

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНТАФТОРДИСТАННАТОВ MSn_2F_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$)

А.Б. Подгорбунский*, Т.И. Усольцева, А.Б. Слободюк, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: pab@ich.dvo.ru

В настоящее время для развития высокотехнологичных областей науки, связанных с разработкой электрохимических устройств ключевую роль играют новые функциональные материалы с необходимыми контролируемыми электрофизическими параметрами. Соединения с высокой ионной и низкой электронной проводимостью при комнатных температурах или ниже температуры плавления материала (суперионники) позволяют создавать твердотельные устройства преобразователи энергии и информации, работающие на новых физических принципах. Так, использование фторидов в составе покрытий привело к значительному увеличению стабильности и улучшению морфологии электродных материалов работающих в неводных литиевых и литиево-ионных батареях [1–4]. Благодаря электроотрицательности фтора и высокой свободной энергии образования, фторидные соединения могут играть ключевую роль при разработке инновационных технологий создания батарей (в т.ч. литиевых) с высокой энергоемкостью [1, 4–8].

Синтез суперионных соединений осуществляется различными способами, в том числе механохимически [1, 7, 9–11]. Такой способ весьма удобен для синтеза фторидных соединений, поскольку позволяет свести к минимуму потери фтора во время подготовки, снижает вероятность окисления компонентов (при подборе соответствующих условий), и, что немаловажно, конечный продукт может быть получен в одну стадию. Ряд фторидов с высокой анионной проводимостью, в том числе KSn_2F_5 и $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--LiF}$ ранее был получен различными способами [10–16]. Использование традиционного «сухого» механохимического способа получения CsSn_2F_5 затруднительно, поскольку в процессе синтеза образуются соединения четырехвалентного олова. Механохимический синтез во влажной среде с использованием изопропилового спирта позволяет существенно снизить скорость измельчения исходных реагентов, избежать образования примесей и уменьшить конечный размер получаемых порошков фторидов. Полученные соединения в виде дисперсии в горючей среде могут быть использованы для напыления на подложку методом аэрозольного напыления (пиролиз диспергированных ультразвуком растворов).

Представленные в данной работе результаты показывают, что механохимический синтез во влажной среде позволяет получать ионопроводящие фторидные наноразмерные материалы в системе MF--SnF_2 ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$). Идентифицированные методом рентгенофазового анализа суперионные соединения пентафтодистаннатов калия и цезия были исследованы для оценки транспортных характеристик методами ядерного

магнитного резонанса ^{19}F и импедансной спектроскопии. Проведено сравнение с полученными ранее данными для «сухого» механохимического синтеза.

Образцы KSn_2F_5 и CsSn_2F_5 были синтезированы посредством высокоэнергичного помола соответствующих навесок исходных реагентов (KF , CsF_2 , SnF_2) в размольной чаше из диоксида циркония в среде изопропилового спирта. Для измельчения использовались шары диаметром 3 мм из ZrO_2 общим весом 60 г. Механическое измельчение смеси осуществлялось в планетарной мельнице (Pulverisette 7 premium line) при скорости вращения чаш 400 об/мин в течение 3 часов. Фазовый состав исходных соединений и полученных материалов был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия), CuK_α -излучение. Морфология поверхности и размер частиц были изучены с помощью сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S5500 (Япония). Исследование проводящих свойств, фазовых переходов, расчет энергий активации переноса заряда осуществлялось методом комплексного импеданса на установке с анализатором частотного отклика Solartron Analytical 1260 (Англия) [10]. Спектры ЯМР были получены на спектрометре ЯМР Bruker Avance AV-300.

Из анализа экспериментальных результатов, полученных методом РФА, следует, что в составе образца присутствуют кристаллические структуры KSn_2F_5 (гексагональная) и CsSn_2F_5 (орторомбическая) для систем KF-SnF_2 и $\text{CsF}_2\text{-SnF}_2$, соответственно. Для пентафтодистанната цезия характерным является наличие примесной фазы при синтезе образцов посредством сухого механохимического синтеза (рисунок 1а) при указанных условиях.

