связанные с ней полиморфные ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) превращения [2]. Для многих из них, например для твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$  ( $x = 0,01$  и  $0,1$ ) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$  ( $x = 0,33$ ), характерно наличие определенных температур, отвечающих переходу в состояние с высокой ( $0,1\text{--}1$  См/см) анионной проводимостью [8].

Несмотря на значительное количество накопленной к настоящему времени информации [1–9] о твердых фторидпроводящих соединениях, принципы подбора исходных компонентов для синтеза фаз, обладающих высокой проводимостью, и целенаправленного влияния на подвижность фторидных ионов однозначно не установлены. В этой связи поиск и синтез новых неорганических фторидов на основе дифторида свинца, обладающих высокой фторид-ионной проводимостью, выявление зависимости транспортных свойств от состава и структуры являются актуальной не только научной, но и прикладной проблемой.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований по синтезу фторпроводящих фаз в системе  $x\text{KUF}_4 - (1-x)\text{PbF}_2$  и изучению их электрофизических свойств.

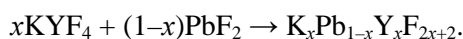
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фториды свинца и иттрия получали методом осаждения [10]. К раствору нитрата свинца в

дистиллированной воде медленно подливали раствор фторида аммония в двукратном избытке. Осадок обезвоживали в сушильном шкафу при 353 К, а потом прокаливали при 723–773 К.

Синтез  $KYF_4$  осуществляли методом соосаждения. Водный раствор KF по каплям добавляли к кислому раствору нитрата иттрия, полученному растворением  $Y_2O_3$  в  $HNO_3$  (1:1). Для осаждения использовали пятикратный избыток KF. Полученный осадок высушивали и прокаливали при 623–673 К.

Синтез твердых растворов в системе  $xKYF_4 - (1-x)PbF_2$  проводили твердофазным методом по схеме:



Смеси исходных веществ тщательно перетирали в агатовой ступке и прессовали под давлением 150 атм в таблетки, которые нагревали в атмосфере высокочистого аргона в кварцевых реакторах и выдерживали при температуре 773 К в течение 30 часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-3М с  $CuK_\alpha$  – излучением в интервале углов от 10 до 80 град с шагом 0,02 град и экспозицией 5 с. Для идентификации дифрактограмм использовали базу данных JCPDS. Обработку дифрактограмм проводили с использованием компьютерных программ Match и UnitCell [11].

Проводимость синтезированных соединений исследовали методом импедансной спектроскопии, а также мостовым методом с использованием моста переменного тока P5083 в интервале частот 10–70 кГц. Спектры импеданса записывали в ячейке с платиновыми электродами с помощью электрохимического модуля Autolab (Ekochemie) и частотного анализатора FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале частот  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц (при амплитуде выходного сигнала 10 мВ). Для измерений использовали прессованные в таблетки диаметром 8 мм и толщиной 2,5–3,0 мм отожженные образцы синтезированных фаз. Для нивелирования вклада пористости исследованных образцов таблетки изготавливали в одних и тех же пресс-формах из мелкодисперсных фракций с размером частиц не более 63 мкм под давлением 150 атм. В качестве токоподводящих контактов использовали платиновые электроды, соединенные с исследуемыми образцами посредством серебряной пасты. Измерения проводили в атмосфере аргона в интервале 293–773 К в режиме охлаждения.

Удельную электропроводность рассчитывали по уравнению

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

где  $l$  – толщина таблетки;  $s$  – площадь контакта;  $R$  – активное сопротивление.

Электронную составляющую проводимости определяли поляризационным методом Хебба-Вагнера [12] в электрохимической ячейке:



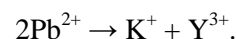
где  $Ni/NiF_2$  – обратимый относительно анионов фтора электрод; Pt – блокирующий электрод. Катод изготавливали из смеси порошков никеля, фторидов никеля (II) и кальция в объемных соотношениях 3:1:1 соответственно. Фторид кальция использовали для устранения электродной поляризации.

С помощью электронного потенциостата IPC-Pro термостатированную ячейку с шагом 0,1 В ступенчато поляризовали в интервале потенциалов 0,1–3,6 В, которые не превышают потенциал разложения исследуемых образцов. Протекающий через ячейку ток измеряли цифровым вольтметром АВМ-4307.

Спектры ЯМР (ядерный магнитный резонанс) на ядрах  $^{19}F$  записывали на спектрометре AVANCE 400 (Bruker; рабочая частота – 376 МГц) в интервале температур 300–600 К. Химический сдвиг ( $\delta$  в м.д.) измеряли относительно эталона  $C_6F_6$  с точностью 1 м.д. Ширину линии (на половине высоты –  $\Delta H$ ) измеряли в кГц с погрешностью не более 1%. Обработку полученных экспериментальных данных проводили, применяя компьютерные программы MestReNova и MagicPlot.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Результаты РФА.* Рентгенофазовым анализом установлено, что при синтезе образуется  $\alpha$ -модификация дифторида свинца (орторомбическая сингония, пр. гр.  $Pnma$ ), которая при прокаливании выше 723 К [13] переходит в  $\beta$ -модификацию с кубической флюоритовой структурой (пр. гр.  $Fm3m$ ) (рис. 1, образец 1).  $KYF_4$  кристаллизуется в гексагональной сингонии (рис. 1, образец 2). При гетеровалентном замещении части ионов  $Pb^{2+}$  в системе  $KYF_4 - PbF_2$  образуются твердые растворы со структурой флюорита (рис. 1, образец 3). Согласно правилу кристаллохимической компенсации [14], ионы  $Pb^{2+}$  могут замещаться ионами  $K^+$  и  $Y^{3+}$  по схеме:



