

*Синтез и электропроводность слоистого  
соединения  $PbNaF_2NO_3$*

Бучинская И.И., Сорокин Н.И.

Лаборатория ростовых технологий, синтеза и выращивания  
кристаллов

---

---

## Введение. Постановка задачи

Фтор-ионные твердые электролиты по теоретическим оценкам ряда технических параметров превосходят литий-ионные. Высшая окислительная способность фтора (среди всех элементов) по отношению к металлам и суперионная проводимость по фтору ряда соединений ставит химический класс фторидов в исключительное положение. Однако реализация преимуществ фторидов для электрохимических устройств продвигается очень медленно. Известные действующие макеты фтор-ионных источников тока способны работать только при нагреве свыше  $100^{\circ}\text{C}$ .

В рамках поиска новых фторидных мультифункциональных материалов (в частности, фтор-ионных твердых электролитов) была поставлена задача синтеза двойного фторонитрата свинца-натрия  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  и исследование его электропроводности.

---

## Материалы и методы

PbF<sub>2</sub> – «хч», предварительно сушили в вакууме при 100°C и переплавляли во фторирующей атмосфере CF<sub>4</sub> для очистки от влаги и кислорода.

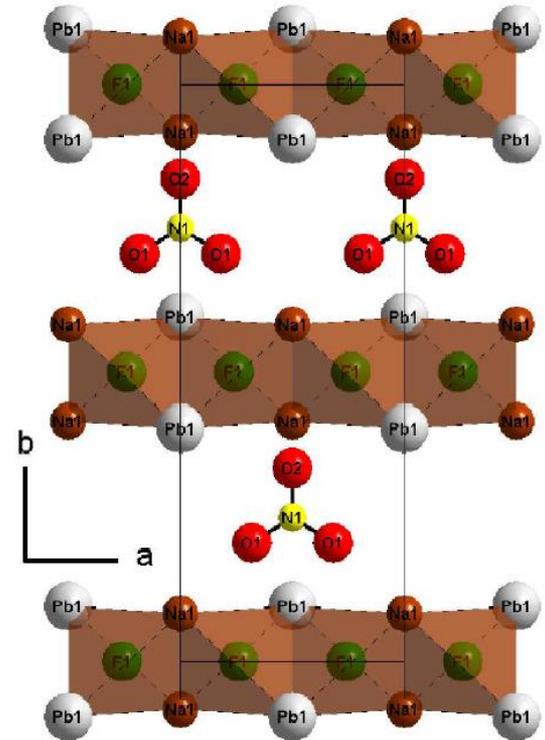
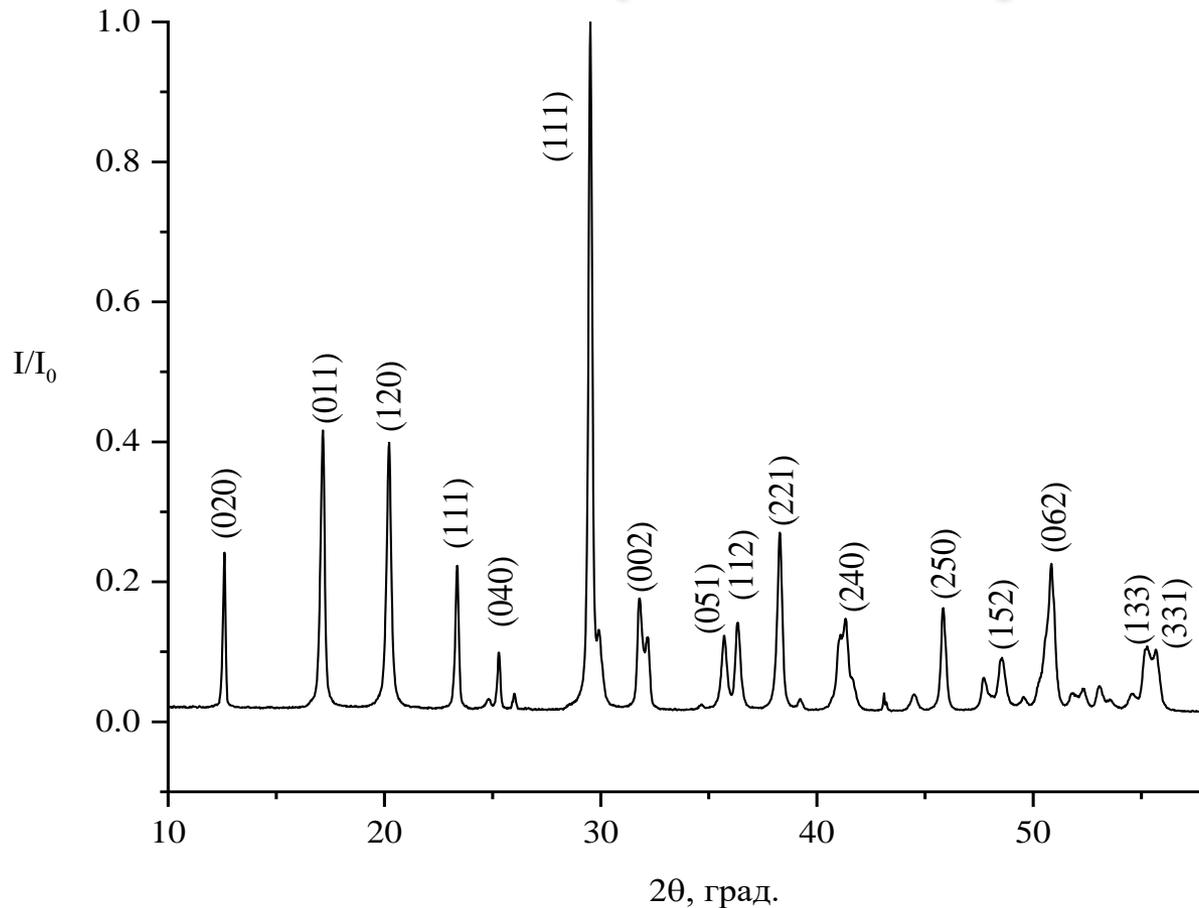
NaNO<sub>3</sub> – «чда», для удаления кристаллизационной воды переплавляли при 320°C в течение 1 ч. Реактивы перетирали в яшмовой ступке в стехиометрическом соотношении 1:1 и спекали в стеклоуглеродном тигеле с крышкой в муфельной печи на воздухе. Температура для синтеза взята немного больше температуры плавления NaNO<sub>3</sub> – 325±5°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK $\alpha$ , 40кВ, 15мА, Ni-K $\beta$ -фильтр) в диапазоне углов 10–120° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2°/мин. Параметры элементарной ячейки рассчитаны методом LeBa1 в программе JANA2006.