При получении образца с фторидом цезия в среде изопропанола, согласно данным РФА примесные фазы отсутствуют. В случае пентафтодистанната калия при «сухом» синтезе посторонние фазы не идентифицируются. Тем не менее, дифрактограмма характеризуется наличием небольшого гало в области углов $5\text{-}10^\circ$ (рисунок 1б).

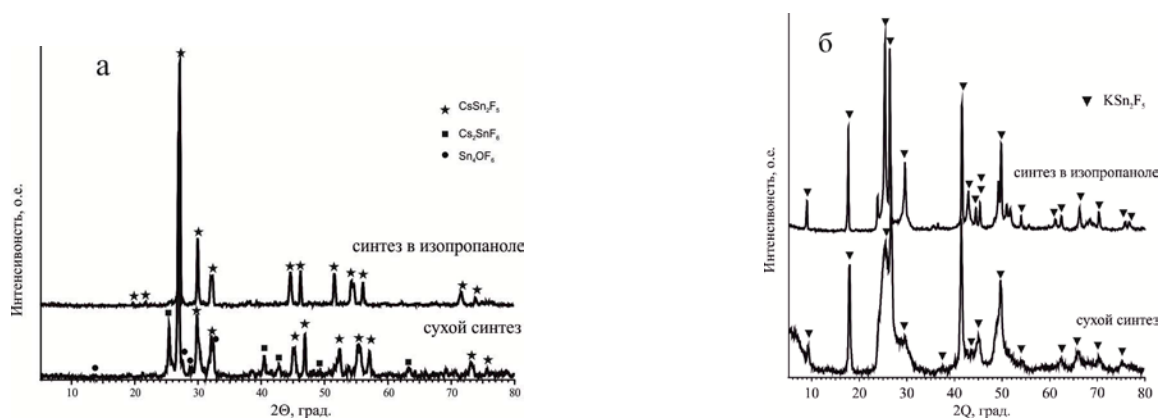


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов CsSn_2F_5 (а) и KSn_2F_5 (б), приготовленных различными способами.

Данные, полученные методом СЭМ, указывают на то, что размеры кристаллитов синтезируемых соединений достигают 100-200 нм. Увеличение

доли частиц с размером не более 500 нм может быть легко достигнуто с помощью диспергирования.

Температурные зависимости проводимости исследованных пентафтордистаннатов, полученные из анализа импедансных спектров, приведены на рисунке 2. Удельная проводимость образца KSn_2F_5 соответствует полученным ранее данным [7, 11, 13]: 10^{-6} См/см при 300 К, как и значения энергии активации, рассчитанные из прямолинейных участков аррениусовских зависимостей $\lg \sigma T - 10^3/T$.

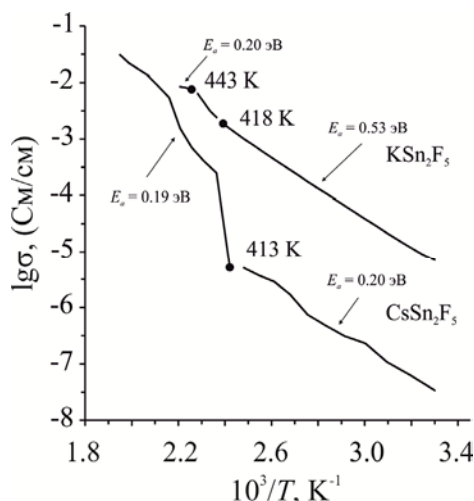


Рисунок 2. Аррениусовские зависимости проводимости образцов KSn_2F_5 (298-453 К) и CsSn_2F_5 (303-513 К).

Для фазы CsSn_2F_5 удельная проводимость при комнатной температуре оказалась очень низка: 10^{-8} См/см (таблица). По данным импедансной спектроскопии, можно предположить, что фазовый переход для образца CsSn_2F_5 наблюдается при 413 К. Для образца KSn_2F_5 переход в суперионное состояние наблюдается при 443 К. Начало фазового перехода сопровождается изменениями значений энергий активации переноса заряда в обоих случаях.

Таблица. Электрофизические характеристики образцов.