Установлено, что однофазные твердые растворы в системе  $xKYF_4 - (1-x)PbF_2$  образуются при  $0,47 < x \leq 0,69$ . Зависимость вычисленных параметров элементарной ячейки синтезированных образцов от концентрации гетеровалентного заместителя удовлетворительно аппроксимируется параболической зависимостью (рис. 2), что не противоречит правилу Вегарда и может быть

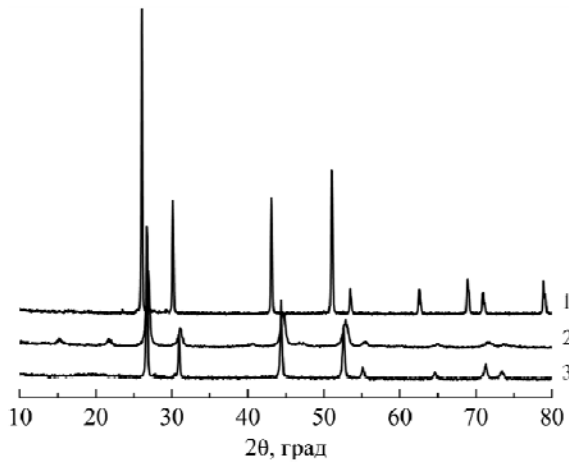


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов: 1 –  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ ; 2 –  $\text{KYF}_4$ ; 3 –  $\text{K}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{3,2}$ .

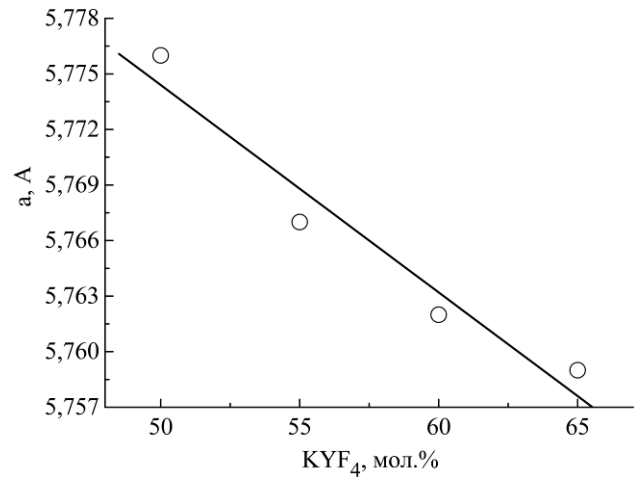


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки ( $a$ ) от содержания  $\text{KYF}_4$ .

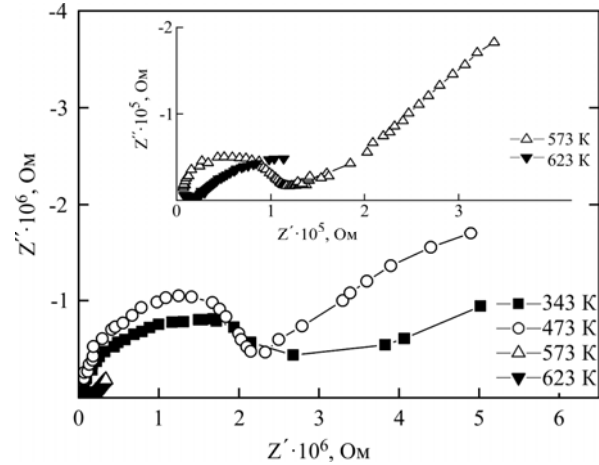
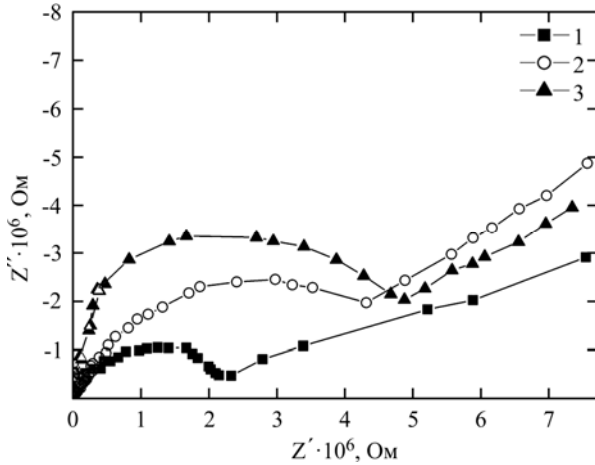


Рис. 3. Импедансные диаграммы поликристаллических образцов твердых растворов  $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$  при  $x = 0,5$  (1); 0,55 (2); 0,65 (3) и  $T = 473$  K, а также образца (1) при разных температурах.

обусловлено расположением гетеровалентных заместителей в структуре твердого раствора [14].

*Данные импедансной спектроскопии.* На импедансных диаграммах всех исследованных поликристаллических образцов твердых растворов  $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$  в координатах Найквиста в области высоких частот регистрируется только одна деформированная полуокружность, которая отвечает среднестатистической объемной проводимости поликристаллических образцов, а в низкочастотной области трансформируется в прямую зависимость (рис. 3). Этот участок импедансной диаграммы характеризует поляризационные эффекты, возникающие на межфазной границе «твердый раствор/блокирующий электрод» в результате концентрационных изменений в приэлектродном слое.