Керамические образцы из поликристаллического порошка PbNaF<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> готовили в виде дисков диаметром 3 мм и толщиной ~2 мм на ручном прессе (Karl Zeiss) при комнатной температуре. Прессование осуществляли в два этапа. Сначала прикладывалось статическое давление 200–300 МПа в течение 5 мин, затем давление увеличивали до 600 МПа и оставляли в течение 10 мин.

Статическая электропроводность  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе измерена методом импедансной спектроскопии. Проводящие контакты – графитовая паста DAG-580. Измерения импеданса  $Z^*(\omega)$  электрохимических ячеек Ag | керамика | Ag выполняли в диапазонах частот 5–5x10<sup>5</sup> Гц и сопротивлений 1–10<sup>7</sup> Ом (импедансметр Tesla VM–507), в вакууме ~1 Па. Относительная погрешность измерений  $Z^*(\omega)$  составляла 5%.

## Результаты эксперимента



Дифрактограмма соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  и его структурная модель по данным [Charkin D.O., Plokhikh I.V., Zadoya A.I. et al. // *Solid State Sci.* – 2017. –71. – P. 111–116].

Структурная модель  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  уточнена в пр. гр.  $P2_12_12_1$  с параметрами решетки  $a$  5.5692(7),  $b$  14.102(2),  $c$  5.6318(7) Å.

---

## Результаты эксперимента



Рассчитанная рентгенографическая плотность соединения составляет  $d_x = 4.96 \text{ г/см}^3$ . Экспериментальная плотность керамической таблетки (диаметр 3 мм, толщина 1.95 мм, масса 61 мг) равна  $d_{exp} = 4.42 \text{ г/см}^3$  (~90% от теоретического значения  $d_x$ ). Это указывает на низкую пористость керамического образца, полученного методом холодного прессования при комнатной температуре.

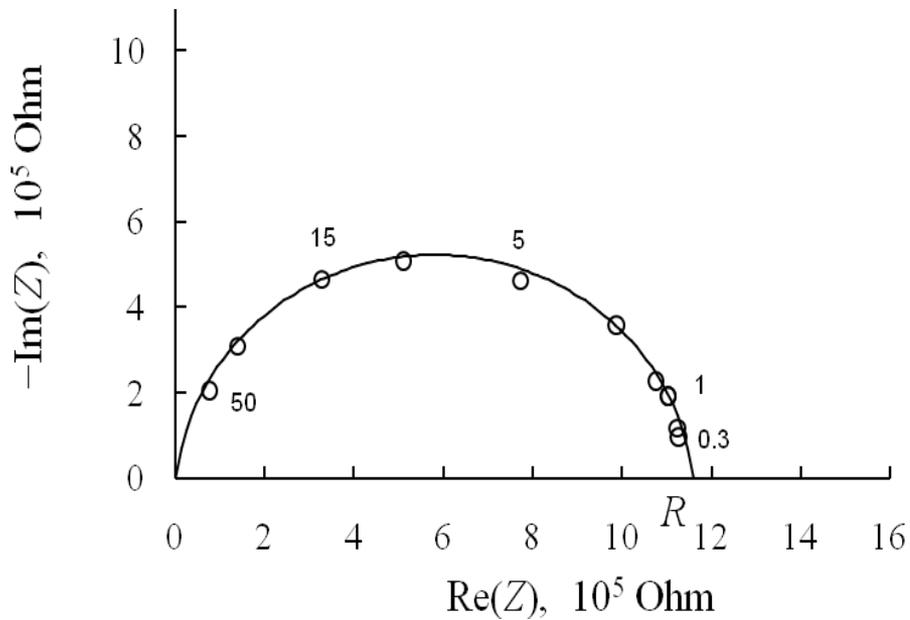
Полученное соединение  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  обладает инконгруэнтным характером плавления. Дифференциально-термические исследования показали, что при медленном ступенчатом нагреве следы продуктов разложения наблюдаются при температурах, начиная с  $275^\circ\text{C}$ . Это согласуется с информацией, приведенной в [Charkin D.O., Plokhikh I.V., Zadoya A.I. et al. // *Solid State Sci.* – 2017. –71. – P. 111–116].