Образец	σ_{ion} , См/см	T , К	E_a , эВ (при ΔT , К)
KSn_2F_5	7.0×10^{-6}	303	0.53 ± 0.01 (303–418)
	2.8×10^{-4}	373	1.01 ± 0.02 (423–438)
	8.5×10^{-3}	453	0.20 ± 0.01 (443–453)
CsSn_2F_5	3.4×10^{-8}	303	0.19 ± 0.01 (303–403) 0.19 ± 0.03 (423–513)
	1.7×10^{-6}	373	
	1.6×10^{-3}	453	
	3.1×10^{-2}	513	

Поскольку структурные данные для низкотемпературной модификации CsSn_2F_5 отсутствуют, нами было проведено исследование соединения методом ЯМР. Данные ЯМР ^{19}F (рисунок 3) указывают на наличие необратимого фазового перехода при температуре 420-450 К, что существенно отличается от

результатов [16] (510 K). Сравнение спектров MAS ЯМР ^{19}F KSn_2F_5 и CsSn_2F_5 позволяет утверждать, что при сохранении двух типов ионов фтора («координированного» и «внешнесферного»), их структуры имеют значительные отличия.

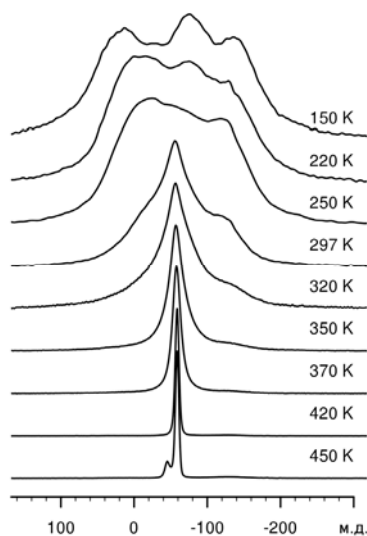


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^{19}F CsSn_2F_5 при различных температурах.

Полученные нами результаты могут указывать на отсутствие структурной разупорядоченности в $\beta\text{-CsSn}_2\text{F}_5$, что объясняет низкие значения ионной проводимости. Хотя локальные движения ионов фтора в CsSn_2F_5 развиваются при более низких температурах, переход ионов к трансляционным движениям смещен в высокотемпературную область.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 14-33-00009).

Список литературы

1. *Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела: В 2т., Т2. Изд-во С. Петерб. ун-та, 2010.
2. *Гуревич Ю.Я.* Твердые электролиты. М. Наука, 1986.
3. *Zapata J., Toro M., Lopez D.* // J. Mater. Proc. Tech. 2016. V. 229. P. 121–127.
4. *M.A. Reddy, M. Fichtner* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059–17062.
5. *Amatucci G.G. et al.* // J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. P. 243–262.
6. *Tovar L.L.G., Connor P.A., Belliard F., Torres-Martinez L.M., Irvine J.T.S.* // J. of Power Sources. 2001. V. 97-98. P. 258-261.
7. *Сорокин Н.И.* // Неорг. матер. 2004. Т. 40. № 9. С. 1128–1136.
8. *Потанин А.А.* // Рос. хим. ж. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58–63.
9. *Agrawal R.C., Gupta R.K.* // J. Mater. Sci. Lett. 1999. V. 34. P. 1131-1162.
10. *Podgorbunsky A.B., Usoltseva T.I., Merkulov E.B., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L.* // Solid State Phenomena. 2016. V. 245. P. 166-171.
11. *Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V.* // Solid State Phenomena. 2014. V. 213. P. 200.
12. *Patro L.N., Hariharan K.* Solid State Ionics. 2013. V. 239. P. 41–49.

13. *Ahmad M.M., Hefni M.A., Moharram A.H., Shurit G.M., Yamada K., Okuda T.* // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 5341-5352.
14. *Patro L.N., Hariharan K.* // J. Materials Science and Engineering B. 2009. V. 162. P. 173-178.
15. *Kavun V.Ya., Ryabov A.I., Telin I.A., Podgorbunskii A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K.* // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. P. 305-309.
16. *Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G.* // Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 154-155.
17. *Yamada K., Ahmad M.M., Ohkia H., Okuda T., Ehrenberg H., Fuess H.* // Solid State Ionics. 2004. V. 167. P. 301-307.
18. *Sorokin N.I., Sobolev B.P.* // Crystallogr. Rep. 2007. V. 52. P. 842-863.