С увеличением температуры радиус деформированных полуокружностей уменьшается, а сами они смещаются в область более высоких частот, что свидетельствует об увеличении электропроводности.

Такой характер изменения импедансных диаграмм типичен для неупорядоченных ионопроводящих соединений с релаксационными

процессами, обусловленными структурно-энергетической неэквивалентностью носителей заряда – анионов фтора [15].

Форма полученных импедансных диаграмм свидетельствует об отсутствии существенного вклада поверхностной проводимости кристаллитов синтезированных соединений в их общую объемную проводимость. В пользу этого свидетельствуют значения емкостных составляющих комплексной проводимости, полученные из соотношения  $2\pi f_m RC = 1$  при частотах  $f_m$ , отвечающих максимальным значениям  $Z''$  деформированных полуокружностей, а также местам предполагаемого пересечения с осью абсцисс (рис. 3). Полученные значения  $(1,0-4,0) \cdot 10^{-11}$  Ф имеют порядок величины значительно меньший, чем емкостная составляющая, характеризующая поверхностную проводимость кристаллитов ( $10^{-9}-10^{-7}$ ) Ф [16].

Типичные зависимости действительной составляющей комплексной проводимости от частоты приведены на рис. 4. В области низких ( $10^{-2}-10^1$  Гц) частот проводимость всех синтезированных образцов уменьшается с уменьшением частоты, что обусловлено концентрационными

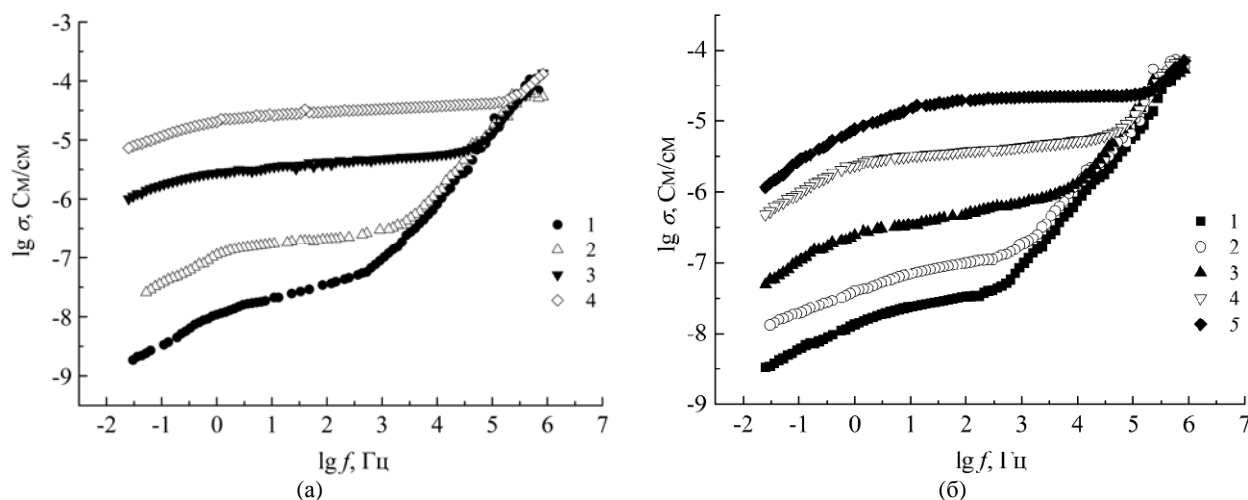


Рис. 4. Зависимость действительной составляющей проводимости твердых растворов  $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$  (а) и  $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$  (б) при разных температурах: 1 – 343; 2 – 423; 3 – 493; 4 – 573; 5 – 623 К.

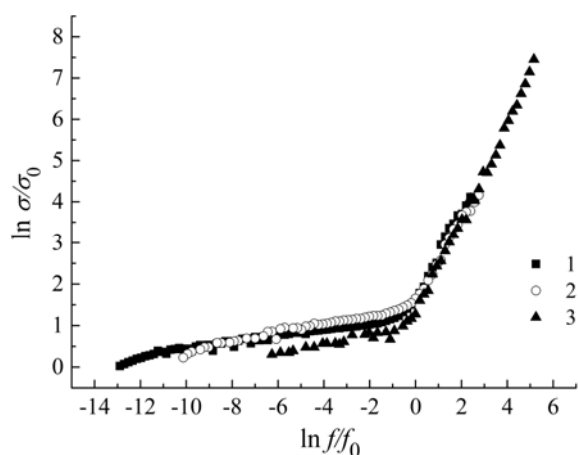


Рис. 5. Частотные спектры проводимости поликристаллических образцов  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  для  $x$ : 1 – 0,5; 2 – 0,55; 3 – 0,65 при 673 К.

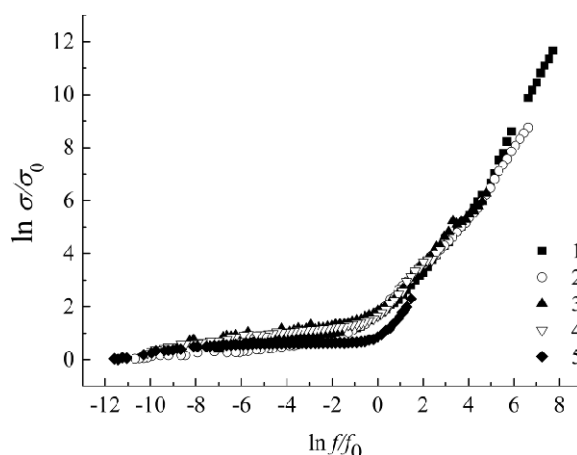


Рис. 6. Частотные спектры проводимости твердого раствора  $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$  при разных температурах, К: 1 – 363; 2 – 423; 3 – 493; 4 – 573; 5 – 623.

