

УДК 54.165:546.161:543.429.23

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ В СИСТЕМЕ $\text{BiF}_3\text{—KF—ZrF}_4$** **В.Я. Кавун, Е.Б. Меркулов, М.М. Полянцев, Р.М. Ярошенко, В.К. Гончарук***Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия*

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

Статья поступила 14 июля 2014 г.

Методами ДСК, РФА и ЯМР ^{19}F исследованы фазовые переходы и ионная подвижность в твердых растворах (ТР) с флюоритовой структурой $(100-x)\text{KBiF}_4\text{—}x\text{ZrF}_4$, где $x = 2,5\text{—}10$ мол.%. Установлено наличие фазовых переходов в твердых растворах, содержащих 10 % ZrF_4 . Определены виды ионных движений во фторидной подрешетке ТР и интервалы температур, в которых они реализуются (150—570 К). Установлено наличие высокой ионной проводимости в этих твердых растворах ($\sim 10^{-3}\text{—}10^{-2}$ См/см в области температур 475—550 К), что не исключает возможности их использования для получения материалов с высокими ионпроводящими свойствами.

DOI: 10.15372/JSC20150406

Ключевые слова: твердые растворы с флюоритовой структурой, ионная подвижность, фазовые переходы, спектры ЯМР ^{19}F , спектры ДСК, рентгенофазовый анализ.

Интерес к неорганическим фторидам с высокими электрофизическими свойствами обусловлен возможностью получения на их основе новых функциональных материалов, находящихся применение в различных электрохимических устройствах, конденсаторах, батареях и др. [1—5]. В качестве твердых электролитов могут быть использованы фторсодержащие твердые растворы с флюоритовой структурой, которые характеризуются высокой фтор-ионной проводимостью [6—10]. Особое внимание привлекают твердые электролиты на основе BiF_3 , поскольку выше 400—490 К они обладают высокой ионной проводимостью $\sim 10^{-2}$ См/см. Интенсивное исследование систем, содержащих BiF_3 , начатое в конце 70-х годов прошлого столетия [11—13], продолжается и в последние годы [14—17]. При этом во многих исследованиях с успехом используется спектроскопия ЯМР [16—21].

С целью поиска твердых растворов с высокой ионной подвижностью и проводимостью в системе $\text{BiF}_3\text{—KF—ZrF}_4$ был синтезирован и исследован методами РФА, ДСК и ЯМР ряд твердых растворов с флюоритовой структурой состава $y\text{BiF}_3\text{—}y\text{KF—}x\text{ZrF}_4$, где $x = 2,5\text{—}10$ мол.%. Ранее в этой системе в области составов с высоким содержанием ZrF_4 нами была изучена ионная подвижность и электрофизические свойства стекол, проводимость которых при температурах выше 490 К достигает значений $\sim 10^{-4}$ См/см [22].

Согласно данным РФА, при 2,5 % содержании ZrF_4 в образце образуется твердый раствор с параметрами ячейки, близкими к параметрам для твердого раствора $40\text{KF—}60\text{BiF}_3$ [23]. С увеличением концентрации ZrF_4 до 5 мол.% параметры ячейки твердого раствора и соединения $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ довольно близки [23]. В образце, содержащем 10 мол.% ZrF_4 , кроме фазы близкой по параметрам к соединению $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, появляется фаза (менее 3 %), которую однозначно иден-

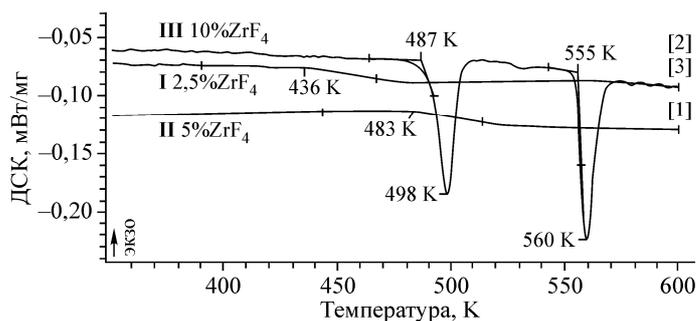


Рис. 1. ДСК кривые нагревания для твердых растворов $48,75\text{BiF}_3\text{—}48,75\text{KF—}2,5\text{ZrF}_4$ (I), $47,5\text{BiF}_3\text{—}47,5\text{KF—}5\text{ZrF}_4$ (II) и $45\text{BiF}_3\text{—}45\text{KF—}10\text{ZrF}_4$ (III)

тифицировать по данным РФА затруднительно. По данным ДСК (рис. 1) при нагревании этого образца наблюдается два фазовых перехода: первый — выше 487 К обладает сильным гистерезисом (обратный переход происходит через сутки после охлаждения образца) и второй (обратимый) выше 555 К. По температурам эти два эндоэффекта близки к эндоэффектам, характерным для соединения K_2ZrF_6 .

Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов состава $48,75\text{BiF}_3\text{—}48,75\text{KF—}2,5\text{ZrF}_4$ (I), $47,5\text{BiF}_3\text{—}47,5\text{KF—}5\text{ZrF}_4$ (II) и $45\text{BiF}_3\text{—}45\text{KF—}10\text{ZrF}_4$ (III), характеризующихся разнообразным термическим поведением в интервале температур 300—673 К, представлены на рис. 2 и 3. В связи с отсутствием плато на температурной зависимости второго момента спектров ЯМР образцов I—III в области 200—150 К следует предположить, что жесткая решетка для фторидной подсистемы в этих ТР реализуется ниже 150 К. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР в области температур 150—300 К (см. рис. 2, 3) обусловлена появлением локальной подвижности во фторидной подрешетке рассматриваемых твердых растворов. Начальная температура этого процесса определяется концентрацией тетрафторида циркония в образце. Если для образцов с $x = 2,5$ и 5 мол.% спектр ЯМР начинает трансформироваться выше 190 К, то для твердого раствора III выше 220 К. В спектрах ЯМР твердых растворов I и II появление относительно узкой компоненты с химическими сдвигами (ХС) 109 и 112 м.д. наблюдается при температуре 220 К. При этом большую площадь занимает узкая линия в спектре ЯМР образца I. При 250 К на долю основных узких компонент в спектрах ЯМР образцов I и II приходится более 55 % общей площади спектра, тогда как площадь узкой линии в спектре твердого раствора III не превышает 4 % (данные компьютерного моделирования спектров ЯМР). Локальными движениями во фторидной подрешетке могут быть реориентации висмутсодержащих группировок, поскольку наблюдаемые величины ХС близки к значению 112 м.д., характерному для ромбической фазы BiF_3 . С другой стороны, учитывая, что для флюоритовых твердых растворов с избытком фторанионов в бинарных системах $\text{BiF}_3\text{—MF}_n$ характерно наличие разных фторидных подрешеток, то не исключено, что регистрация в спектрах ЯМР узкой компоненты (наряду с реориентациями висмутсодержащих группировок) вызвана появлением обмена между ионами фтора, принадлежащих разным фторидным подсистемам (ионы фтора в нормальных (кубических) и интерстициальных позициях). Такое заключение было сделано, например, при исследовании твердых растворов с флюоритовой структурой $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [20], $\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [18] и др. [23, 24]. С повышением температуры до 450 К интенсивность обменных процессов растет, что приводит к сужению спектров ЯМР твердых растворов с $x = 2,5, 5$ и 10 мол.% до 1,2 кГц и уменьшению второго момента до значений меньше $0,05 \text{ Гс}^2$. При этом ХС основных резонансных линий (104—111 м.д., см. рис. 2, 3) близки к значениям ХС, характерных для спектров ЯМР твердых растворов в системе $\text{BiF}_3\text{—KF}$ (105—111 м.д.) [16]. Регистрируемые значения параметров спектров ЯМР (форма линии, ее ширина и второй момент) с учетом данных [16] свидетельствуют о главенствующей роли трансляционной диффузии в твердых растворах с $x = 2,5, 5$ и 10 мол.% ZrF_4 в области температур 350—400 К.

