

УДК 546.161:546.81:543.429.23

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В  $\text{PbSnF}_4$ , ДОПИРОВАННОГО ФТОРИДОМ ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА ПО ДАННЫМ ЯМР И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**© 2012 **В.Я. Кавун\***, А.И. Рябов, И.А. Телин, А.Б. Подгорбунский, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков, В.К. Гончарук*Учреждение Российской академии наук Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 31 марта 2011 г.**С доработки — 13 мая 2011 г.*

Методами ЯМР и импедансной спектроскопии изучены ионная подвижность и ионная проводимость в кристаллических образцах в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) в диапазоне температур 150—473 К. Установлено, что параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , виды ионных движений и величина ионной проводимости в соединении  $\text{PbSnF}_4$ , допированном фторидом щелочного металла, определяются температурой, природой и концентрацией щелочного катиона. Удельная проводимость кристаллических образцов в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) довольно высока при комнатной температуре и, следовательно, не исключена возможность их использования при создании функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

**Ключевые слова:** кристаллические образцы в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$ , спектры ЯМР ( $^{19}\text{F}$ ,  $^7\text{Li}$ ), ионная подвижность, ионная проводимость.

Одним из направлений в исследовании фторидных систем является изучение ионной подвижности и ионного транспорта. Ионные проводники с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств, химических сенсоров и др. Ионы фтора, являясь наиболее легкими из анионов (кроме гидрид-иона), обладают достаточно высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, что создает благоприятные условия для использования фторидов в батареях с высокой удельной мощностью. К фторсодержащим соединениям с высокой ионной проводимостью можно отнести фториды тяжелых металлов, такие как  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$  и материалы на их основе [1]. Это объясняется высокой поляризуемостью большеразмерных катионов (низкой энергией ионизации), что приводит к снижению энергии активации ионного переноса. Среди многочисленных фторсодержащих соединений и твердых растворов, имеющих высокую ионную проводимость, несомненный интерес вызывают твердые электролиты на основе  $\text{SnF}_2$  [2], среди которых наилучшими электрофизическими свойствами обладают соединения состава  $\text{MSnF}_4$  и, в частности, соединение  $\text{PbSnF}_4$  [2—8]. Отметим, что структура и свойства соединения  $\text{PbSnF}_4$  (включая фазовые переходы, ионную подвижность, механизмы ионного транспорта и ионной проводимости и др.) рассмотрены в ряде работ [2—12], а некоторая неоднозначность в результатах этих исследований связана со сложным полиформизмом, характерным для этого соединения [2, 7, 10].

Известно, что природа внешнесферного катиона оказывает существенное влияние на строение и свойства комплексных фторстаннатов(II) [2, 10, 13]. Варьирование состава катионной подрешетки зачастую приводит к образованию соединений, различающихся строением и энергетикой ионных движений. Определенный интерес вызывает вопрос, как изменится ха-

\* E-mail: kavun@ich.dvo.ru

рактически динамических процессов в соединении  $\text{PbSnF}_4$ , в котором часть катионов замещена другим катионом. Примером сказанному могут служить результаты исследования ионной проводимости в тетрагональном  $\text{PbSnF}_4$ , в котором часть ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и/или  $\text{Sn}^{2+}$  были замещены катионами  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  [14]. Нами были получены (твердофазным способом в вакууме при 250—260 °С) кристаллические образцы в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), и с целью более полного понимания характера динамических процессов (ионной подвижности и ионной проводимости) в них проведено сравнение данных ЯМР  $^{19}\text{F}$  (спектрометр AV-300, частота 282,404 МГц) и импедансной спектроскопии для этих образцов с данными для  $\text{PbSnF}_4$  в зависимости от температуры, природы и концентрации щелочного металла.

### ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ. ДАННЫЕ ЯМР

а)  **$\text{PbSnF}_4$ .** При 150 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  модельного соединения  $\text{PbSnF}_4$  (I) (рис. 1) состоит из асимметричной линии (второй момент  $S_2(\text{F}) \approx 21 \text{ Гс}^2$ , ширина спектра  $\Delta H \approx 42,4 \text{ кГц}$  и химический сдвиг  $\text{ХС} = 151 \text{ м.д.}$ ) и судя по отсутствию плато на зависимости  $S_2(\text{F})$  в области 200—150 К и данным [8] жесткая решетка фторидной подсистемы наблюдается при температурах ниже 145 К. С повышением температуры до 180 К происходит трансформация спектра (см. рис. 1), связанная с появлением "узкой" компоненты ( $\text{ХС} = 131 \text{ м.д.}$ ) что свидетельствует о развитии локальной подвижности во фторидной подрешетке соединения I. Интенсивность этой компоненты быстро растет с повышением температуры и одновременно происходит резкое сужение спектра в относительно небольшом температурном интервале (180—200 К). В области температур 210—240 К двухкомпонентный спектр трансформируется в узкую практически симметричную лоренцевую линию ( $\sim 85\%$ ) с  $\Delta H \approx 3 \text{ кГц}$  и  $\text{ХС} = 126 \text{ м.д.}$  Ширина узкой компоненты ( $\approx 3 \text{ кГц}$ ) практически остается неизменной в области температур 240—300 К. При повышении температуры до 420 К новое сужение линии (до  $\approx 2 \text{ кГц}$ ,  $S_2(\text{F}) < 0,1 \text{ Гс}^2$ ) связано с фазовым переходом исходной моноклинной фазы  $\text{PbSnF}_4$  в тетрагональную [8, 10]. Параметры спектра ЯМР в области температур 300—420 К свидетельствуют о главенствующей роли диффузии во фторидной подрешетке тетрагонального  $\text{PbSnF}_4$ .

б)  **$\text{PbSnF}_4$ , допированный фторидом щелочного металла MF.** Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и характер ионной подвижности в соединении  $\text{PbSnF}_4$ , допированном фторидом щелочного металла, определяются природой щелочного катиона и его концентрацией. Варьирование температуры в диапазоне 150—420 К в целом не влияет на характер трансформации спектров ЯМР: широкая асимметричная линия ( $\Delta H \sim 40\text{—}45 \text{ кГц}$  ниже 160 К)  $\rightarrow$  двухкомпонентный спектр (170—270 К)  $\rightarrow$  узкая симметричная линия ( $\Delta H \sim 3\text{—}1,8 \text{ кГц}$  в области 300—420 К). Трансформация спектров ЯМР в диапазоне 150—420 К связана с изменением вида ионной подвижности во фторидной подрешетке при вариациях температуры: жесткая решетка  $\rightarrow$  локальные движения  $\rightarrow$  трансляционная диффузия ионов фтора.

Допирование  $\text{PbSnF}_4$  фторидом лития оказывает положительное влияние на характер подвижности во фторидной подрешетке. Добавка LiF (5 %) приводит к понижению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке, о чем свидетельствуют меньшая ширина спектра ЯМР (19,9 против 26,5 кГц у  $\text{PbSnF}_4$  при 180 К) и увеличение доли вы-

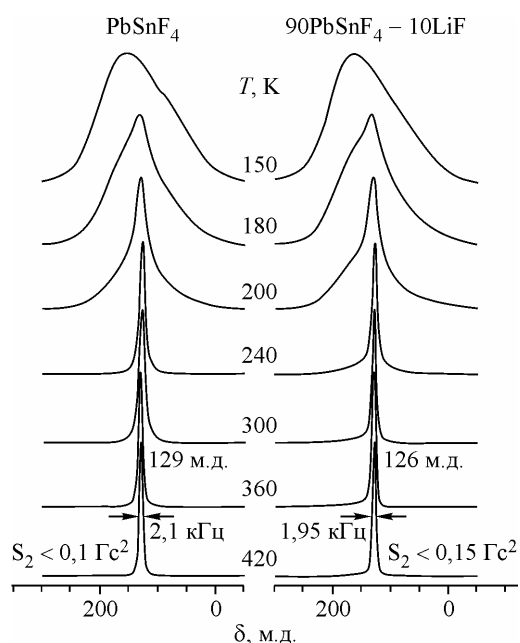


Рис. 1. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{PbSnF}_4$  и кристаллического образца  $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{LiF}$  при изменении температуры

