

О.П.Іваненко, Н.М.Компаніченко, Р.М.Пшеничний, А.О.Омельчук**ІОННА ПРОВІДНІСТЬ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ФТОРИДІВ САМАРІЮ**

Мостовим методом на змінному струмі в температурному інтервалі 773—298 К при частоті 70 кГц досліджено провідність таблетованих зразків нестехіометричних сполук самарію. На логарифмічних залежностях провідності від оберненої температури для всіх досліджених сполук зареєстровано дві прямолінійні ділянки, характерні для фарадеївського фазового переходу. Схожий характер температурних залежностей провідності базової структури та надструктури, однаковий порядок провідності та незначна різниця енергій активації на подібних ділянках дає підстави вважати, що провідність даних сполук обумовлена іонним переносом.

ВСТУП. Виконані останнім часом дослідження показали, що унікальні транспортні властивості мають фторпровідні тверді електроліти. Тверді електроліти на основі фторидів рідкісноземельних елементів мають іонну провідність у межах десятих долей $(0.8—2.0) \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ у температурному інтервалі 200—300 °С, при цьому електронна провідність на 3–4 порядки менша за іонну. Це дає підстави вважати, що фторпровідні тверді електроліти з успіхом можуть бути використані в найрізноманітніших електрохімічних пристроях [1–5].

Нині тверді фторпровідні електроліти використовують для розробки та створення хімічних джерел струму [2, 3]. Так, наприклад, тверді електроліти на основі фторидів лантану та барію забезпечують питому ємність джерел струму з лантановим анодом та катодом на основі фториду вісмуту в межах 880—1100 Вт·год/дм³ при ємності 360—460 А·год/дм³. Вони знайшли використання у фторселективних електродах для визначення фтору у газовій атмосфері, водних розчинах чи розплавах, моніторингу довкілля.

На основі твердих фторпровідних електролітів запропоновані сенсори для визначення кисню та сірки в газовому середовищі. Є відомості про використання їх в якості біосенсорів для визначення окремих ферментів та глюкози, металселективних електродів для встановлення концентрації металів у розчинах та розплавах, а також в електрохімічних генераторах високочистого фтору. Слід зауважити, що крім кристалічних фаз провідності по фтору існує велика група склоподібних та склокристалічних речовин, що мають перспективи широкого практичного ви-

користання в сучасній науці та техніці.

Найбільш високу іонну провідність мають системи, що кристалізуються в двох структурних типах — флюориту та тісоніту. Вважають, що провідність та рухливість фторидних аніонів пов'язана з концентрацією дефектів у зазначених структурах та ступенем їх впорядкованості. Іншим шляхом впливу на транспортні властивості фторпровідних фаз є використання нестехіометричних (нижчих ступенів окиснення) фторидів РЗЕ.

До нестехіометричних відносять кристали, в яких відношення числа різнорідних атомів не дорівнює відношенню кристалографічних позицій різного сорту. В структурі такого кристалу одна (або декілька) точок заповнені атомами частково. Це означає, що відношення між катіонами та аніонами фтору нецілочисленне. Специфічною рисою фторидних суперіоніків є їх непростий хімічний склад. Провідність по іону F⁻ безпосередньо зв'язана з порушенням стехіометрії в кристалах, які обумовлені ізоморфними гетеровалентними заміщеннями. Останні можуть реалізуватися як мінімум у двохкомпонентних системах, які утворені фторидами металів, що мають різну валентність. Більшість нестехіометричних фаз фторидних сполук РЗЕ кристалізуються в двох основних структурних типах — флюориту та тісоніту. В першому кристалізується ~50 %, в другому — ~27 % від усіх знайдених нестехіометричних фаз. У цих же фазах спостерігається найбільш сильне порушення стехіометрії [4].

На жаль, закономірності, що відображують залежність транспортних характеристик у фторидних фазах з різними структурами, різним якісним та кількісним складом не лише в бінарних,