изменениями состава приэлектродных слоев твердого электролита.

В области средних частот регистрируется плато, отвечающее среднестатистической объемной проводимости. Оно, как и полуокружности на диаграммах Найквиста (рис. 3), с увеличением температуры смещается в область более высоких частот.

И наконец, при частотах, превышающих определенные критические значения (разные для разных составов и температур), на диаграммах Боде (рис. 4) регистрируется возрастание проводимости, обусловленное увеличением количества анионов фтора, способных преодолеть потенциальный барьер между местами их локализации под действием внешнего электрического поля.

Наблюдаемые зависимости проводимости от частоты типичны для подавляющего большинства ионных проводников и удовлетворительно аппроксимируются модельными представлениями о прыжковом механизме проводимости [15, 16–19], согласно которым справедливо следующее соотношение:

$$\sigma_f = \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{f}{f_0} \right)^n \right], \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – проводимость при частоте  $f = 0$ ,  $f_0$  – частота, характеризующая переход к частотно-зависимой области проводимости;  $n$  – показатель степени, принимающий значения от 0,5 до 1,0 [17]. При  $f = f_0$  проводимость соответствует  $2\sigma_0$ .

Для оценки влияния концентрации носителей заряда и температуры на механизм и природу релаксационных процессов предложено частотные спектры проводимости при разных температурах анализировать в системе приведенных безразмерных координат:  $\lg \sigma_f/\sigma_0 - \lg f/f_0$  [20, 21].

Такой анализ полученных результатов показывает, что они описываются практически одной и той же функциональной зависимостью (рис. 5 и 6). Это дает основания полагать, что ни концентрация носителей заряда, ни температура не оказывают существенного влияния на механизм и природу релаксационных процессов в данной системе.

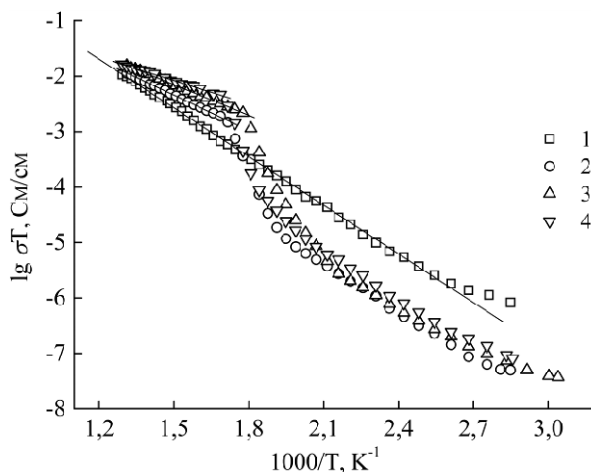


Рис. 7. Зависимость проводимости синтезированных образцов твердых растворов  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  при  $x = 0,5$  (1); 0,55 (2); 0,60 (3) и 0,65 (4) от температуры.

Таблица 1. Характеристики электропроводности твердых растворов  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$

Образец	$\Delta T$ , К	$\Delta E_a$ , эВ	$\lg(A)$ , (Cm/cm)·К	$\sigma$ , Cm/cm	$T$ , К
$K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$	350–773	$0,61 \pm 0,01$	4,86	$1,1 \cdot 10^{-6}$	362
				$1,0 \cdot 10^{-2}$	773
$K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$	351–513 583–773	$0,59 \pm 0,01$ $0,45 \pm 0,01$	3,54 3,88	$6,3 \cdot 10^{-8}$	363
				$1,2 \cdot 10^{-5}$	513
				$1,5 \cdot 10^{-3}$	583
				$6,0 \cdot 10^{-3}$	773
$K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$	333–463 563–773	$0,52 \pm 0,01$ $0,43 \pm 0,01$	2,81 3,72	$4,2 \cdot 10^{-8}$	333
				$4,0 \cdot 10^{-6}$	463
				$2,2 \cdot 10^{-3}$	563
				$1,5 \cdot 10^{-2}$	773
$K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$	350–503 593–773	$0,57 \pm 0,01$ $0,30 \pm 0,01$	3,54 2,99	$8,1 \cdot 10^{-8}$	350
				$1,7 \cdot 10^{-5}$	503
				$4,6 \cdot 10^{-3}$	593
				$1,3 \cdot 10^{-2}$	773

Зависимость объемной проводимости от температуры. Для анализа зависимости проводимости от температуры использовали результаты измерений при частотах, исключающих влияние как поляризационных, так и релаксационных эффектов [22]. Численные значения сопротивлений, из которых рассчитывали проводимость, определяли экстраполяцией точек перехода полуокружности в линейную зависимость на ось абсцисс импедансных диаграмм [23]. На температурных зависимостях всех поликристаллических образцов в узком интервале температур (530–570 К) регистрируется резкое увеличение проводимости, причем оно проявляется тем в большей мере, чем больше образец содержит трифторида иттрия. Особенно наглядно такое изменение проявляется на температурных зависимостях в координатах уравнения Аррениуса-Френкеля  $\sigma T = A \exp(-\Delta E_a/kT)$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $\Delta E_a$  – энергия активации электропроводности;  $k$  – константа Больцмана (рис. 7). Если температурная зависимость проводимости образца, содержащего 50 мол.%  $YF_3$ , удовлетворительно аппроксимируется урав-

нением прямой в координатах  $\lg \sigma T - 10^3/T$ , то на температурных зависимостях образцов с более высоким содержанием трифторида иттрия регистрируются 2 излома (рис. 7). Первый – при температуре 530–570 К, а второй – при 570 К. Скачкообразное изменение проводимости синтезированных образцов может быть обусловлено тем, что с увеличением температуры часть анионов фтора приобретает энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера, разделяющего места их локализации. Кроме того, вследствие тепловых колебаний катионов для них появляются дополнительные каналы проводимости (“gate model” [22]).