сокоподвижных ионов фтора при 180 К в образце  $95\text{PbSnF}_4\text{—}5\text{LiF}$  (II) по сравнению с  $\text{PbSnF}_4$ . Двухкомпонентный характер спектра ЯМР сохраняется до 250—270 К в зависимости от концентрации добавки LiF. При комнатной температуре спектр ЯМР образцов  $\text{PbSnF}_4$  с 5, 10 и 15 % добавкой LiF (по данным РФА решетка образцов отвечает  $\alpha\text{-PbSnF}_4$ ) состоит из узкой симметричной линии с  $\Delta H$  менее 2,6 кГц (см. рис. 1) и ХС  $\sim 126\text{—}129$  м.д. С повышением температуры до 420 К спектр сужается до 2,3 кГц для образца II и менее 2 кГц для образцов состава  $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{LiF}$  (III) и  $85\text{PbSnF}_4\text{—}15\text{LiF}$  (IV). Учитывая величину  $\Delta H$  и  $S_2(\text{F})$  для образцов II—IV в области 360—420 К ( $0,25\text{—}0,1 \text{ Гс}^2$ ), можно констатировать, что основным видом ионных движений является диффузия ионов фтора. По данным ЯМР  $^7\text{Li}$  возможность появления диффузии ионов лития зависит от концентрации фторида лития в образце.

Спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  образца  $95\text{PbSnF}_4\text{—}5\text{LiF}$  во всем исследованном интервале температур (300—420 К) состоит из одиночной практически симметричной линии с шириной  $\approx 23,5$  кГц, что свидетельствует об отсутствии локальных движений (диффузии) в литиевой подрешетке. Иная ситуация наблюдается в спектрах ЯМР  $^7\text{Li}$  образца  $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{LiF}$ . В области температур 220—300 К спектр ЯМР образца III представлен одиночной линией, параметры которой ( $\Delta H \approx 23$  кГц и  $S_2(\text{F}) \approx 45 \text{ Гс}^2$ ) свидетельствуют о жесткости позиций ионов лития в кристаллической решетке. Появление "узкой" компоненты ( $\Delta H \approx 3$  кГц) зафиксировано выше 300 К, и дальнейшее повышение температуры приводит к росту интенсивности и сужению этой линии. При 420 К спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  образца III состоит из узкой и широкой компонент ( $\Delta H \approx 1,5$  и 22,5 кГц соответственно). Данные ЯМР  $^7\text{Li}$  свидетельствуют о переходе части ионов лития (при 420 К до 10 % от общего числа ионов Li в образце) к диффузии. Что касается образца  $85\text{PbSnF}_4\text{—}15\text{LiF}$ , то в области 300—350 К спектр ЯМР  $^7\text{Li}$  представлен одиночной симметричной линией, ширина которой ( $\approx 24$  кГц) остается постоянной в интервале температур 300—420 К. "Узкая" компонента в спектре ( $\Delta H \approx 4$  кГц) появляется выше 360 К, однако ее интенсивность с повышением температуры растет незначительно и при 420 К составляет  $\approx 2$  % от общей площади спектра ЯМР  $^7\text{Li}$ .

В системе  $\text{PbSnF}_4\text{—NaF}$  (по данным РФА решетка образцов отвечает  $\beta\text{-PbSnF}_4$ ) более низкая энергия активации перехода ионных группировок от жесткой решетки к локальным движениям характерна для образца  $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{NaF}$  (V). В спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  последнего наблюдается более сильное сужение резонансной линии в исследованной области температур (150  $\rightarrow$   $\rightarrow$  180  $\rightarrow$  300  $\rightarrow$  420 К), чем в спектрах образца  $85\text{PbSnF}_4\text{—}15\text{NaF}$  (VI): 41  $\rightarrow$  25,6  $\rightarrow$  2,3  $\rightarrow$   $\rightarrow$  1,8 кГц и 41  $\rightarrow$  28  $\rightarrow$  2,6  $\rightarrow$  1,95 кГц соответственно. Значения второго момента ( $< 0,1 \text{ Гс}^2$ ) и ширины спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов V и VI выше 400 К свидетельствуют о диффузионном характере движений ионов фтора в этих образцах. Аналогичные изменения в параметрах спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  наблюдаются для образцов  $95\text{PbSnF}_4\text{—}5\text{KF}$  (VII) и  $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{KF}$  (VIII) (решетки этих образцов соответствуют решеткам  $\alpha$ - и  $\beta\text{-PbSnF}_4$  соответственно — данные РФА). При одинаковых температурах более низкие значения  $\Delta H$  характерны для образца с меньшей концентрацией KF. В частности, ширина линий в спектрах ЯМР образцов VII и VIII при 420 К равны 1,5 и 1,8 кГц соответственно. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что трансляционная диффузия ионов фтора является доминирующим процессом во фторидной подрешетке  $\text{PbSnF}_4$ , допированном фторидом калия, в области температур 350—420 К.

#### ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ. ДАННЫЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ионная проводимость исследована методом электрохимической импедансной спектроскопии на поликристаллических образцах, спрессованных в таблетки диаметром 13 мм, по методике, описанной ранее в работе [15]. Основные характеристики ионной проводимости образцов представлены на рис. 2 и в таблице. Энергию активации ионного переноса ( $E_a$ ) рассчитывали по формуле  $\sigma T = A \exp(-\Delta E_a/kT)$ , где  $A$  — предэкспоненциальный множитель. Для всех образцов на аррениусовской зависимости (см. рис. 2) может быть выделено несколько линейных участков, что обусловлено протеканием в исходной тетрагональной модификации  $\beta\text{-PbSnF}_4$  размы-

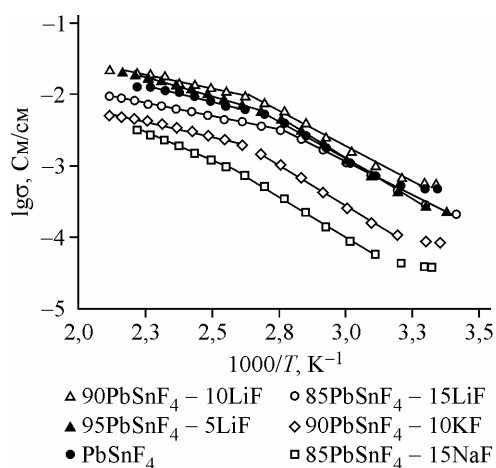


Рис. 2. Температурные зависимости ионной проводимости соединения  $\text{PbSnF}_4$ , допированного фторидом щелочного металла

того фазового перехода [ 7 ], температурная протяженность которого зависит от степени допирования фторидами металлов(I). Удельная проводимость  $\sigma$  образцов в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) довольно высока уже при комнатной температуре и для некоторых из них соизмерима с проводимостью исходного  $\text{PbSnF}_4$ . В частности, допирование  $\text{PbSnF}_4$  фторидом лития (5—10 мол.%) приводит к увеличению проводимости в высокотемпературной области (выше 370 К), а для образца с 10 мол.% — практически во всем исследуемом температурном диапазоне (см. таблицу). Учитывая данные ЯМР  $^7\text{Li}$ , можно предположить, что более высокая электропроводность образца  $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{LiF}$  по сравнению с  $\text{PbSnF}_4$  обусловлена увеличением концентрации ионов  $\text{Li}^+$ , осуществляющих перенос заряда. Причем 10 % концентрация ионов лития в образцах в системе  $\text{PbSnF}_4\text{—LiF}$  является оптимальной для достижения максимальных значений проводимости. Снижение проводимости в образце  $85\text{PbSnF}_4\text{—}15\text{LiF}$  может быть объяснено концентрационно-диффузионными ограничениями подвижности носителей заряда. Замена фторида лития на фториды натрия и калия при равных концентрациях фторидов металлов первой группы также снижает проводимость. Вероятнее всего, такой эффект обусловлен меньшим размером ионов лития по сравнению с ионами натрия и калия при более высокой его поляризующей способности, что, по совокупности, сказывается на подвижности ионов, участвующих в переносе заряда. В целом, величина  $\sigma$  при температуре 450 К для

Характеристики ионной проводимости некоторых кристаллических образцов (мол.%) в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ )

Образец	$\Delta T$ , К	$E_a$ , эВ	$\lg(A)$ , (Cm/cm)·К	$\sigma$ , Cm/cm
I $\text{PbSnF}_4$	312—371	$0,40 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,2$	$1,5 \times 10^{-3}$ (300 К)
	382—441	$0,18 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,1$	$1,7 \times 10^{-2}$ (373 К)
	442—450			$4,0 \times 10^{-2}$ (450 К)
II $95\text{PbSnF}_4\text{—}5\text{LiF}$	303—363	$0,45 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,2$	$8,0 \times 10^{-4}$ (300 К)
	392—462	$0,21 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$	$1,8 \times 10^{-2}$ (373 К)
	462—300			$5,9 \times 10^{-2}$ (450 К)
III $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{LiF}$	303—382	$0,39 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,2$	$1,3 \times 10^{-3}$ (300 К)
	392—462	$0,15 \pm 0,01$	$0,8 \pm 0,2$	$1,7 \times 10^{-2}$ (373 К)
	451—355	$0,08 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,06$	$6,5 \times 10^{-2}$ (450 К)
IV $85\text{PbSnF}_4\text{—}15\text{LiF}$	293—363	$0,39 \pm 0,01$	$6,25 \pm 0,18$	$1,7 \times 10^{-3}$ (300 К)
	363—473	$0,15 \pm 0,01$	$1,3 \pm 0,1$	$1,15 \times 10^{-2}$ (373 К)
VI $5\text{PbSnF}_4\text{—}15\text{NaF}$	322—392	$0,45 \pm 0,01$	$7,3 \pm 0,2$	$2,5 \times 10^{-2}$ (450 К)
	392—451	$0,31 \pm 0,01$	$3,75 \pm 0,13$	$1,1 \times 10^{-4}$ (300 К)
				$1,7 \times 10^{-3}$ (373 К)
VIII $90\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{KF}$	313—373	$0,45 \pm 0,01$	$7,45 \pm 0,15$	$1,0 \times 10^{-2}$ (450 К)
	383—473	$0,17 \pm 0,01$	$1,75 \pm 0,13$	$2,7 \times 10^{-4}$ (300 К)
				$4,6 \times 10^{-3}$ (373 К)
				$1,4 \times 10^{-2}$ (450 К)

исследованных образцов (за исключением кристаллических образцов 95PbSnF<sub>4</sub>—5LiF и 90PbSnF<sub>4</sub>—10LiF) несколько ниже, чем для чистого PbSnF<sub>4</sub> (см. таблицу), хотя порядок этой величины для всех образцов, включая **I**, одинаковый ( $\sim 10^{-2}$  См/см). Такие высокие значения проводимости позволяют рассматривать исследованные кристаллические образцы в качестве возможной основы при создании функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-229).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И.* // Электрохимия. – 2009. – **45**. – С. 668 – 678.
2. *Сорокин Н.И.* // Неорган. материалы. – 2004. – **40**. – С. 1128 – 1136.
3. *Vilminot S., Perez G., Granier W., Got L.* // Solid State Ion. – 1981. – **2**. – P. 87 – 90.
4. *Hagenmuller P., Reau J-M., Lucat C. et al.* // Solid State Ion. – 1981. – **3-4**. – P. 341 – 345.
5. *Denes G., Milova G., Madamba M.C., Perfiliev M.* // Solid State Ion. – 1996. – **86-88**. – P. 77 – 82.
6. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайттер М.* // Физ. тв. тела. – 2002. – **44**. – С. 1506 – 1512.
7. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др.* // Неорган. материалы. – 2001. – **37**. – С. 1378 – 1382.
8. *Ahmad M.M., Yamada K., Okuda T.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**. – P. 7233 – 7244.
9. *Berastegui P., Hull S.* // Solid State Ion. – 2002. – **154 – 155**. – P. 605 – 608.
10. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи химии. – 2004. – **73**. – С. 404 – 434.
11. *Ahmad M.M., Yamada K., Okuda T.* // Solid State Ion. – 2004. – **167**. – P. 285 – 292.
12. *Murray E., Brougham D.F., Stankovic J., Abrahams I.* // J. Phys. Chem. – 2008. – **112**. – P. 5672 – 5678.
13. *Кавун В.Я.* // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 61 – 65.
14. *Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y.* // Solid State Ion. – 1992. – **51**. – P. 53 – 59.
15. *Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Синебрюхов С.Л. и др.* // Электрохимия. – 2007. – **43**. – С. 643 – 656.