але й в багатоконпонентних системах, не виявлені. Інформація щодо впливу зазначених факторів на провідність фторпровідних фаз вкрай обмежена. З огляду на викладене вище дослідження, спрямовані на виявлення фундаментального взаємозв'язку між складом, структурою та транспортними властивостями фторпровідних фаз, є, безумовно, не тільки науковою, але й прикладною проблемою.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Фториди самарію нижчих ступенів окислення SmF_{2+x} синтезували з трифториду кваліфікації х.ч. відновлення його металом. Металічний самарій подрібнювали до розмірів частинок 0.1 мм надфілем у сухому боксі. Потім метал обробляли 0.1 н. HCl , промивали ацетоном і висушували під вакуумом. Суміш металу і трифториду нагрівали під вакуумом до повного видалення повітря і запаювали. Ампулу з сумішшю поміщали в піч шахтного типу і витримували при температурі 973—1223 К протягом 6–16 год. Завдяки випаровуванню самарію та утворенню на поверхні кварцевої ампули металічного „дзеркала” [6] взаємодії між компонентами суміші та SiO_2 не відбувалось.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3М (CuK_α -випромінювання) методом порошку, ідентифікацію фаз проводили за допомогою картотеки ASTM. ІЧ-спектроскопію виконували на спектрофотометрі Specord M-80 в області від 4000 до 200 cm^{-1} на таблетованих зразках з бромідом калію. Спектроскопію дифузного відбиття досліджували на спектрофотометрі Lambda 9 (Perkin-Elmer) у діапазоні 200—2500 нм.

Електропровідність вивчали за допомогою мосту змінного струму Р5083 у діапазоні температур від 773—298 К при частоті 70 кГц в атмосфері аргону. Зразки пресували в таблетки діаметром 10 мм і товщиною 2—2.5 мм при 150—200 атм, на поверхню яких для зменшення перехідного опору та забезпечення надійного контакту з струмопідводами наносили срібло.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням:

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

де l — товщина таблетки; S — площа контакту; R — опір таблетки.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Електроперенос у фторидів стехіометричного складу, які мають флюоритову структуру і не містять домі-

шок та не збуджені електромагнітним випромінюванням, визначається рухом іонних дефектів по механізму Френкеля [7]. Для них власна електронна провідність через високий ступінь іонності та велике значення ширини забороненої зони є дуже низькою. Значної величини провідності (σ) можна досягнути лише при дії збуджуючих факторів, наприклад надлишку або недостачі по відношенню стехіометрії кількості фтору.

Суперіонної провідності можна досягти, синтезуючи тверді розчини на основі добре провідних твердих електролітів, а також нестехіометричних сполук, наприклад, лантанодів.

При синтезі нестехіометричних сполук самарію нижчих ступенів окислення утворюються базові структури та надструктури. Аналіз отриманих рентгенографічних даних за допомогою програм Match та Index дозволив встановити сингонію кристалічної ґратки та її параметри. Так, сполука за хімічним аналізом з найпростішою формулою SmF_2 має кубічну надструктуру з параметрами: $a = 17.4069 \text{ \AA}$, $V = 5274.27 \text{ \AA}^3$. Фаза з формулою $\text{SmF}_{2.07}$ кристалізується в кубічній базовій структурі з параметрами: $a = 5.8115 \text{ \AA}$, $V = 196.27 \text{ \AA}^3$, а фторид самарію $\text{SmF}_{2.23}$ — в тетрагональній базовій структурі з параметрами: $a = 4.0976 \text{ \AA}$, $c = 5.9589 \text{ \AA}$, $V = 100.05 \text{ \AA}^3$.

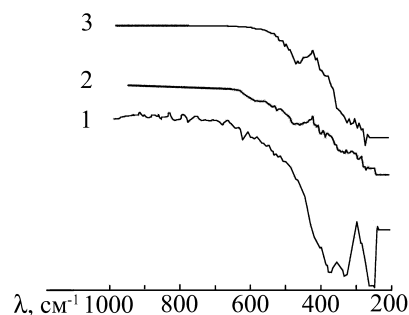


Рис. 1. ІЧ-спектри фторидних сполук самарію: 1 — SmF_3 ; 2 — кубічний $\text{SmF}_{2.07}$; 3 — надструктура $\text{SmF}_{2.00}$

Частоти поглинання нестехіометричних сполук самарію (рис. 1) на ІЧ-спектрах знаходяться в інтервалі 200—500 cm^{-1} . Згідно з літературними даними [9, 10], смуги поглинання в області 400—500 cm^{-1} відносять до валентних антисиметричних, а в області від 200 до 400 cm^{-1} — до деформаційних коливань зв'язку $\text{Sm}-\text{F}$. Для сполук, які кристалізуються у надструктурному типі, спектр більшою мірою наближається до спек-