Тепловые эффекты, связанные с полиморфными превращениями синтезированных фаз, в температурном интервале 293–1073 К не обнаружены.

Из представленных в табл. 1 данных видно, что с увеличением содержания  $KYF_4$  в синтезированных фазах проводимость в высокотемпературной области возрастает, а энергия активации уменьшается. Полученные значения энергий активации и зависимость от концентрации гете-

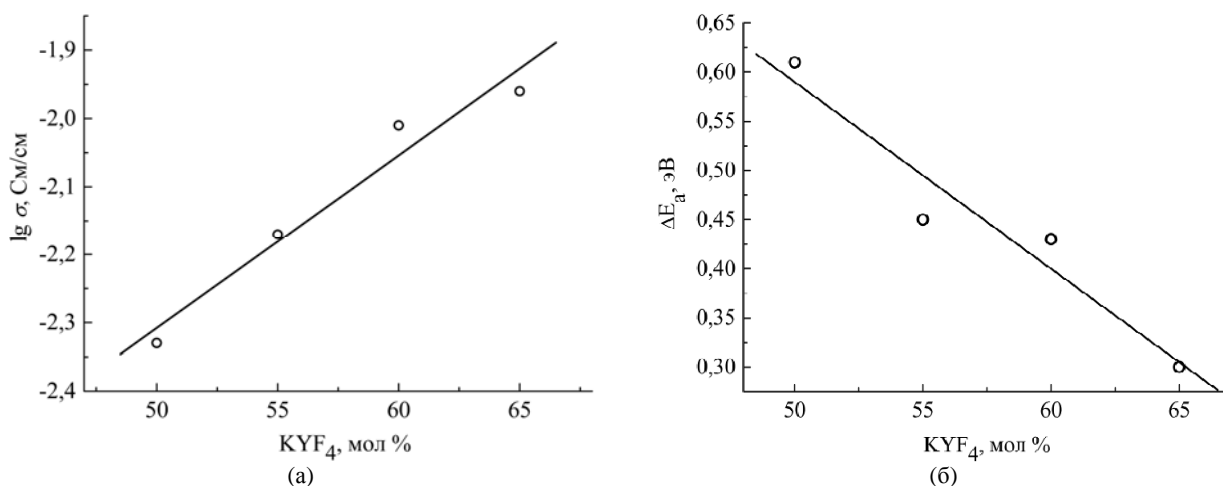


Рис. 8. Зависимость проводимости (а) и энергии активации твердых растворов  $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$  (б) от концентрации  $KYF_4$  при 700 К.

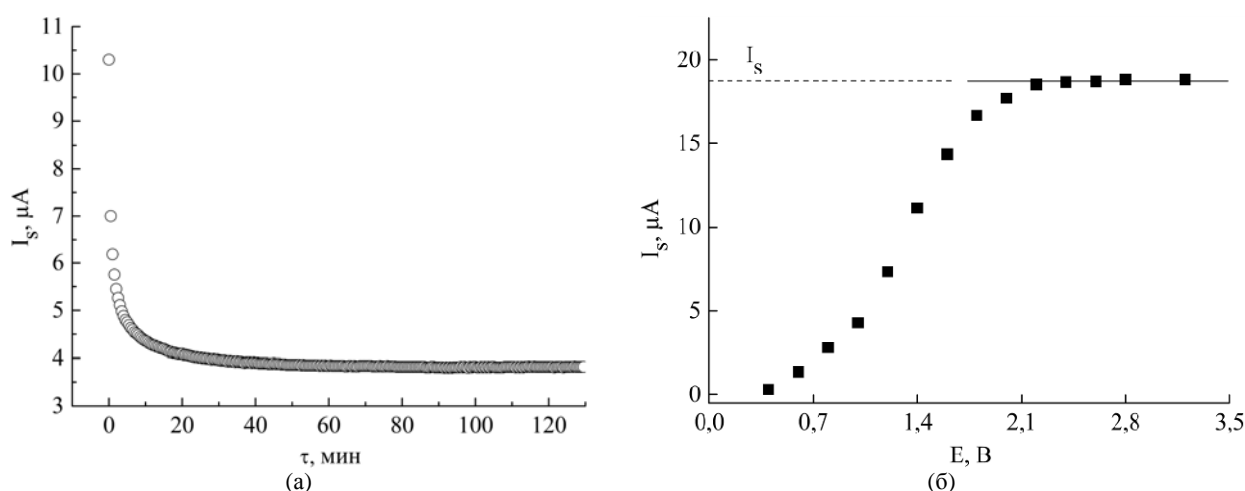


Рис. 9. Зависимость силы тока, протекающего через ячейку  $(-)/Ni/NiF_2+CaF_2|K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3|Pt(+)$ , от времени поляризации ( $E = 1$  В) (а) и приложенного напряжения (б) при 573 К.