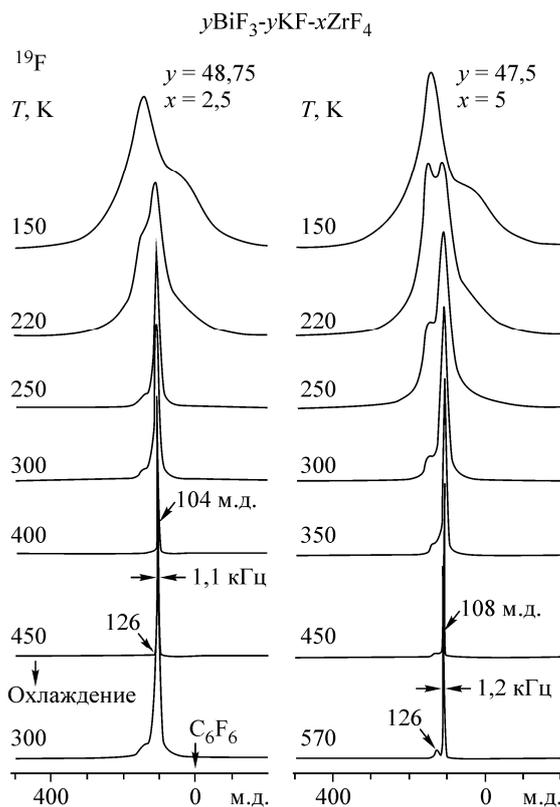


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов **I**, **II** при вариациях температуры ($\nu_0 = 282,404$ МГц, ХС относительно C_6F_6)

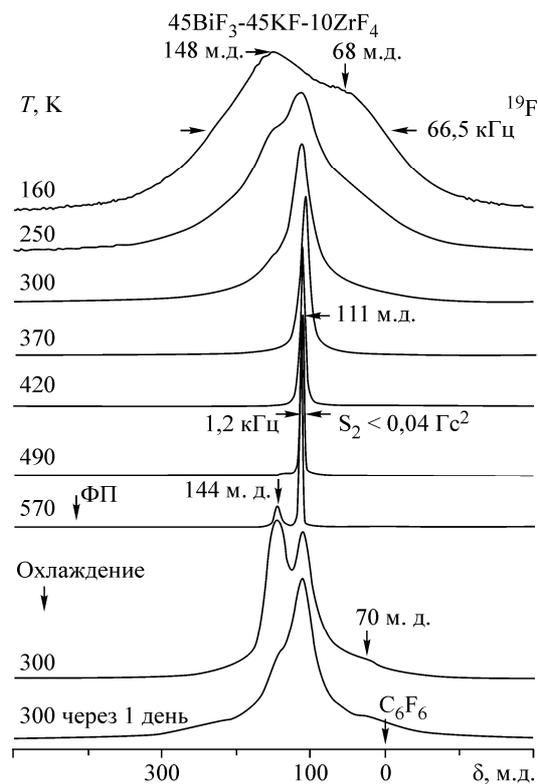


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора **III** при разных температурах ($\nu_0 = 282,404$ МГц)

Спектры ЯМР ^{19}F всех рассматриваемых твердых растворов выше 500 К, кроме основной компоненты с ХС 108—116 м.д., содержат вторую компоненту с разной шириной и интенсивностью с ХС 126 м.д. для ТР **I** и **II** и 144 м.д. для ТР **III** (см. рис. 2, 3).

Для образцов **I** и **II** интенсивность этой компоненты не превышает 4 и 7 % соответственно, от общей площади спектра ЯМР ^{19}F при 450 К, а ее ширина уменьшается до ~ 5 и 2,5 кГц. Поскольку согласно данным РФА образцы **I** и **II** представляют собой однофазные твердые растворы, то наличие этого сигнала в спектрах ЯМР может указывать на наличие примеси в образце, в качестве которой возможно выступает $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ (ХС = 120 м.д., $T = 400$ К). При охлаждении образцов (450 (570) \rightarrow 300 К) спектр ЯМР практически совпадает со спектром ненагретых твердых растворов **I** и **II** при 300 К.

В спектрах ЯМР ^{19}F твердого раствора с $x = 10$ мол.% вторая компонента с ХС ≈ 144 м.д. в отличие от спектров ЯМР твердых растворов **I** и **II** появляется только выше 490 К (после первого ФП) и после второго ФП (см. рис. 1) ее площадь составляет ≈ 20 % от общей площади спектра при 570 К (ширина линий соответственно равна 1,2 и 2,8 кГц) — рис. 3. Новую компоненту, по-видимому, следует отнести к метастабильной модификации, которая сохраняется при охлаждении образца от 570 до 300 К. При этом сам спектр моделируется тремя компонентами, одна из которых с ХС 146 м.д., вероятно, принадлежит метастабильной модификации, а две других с ХС 110 и 71 м.д. — исходной фазе (см. рис. 3). Следует отметить, что сравнительно большая интенсивность компоненты с ХС 146 м.д. в спектре ЯМР охлажденного образца, вероятнее всего, связана с ее наложением на третью компоненту от исходной фазы (ХС 143 м.д. — см. рис. 3). Через двое суток спектр ЯМР образца **III** приобретает форму исходного (до нагрева) спектра твердого раствора (300 К), что находится в хорошем согласии с данными ДСК.