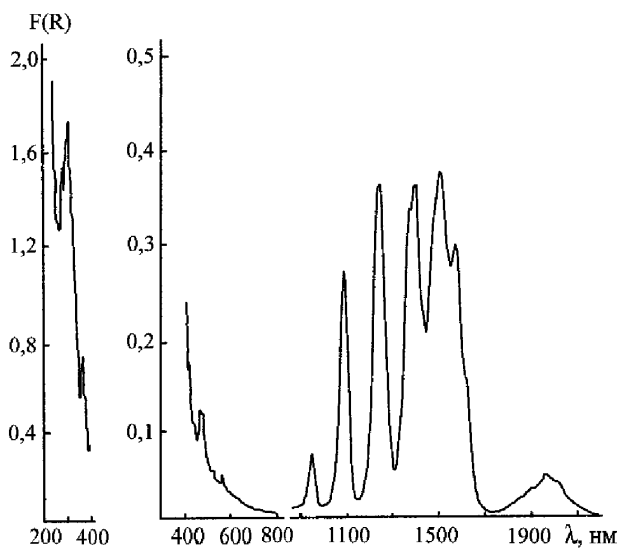


Рис. 2. Електронний спектр SmF_{2.07}.

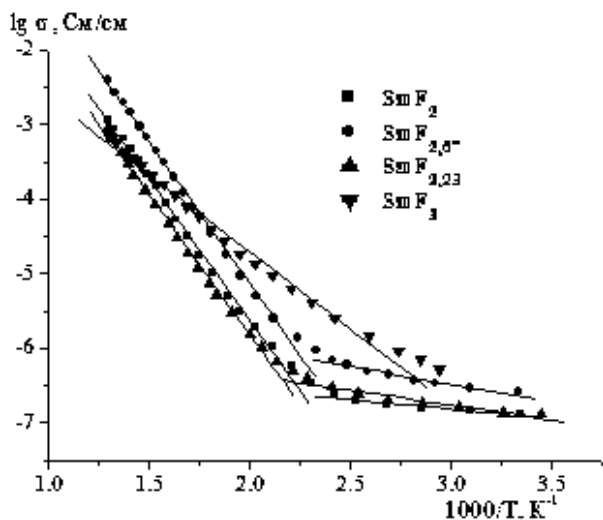


Рис. 3. Температурні залежності іонної провідності фторидів самарію.

тру трифториду, із зменшенням інтенсивності основних смуг поглинання та зсувом їх у довгохвильову область.

На електронному спектрі нестехіометричної сполуки самарію (рис. 2) можна виділити дві області. В області 200–400 нм спостерігаються смуги поглинання, обумовлені $4f-5d$ -електронними переходами в іонах Sm^{2+} [11]. В області 800–2200 нм проявляються смуги поглинання, пов'язані з $4f-4f$ -електронними переходами, характерними для іонів Sm^{3+} [12].

На рис. 3 приведені температурні залежно-

сті провідності досліджених зразків. Параметри провідності розраховували за рівнянням Арреніуса–Френкеля:

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{\Delta E_a}{kT},$$

де A — предекспоненціальний множник, ΔE_a — енергія активації провідності.

Для всіх досліджених фторидів самарію на приведених залежностях можна виділити дві лінійні ділянки, кут нахилу яких спостерігається приблизно при одній і тій же температурі (430 К). Розраховані значення енергій активації подані в таблиці.

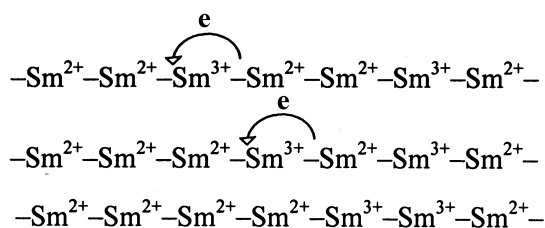
Максимальна фтор-іонна провідність характерна для фториду самарію складу $\text{SmF}_{2.07}$, що є наслідком найбільш „рихлої” структури зразка даного складу. Провідність тетрагональної фази гірша за кубічну в зв'язку з тим, що тетрагональні порожнини в кристалічному каркасі менші за октаедричні в кубічній сингонії.