ровалентных катионов заместителей ( $K^+$  и  $Y^{3+}$ ) дают основания полагать, что преобладающим вкладом в проводимость синтезированных фаз является межузловое движение ионов фтора [5, 6, 24, 25]. Согласно модельным представлениям [26] о гауссовском распределении энергии миграции ионов фтора, для твердых растворов  $(1-x)PbF_2 - xMF_3$  характерно понижение энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке при увеличении концентрации  $MF_3$ . Это может быть обусловлено увеличением количества межузловых ионов фтора в структуре твердого раствора.

Характер зависимости электропроводности и энергии активации проводимости синтезированных фаз от концентрации  $KYF_4$  приведен на рис. 8.

**Электронная проводимость.** Вклад электронной проводимости синтезированных фаз оценивали методом Хебба-Вагнера [12] из вольт-амперных характеристик электрохимической ячейки  $(-)/Ni/NiF_2+CaF_2|K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}|Pt(+)$ . При наложении электрического поля фторидные

ионы движутся к блокирующему платиновому электроду и накапливаются в анодном пространстве. Через определенный промежуток времени ток в ячейке падает и достигает определенного стационарного значения (рис. 9а), которое зависит от концентрации электронов и (или) дырок в твердом электролите согласно уравнению:

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

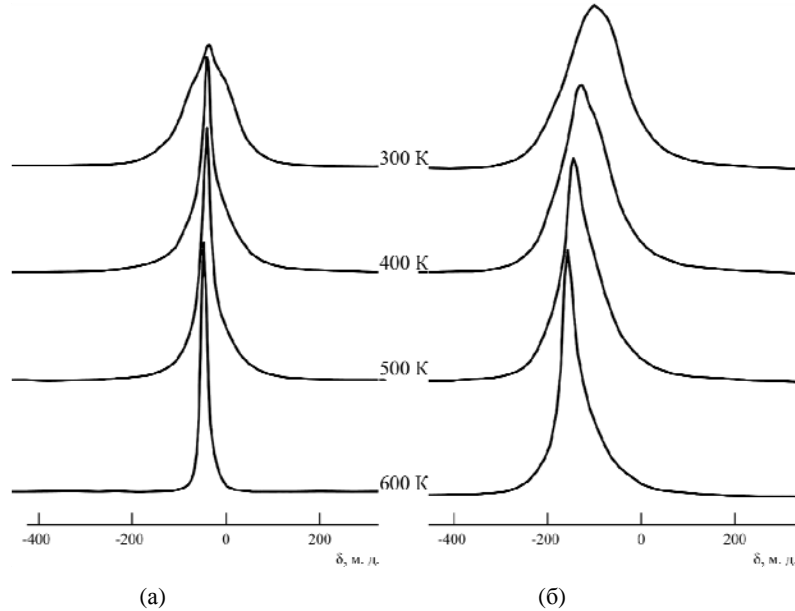
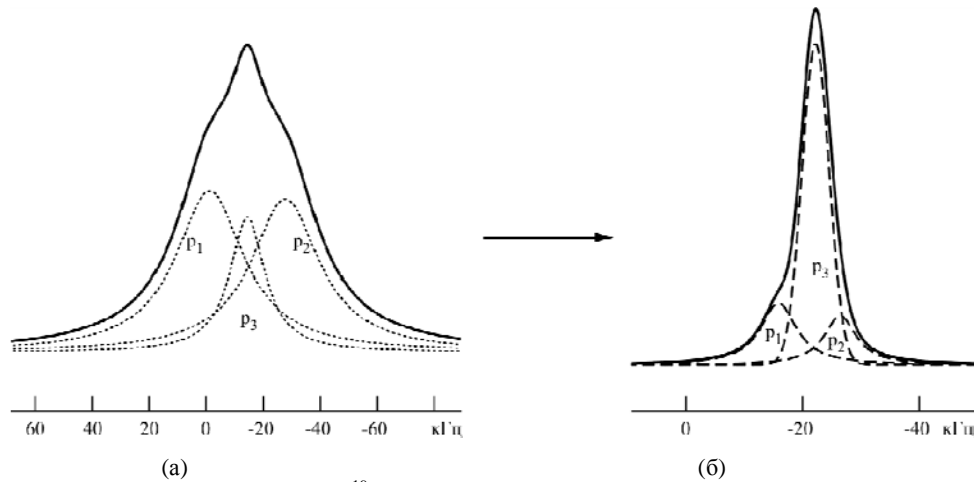
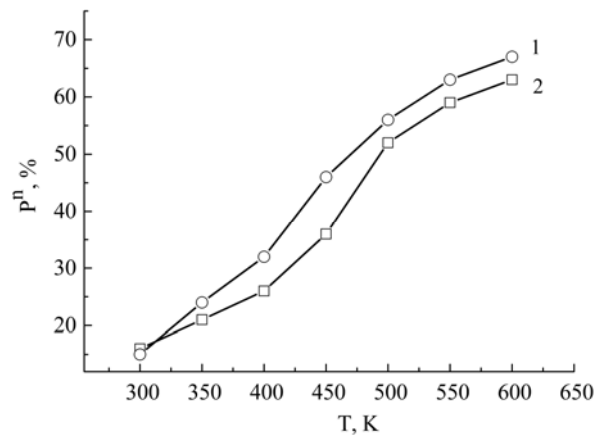
где  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$  – удельная электронная и дырочная проводимость;  $E$  – приложенное напряжение;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $S$  – площадь контакта;  $F$  – постоянная Фарадея;  $l$  – толщина электролита [27, 28].