По этой причине керамический образец  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  не нагревали выше  $250^\circ\text{C}$ .

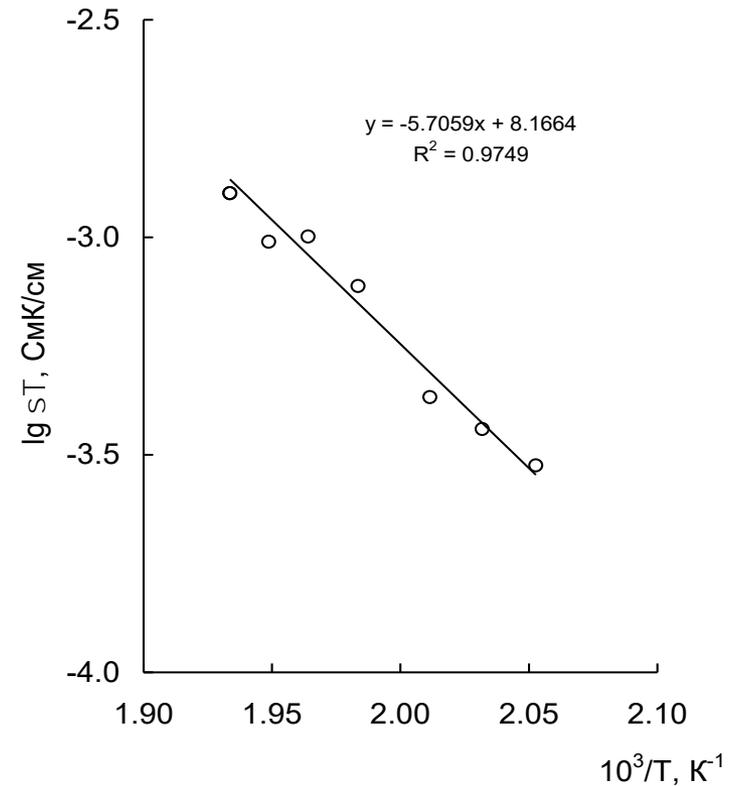
Измерения электропроводности керамического образца удалось выполнить только в интервале температур  $214\text{--}244^\circ\text{C}$ . При более низких температурах его сопротивление оказалось  $> 10^7 \text{ Ом}$ ).

# Результаты эксперимента

Годограф импеданса моделируется параллельной  $RC$ -цепью, где  $R$  и  $C$  – общее сопротивление и геометрическая емкость образца соответственно. Из вида годографа импеданса разделить отдельные вклады в общее сопротивление керамического образца от внутризеренного импеданса и импеданса контакта зерен не представляется возможным.



Годограф импеданса электрохимической ячейки  $C|PbNaF_2NO_3|C$  при  $244^\circ C$ . Цифры у кривой обозначают частоту в кГц.



Температурная зависимость электропроводности  $PbNaF_2NO_3$ .

---

## Выводы

1. В расплаве  $\text{NaNO}_3$  синтезировано соединение  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.5699$ ,  $b = 14.098$  и  $c = 5.6271$  Å. Из поликристаллического порошка приготовлены керамические образцы диаметром 3 мм и толщиной ~2 мм и плотностью ~90% от рентгенографического значения.
2. При комнатной температуре соединение  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  обладает диэлектрическими свойствами, при повышении температуры его электропроводность возрастает до  $1.2 \times 10^{-6}$  См/см при 500 К. Энергия активации электропереноса равна  $E_a = 1.13$  эВ.
3. Кристаллохимический анализ соединения  $\text{PbNaF}_2\text{NO}_3$  показывает, что механизм электропереноса, по-видимому, имеет ионный характер и наиболее вероятными носителями заряда являются вакансии фтора.
4. К сожалению, новое синтезированное соединение не привлекательно в плане ионной проводимости. Но полученная информация может быть полезна для синтеза и исследования фундаментальных свойств новых силленоподобных соединений.

## Планы на будущее

Представляет интерес получить фторонитрат свинца-натрия в монокристаллической форме и модифицировать его состав другими катионами и анионами. А поиск новых фтор-проводящих твердыми электролитов целесообразно вести среди многокомпонентных фторидных материалов типа флюорита и тисонита ( $\text{LaF}_3$ ):  $\text{MF}_2\text{-RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$ ,  $M = \text{Pb}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ;  $R$  и  $R' = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ , где намечены составы с предельным уровнем проводимости порядка  $10^{-3}$  См/см при комнатной температуре.

# Спасибо за внимание