Розглянемо схематичне розташування катіонного каркасу в кристалічній надструктурі нестехіометричних сполук самарію. В ній тривалентні катіони самарію розташовані в порядку-

Характеристики іонної провідності сполук самарію

Зразок	ΔT , К	ΔE_a , eВ	$\lg A$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
SmF _{2.00} с, Н	299–433	0.08 ± 0.01	–3.07	1.3·10 ^{–7}	299
				3.5·10 ^{–7}	433
	477–773	0.78 ± 0.01	4.97	5.7·10 ^{–7}	453
				8.8·10 ^{–4}	630
				1.0·10 ^{–3}	773
SmF _{2.07} с, Б	300–429	0.11 ± 0.01	–2.39	4.0·10 ^{–7}	300
				9.4·10 ^{–7}	429
	472–773	0.79 ± 0.01	5.53	2.5·10 ^{–6}	472
				2.0·10 ^{–4}	616
				3.0·10 ^{–3}	773
SmF _{2.23} t, Б	290–438	0.10 ± 0.01	–2.76	1.4·10 ^{–7}	290
				4.7·10 ^{–7}	438
	478–775	0.77 ± 0.02	4.73	8.3·10 ^{–7}	468
				3.8·10 ^{–5}	626
SmF _{3.00}	410–773	0.49 ± 0.006	2.89	7.0·10 ^{–4}	774
				3.2·10 ^{–6}	410
				4.5·10 ^{–4}	773

Примітка. с – кубічна, t – тетрагональна, Б – базова, Н – надструктура.



вано. Таке їх розташування стає на заваді електронній провідності, що реалізується за рахунок руху електрона від Sm^{2+} до Sm^{3+} . Зустріч двох іонів Sm^{3+} обриває рух електрона. Близькі значення величини провідності базової структури та надструктури дають підстави вважати, що частка електронної провідності в них незначна.

ВИСНОВКИ. Електропровідність нестехіометричних сполук самарію практично не залежить від складу (вмісту фтору) та структури. На температурних залежностях електропровідності усіх досліджених сполук у координатах $\ln\sigma$ — $1/T$ реєструються дві лінійні ділянки, кут нахилу яких змінюється приблизно при одній і тій же температурі (430 К). Зміна кута нахилу обумовлена фарадеївським фазовим переходом.

Близькі значення електропровідності сполук самарію, що утворюють базову структуру та надструктуру, дають підстави вважати, що частка електронної провідності в них незначна.

РЕЗЮМЕ. Мостовым методом на переменном токе в температурном интервале 773—298 К при частоте 70 кГц исследована проводимость таблетированных образцов нестехиометрических соединений самария. На логарифмических зависимостях проводимости от обратной температуры для всех исследованных соединений зарегистрированы два прямолинейных участка, характерных для фарадеевского фазового перехода. Похожий характер температурных зависимостей проводимости базовой структуры и надструктуры, одинаковый порядок проводимости и незначительная разница энергий активации на схожих уча-

стках дает основание считать, что проводимость данных соединений обусловлена ионным переносом.

SUMMARY. The conductivity of palletized samples of nonstoichiometric samarium compounds has been studied by the ac bridge method in a temperature range of 773—298 K at a frequency of 70 kHz. On logarithmic plots of conductivity against reciprocal temperature, two straight line portions, were observed for all investigated compounds. The similar nature of plots of conductivity against temperature for the basic structure and superstructure, the equal order of magnitude of conductivity and small difference in activation energies on the similar portions suggest that the conductivity of these compounds is due to ion transfer.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Потапин А.А.* // Рос. хим. журн. -2001. -**45**, № 5-6. -С. 58—63.
2. *Соболев Б.П.* // Рост кристаллов. -М.: Наука, 1990. -Т. 18. -С. 223.
3. *Сорокин Н.И.* // Электрохимия. -2006. -**42**, № 7. -С. 828—844.
4. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. -Moscow: Institute of Crystallography; Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
5. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. -2007. -**52**, № 5.-С. 870—892.
6. *Круглых А.А.* // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. -1966. -№ 1. -С. 178—189.
7. *Укше Е.А., Букун Н.Г.* Твердые электролиты. -М.: Наука, 1977.
8. *Юрченко Э.Н., Кустова Г.Н., Бацанов С.С. и др.* Колебательные спектры неорганических соединений. -Новосибирск: Наука, 1981.
9. *Филлиппенко Н.В., Морозов Е.В., Гиричева Н.И., Краснов К.С.* // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. -1972. -**15**, № 7-9. -С. 1416—1418.
10. *Бацанова Л.Р., Григорьева Г.Н., Бацанов С.С. и др.* // Журн. структур. химии. -1963. -**4**, № 1. -С. 37—42.
11. *Barraclough C.G., Cockman R.W., O'Donnell T.A.* // Inorg. Chem. -1991. -**30**, № 2. -P. 340—343.
12. *Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф.* Оптические спектры ионов переходных ионов в кристаллах. -М.: Наука, 1976.