Если в ячейке достигается условие, когда реализуется в основном электронная проводимость  $n$ -типа ( $\sigma_n > \sigma_p$ ), уравнение (1) можно представить в следующем виде:

$$I = \frac{RTS\sigma_n}{Fl} \left( 1 - \exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right). \quad (3)$$

Таблица 2. Электронная проводимость синтезированных образцов твердых растворов при 573 К

Образец	$I_s, \mu\text{A}/\text{cm}^3$	$\sigma_n, \text{Cm}/\text{cm}$	$t_{F^-}$
$\text{K}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$	98,42	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,91
$\text{K}_{0,55}\text{Pb}_{0,45}\text{Y}_{0,55}\text{F}_{3,1}$	78,42	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,94
$\text{K}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Y}_{0,6}\text{F}_{3,2}$	54,0	$8,8 \cdot 10^{-5}$	0,97
$\text{K}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{Y}_{0,65}\text{F}_{3,3}$	24,57	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,93

Рис. 10. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердых растворов  $\text{K}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$  (а) и  $\text{K}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{Y}_{0,65}\text{F}_{3,3}$  (б) при изменении температуры.Рис. 11. Разложение спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердого раствора  $\text{K}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$  при 300 К (а) и 600 К (б).Рис. 12. Температурные зависимости концентрации подвижных ионов фтора в твердых растворах  $\text{K}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$  (1) и  $\text{K}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{Y}_{0,65}\text{F}_{3,3}$  (2).

Из данного уравнения следует, что на зависимости  $I = f(E)$  при определенных значениях потенциалов должна наблюдаться область достижения стационарных значений тока  $I_s$  (рис. 9б).

В некоторых случаях время достижения стационарного состояния составляет несколько часов. В данной области произведение  $EF \gg RT$ , что позволяет представить уравнение (3) следующим образом:

$$I_s = \frac{RTS\sigma n}{Fl}. \quad (4)$$

Из данного соотношения несложно определить  $\sigma_n$  и оценить долю ионной составляющей проводимости в синтезированных соединениях:

$$t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_n}. \quad (5)$$

Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что доля ионной составляющей проводимости в синтезированных образцах выше 0,9 и практически не зависит от концентрации гетеровалентного заместителя, а электронная проводимость составляет  $(8,8-9,8) \cdot 10^{-5}$  См/см и на 2 порядка ниже ионной.

*Данные ЯМР ( $^{19}\text{F}$ ).* Исследования, выполненные методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ , позволили получить дополнительную информацию о подвижности ионов фтора в данных образцах. Обнаружено, что с повышением температуры происходят трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и перераспределение площадей сигналов-суперпозиций (рис. 10). Это обусловлено эволюцией ионной подвижности во фторидной подрешетке при изменениях температуры: жесткая решетка  $\rightarrow$  локальные движения  $\rightarrow$  трансляционная миграция ионов фтора.

При температурах ниже 350 К спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердых растворов  $\text{K}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$  представлены широкими асимметричными линиями ( $\Delta H \sim 21$  и  $26$  кГц при  $x = 0,5$  и  $0,65$  соответственно). Наблюдаемая форма спектра ЯМР (суперпозиция нескольких сигналов) обусловлена наличием структурно-неэквивалентных ионов фтора в матрице исследуемых твердых растворов. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  образца  $\text{K}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{F}_3$  при 300 К можно представить как результат сложения трех составляющих:  $p_1$  и  $p_2$  гауссовой формы и  $p_3$  лоренцевой формы с химическим сдвигом  $\sim 0$ ,  $-71$  и  $-31$  м.д. соответственно (рис. 11).

Аналогичным образом можно представить спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  образца  $\text{K}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{Y}_{0,65}\text{F}_{3,3}$  (химический сдвиг составляющих компонентов имеет значения 2,  $-74$  и  $-33$  м.д. для  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_3$  соответственно).

Сложная форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  при низких температурах и изменение интенсивностей сигналов, ее составляющих, с ростом температуры свидетельствуют о динамической неоднородности в системе резонирующих ядер фтора [29, 30].

С повышением температуры ионы фтора совершают тепловые движения с частотой  $\geq 10^4$  Гц, при этом диполь-дипольные ядерные взаимодействия усредняются, происходит перераспределение интегральных интенсивностей сигналов  $I_{p1} + I_{p2} \rightarrow I_{p3}$  (рис. 11), что обуславливает сужение спектра ЯМР.

При температурах выше 500 К для спектров ЯМР исследованных образцов характерно доминирование узкой компоненты ( $P_3$ ), что связано с присутствием высокоподвижных ионов фтора. Концентрация подвижных ионов фтора пропорциональна площади компоненты  $P_3$ , которая при 300 К составляет  $\sim 15\%$  и возрастает с увеличением температуры, приближаясь к граничным значениям 64–67% при 600 К (рис. 12). Результаты высокотемпературной ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопии дают основания полагать, что во фторидной подрешетке синтезированных фаз одновременно присутствуют ионы фтора в трех структурно-неэквивалентных позициях: неподвижная фторидная подсистема ( $F_1$ ), подсистема с локальными движениями ( $F_2$ ) и подсистема с высокоподвижными (межузловыми) анионами фтора ( $F_3$ ).