Учитывая данные ЯМР ^{19}F для твердых растворов в системе $\text{BiF}_3\text{—KF—ZrF}_4$ и результаты измерений ионной проводимости в твердых растворах в системах $\text{BiF}_3\text{—KF}$ и $\text{BiF}_3\text{—KF—MF}_n$

[6, 7, 16, 23, 24], можно ожидать, что электропроводность исследованных твердых растворов должна быть не хуже 10^{-4} — 10^{-2} См/см выше 500 К. Предварительные данные по измерению ионной проводимости показывают, что величина удельной проводимости σ зависит от содержания ZrF_4 в образце. Так, в образце $45BiF_3$ — $45KF$ — $10ZrF_4$ она равна $\sim 3 \times 10^{-3}$ См/см при 550 К, тогда как в образце $48,75BiF_3$ — $48,75KF$ — $2,5ZrF_4$ — $1,6 \times 10^{-2}$ См/см уже при 475 К. При этом наблюдается определенная зависимость величины σ от состава образца при одинаковом содержании в нем ZrF_4 : чем больше в составе образца фторида калия, тем выше проводимость. Таким образом, не исключена возможность использования твердых растворов в этих системах для получения функциональных материалов с высокими электрофизическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. – 2011. – **21**. – P. 17059 – 17062.
2. Amatucci G.G., Pereira N. // J. Fluor. Chem. – 2007. – **128**. – P. 243 – 262.
3. Patro L.N., Hariharan K. // Solid State Ion. – 2013. – **239**. – P. 41 – 49.
4. Ishii T. // Solid State Ion. – 2009. – **180**. – P. 441 – 445.
5. Bouazza S., Saberi A., Willert-Porada M. // Mater. Lett. – 2011. – **65**. – P. 1334 – 1336.
6. Réau J.M., Hagenmuller P. // Rev. Inorg. Chem. – 1999. – **19**. – P. 45 – 77.
7. Verastegui P., Hull S. // Solid State Ion. – 2002. – **154-155**. – P. 605 – 608.
8. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. – 2004. – **73**. – С. 404 – 434.
9. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. // Электрохимия. – 2009. – **45**. – С. 668 – 678.
10. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010.
11. Lucat C., Rhandour A., Réau J.M. et al. // J. Solid State Chem. – 1979. – **29**. – P. 373 – 377.
12. Réau J.M., Portier J., Levasseur A. et al. // Mat. Res. Bull. – 1978. – **13**. – P. 1415 – 1423.
13. Réau J.M., Granec J., Lucat C. et al. // J. Fluor. Chem. – 1982. – **19**. – P. 363 – 368.
14. Prituzhalov V.A., Abakumov A.M., Ardashnikova E.I. et al. // Mater. Res. Bull. – 2007. – **42**. – P. 861 – 869.
15. Réau J.M., Wahbi M., Sénégas J., Hagenmuller P. // J. Fluor. Chem. – 2009. – **54**. – P. 169.
16. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Ulihin A.S. et al. // Solid State Ion. – 2012. – **225**. – P. 645 – 648.
17. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Телин И.А. и др. // Неорганические материалы. – 2013. – **49**. – С. 1247 – 1251.
18. Suh K., Senegas J., Reau J.M., Hagenmuller P. // J. Solid State Chem. – 1991. – **93**. – P. 469 – 484.
19. El Omari M., Réau J.M., Sénégas J. et al. // J. Fluor. Chem. – 2002. – **113**. – P. 37 – 45.
20. El Omari Malika, Hafidi E., El Omari Mohamed. et al. // Mater. Lett. – 2002. – **53**. – P. 138 – 144.
21. Soo S.K., Senegas J., Réau J.M. et al. // J. Solid State Chem. – 1993. – **104**. – P. 215 – 225.
22. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синебрюхов С.Л. и др. // Неорганические материалы. – 2009. – **45**. – С. 358 – 365.
23. Soubeyroux J.L., Réau J.M., Matar S. et al. // Solid State Ion. – 1982. – **6**. – P. 103 – 111.
24. Matar S., Réau J.M., Lucat C. et al. // Mater. Res. Bull. – 1980. – **15**. – P. 1295 – 1301.