## ВЫВОДЫ

1. В системе  $x\text{KYF}_4 - (1-x)\text{PbF}_2$  при содержании  $\text{KYF}_4$  от 47 до 69 мол.% образуются твердые растворы гетеровалентного замещения со структурой флюорита, в которых анионы фтора находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях с разной подвижностью. Проводимость поликристаллических образцов твердых растворов обеспечивается высокоподвижными межузловыми анионами фтора, концентрация которых при комнатной температуре не ниже 15% и возрастает с увеличением температуры, достигая 64–67% при 600 К.

2. В температурном интервале 570–770 К проводимость твердых растворов системы  $x\text{KYF}_4 - (1-x)\text{PbF}_2$  возрастает прямо пропорционально содержанию  $\text{KYF}_4$ , при этом энергия активации проводимости уменьшается в обратной пропорциональной зависимости, что также указывает на перенос заряда межузловыми анионами фтора.

3. Синтезированные образцы имеют низкую электронную составляющую проводимости (порядка  $10^{-5}$  См/см). Доля ионной составляющей проводимости определена методом Вагнера-Хейбба, близка к единице и практически не зави-



сит от концентрации гетеровалентного заместителя. Вклад поверхностной проводимости кристаллитов в общую проводимость не обнаружен.

4. Для образцов, содержащих более 50 мол.%  $\text{KYF}_4$ , в температурном интервале 530–570 К регистрируется резкое увеличение проводимости (в 2–4 раза), что может быть обусловлено увеличением подвижности анионов фтора за счет тепловых колебаний катионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуревич Ю.Я. *Твердые электролиты*. М.: Наука, 1986. 174 с.
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. *Кристаллография*. 2007, **52**(5), 870–892.
3. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. *Электрохимия*. 2009, **45**(6), 668–678.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 2. С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
5. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Михтеева Е.Ю. и др. *Неорганические материалы*. 2005, **41**(11), 1388–1396.
6. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Гончарук В.К. и др. *Неорганические материалы*. 2007, **43**(3), 352–361.
7. Ito Y., Koto K., Yoshikado S., Ohachi T. *Solid State Ionics*. 1986, **18–19**, 1202–1207.
8. Никифоров А.Е., Захаров А.Ю., Чернышев В.А., Угрюмов М.Ю. и др. *ФТТ*. 2002, **44**(8), 1446–1451.
9. Пшеничный Р.М., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О., Трачевский В.В. *Укр. хім. журн.* 2013, **79**(10), 71–75.
10. Рыс И.Г. *Химия фтора и его неорганических соединений*. М.: Госхимиздат, 1956. 720 с.
11. The Collaborative Computational Projects. URL: <http://www.ccp14.ac.uk>
12. Wagner C. *Z. Elektrochem.* 1956, **60**, 4–7.
13. Бучинская И.И., Федоров П.П. *Успехи химии*. 2004, **73**(4), 404–434.
14. Урусов В.С. *Теоретическая кристаллохимия*. Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
15. Almond D.P., West A.R. *Solid State Ionics*. 1983, **9–10**, 277–282.
16. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. *Adv Mater.* 1990, **3**, 132–138.
17. Jonscher A.K. *Nature*. 1977, **267**, 673–679.
18. Funke K. *Prog Solid State Chem.* 1993, **22**, 111–195.
19. Ahmad M M., Yamane Y., Yamada K. *Mater Sci Eng B*. 2013, **178**(15), 965–970.
20. Ghosh A., Sural M. *Europhys Lett.* 1999, **47**(6), 688.
21. Ghosh A., Pan A. *Phys Rev Lett.* 2000, **84**(10), 2188.
22. Yoshikado Sh., Ito Y., Rénaud J.M. *Solid State Ionics*. 2002, **154–155**, 503.
23. Гоффман В.Г., Михайлова А.М., Топоров Д.В., Телегина О.С. *Электрохимия*. 2007, **43**(6), 657–664.
24. Chadwick A.V. *Solid State Ionics*. 1983, **8**, 209–220.
25. Bachmann R., Schulz H. *Solid State Ionics*. 1983, **9–10**, 521.
26. Wapenaar K.E.D., Koesveld J.L., Schoonmann J. *Solid State Ionics*. 1981, **2**, 145–154.
27. Wagner J.B., Wagner C. *J Chem Phys.* 1957, **26**, 1597–1601.
28. Patterson J.W., Bogren E.C., Rapp R.A. *J Electrochem Soc.* 1967, **114**(7), 752–758.
29. Бузник В.М., Суховской А.А., Вopilov В.А. и др. *Журнал неорганической химии*. 1997, **42**(12), 2092–2097.
30. Malika El Omari, Hafidi E., Mohamed El Omari, Abaouz A. et al. *Mater Lett.* 2002, **53**(3), 138–144.

Поступила 13.01.16

После доработки 11.02.16

#### Summary

In the system  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-x\text{KF}$  aliovalent substitution solid solutions with fluorite structure at  $0.47 < x < 0.69$  are formed, in which the fluorine ions are in three structurally nonequivalent positions that differ in the local environment and mobility. There are immobile, locally mobile and highly mobile anions. The conductivity of the synthesized polycrystalline samples is provided by highly mobile interstitial fluoride ions, whose concentration and hence electrical conductivity increases on heating. The contribution of the surface conductivity of crystallites was not detected. The electronic component is by two orders of magnitude lower than the ionic one.

*Keywords:* solid fluoride ion conducting electrolytes, solid solutions, conductivity, transport numbers,  $^{19}\text{F}$  NMR spectra.