

УДК 544.6.018.42-16

*Ю.В. Погоренко <sup>а</sup>, А.А. Нагорний <sup>б</sup>, Р.М. Пшеничний <sup>в</sup>, А.О. Омельчук <sup>а</sup>***СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ**<sup>а</sup> Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, Україна<sup>б</sup> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна<sup>в</sup> Сумський державний університет, м. Суми, Україна

Встановлено, що в системі  $xMF-(1-x)PbF_2-SnF_2$  ( $M=Li, Na, K, Rb$ ) при  $0 < x \leq 0,1$  утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення  $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$  ізоструктурні  $PbSnF_4$ . При заміщенні частини іонів  $Pb^{2+}$  іонами лужних металів ( $Li^+, K^+, Rb^+$ ) провідність синтезованих зразків у високотемпературній області в загальному випадку зростає у порівнянні з  $PbSnF_4$ . Незначне заміщення (3,0 мол.%) іонів  $Pb^{2+}$  на  $M^+$  ( $K, Rb, Li$ ) практично не впливає на провідність одержаних зразків. При заміщенні більше 5 мол.% фторид-іонна провідність синтезованих зразків у високотемпературній ділянці (понад 450 К) вища за провідність вихідного фториду  $PbSnF_4$ , а при нижчих температурах – практично однакова з нею. Найвищу провідність  $((7,72-9,32) \cdot 10^{-2} \text{ См/см})$  та найменшу енергію активації провідності (0,25–0,5 еВ) у високотемпературній ділянці мають зразки складу  $K_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{3,90}$ ,  $Li_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$  та  $Rb_{0,05}Pb_{0,95}SnF_{3,95}$ . Провідність зразків з натрієм незалежно від кількості  $NaF$  є меншою в порівнянні з  $PbSnF_4$ , що пояснюється утворенням додаткової фази  $NaSn_2F_5$ . Характер залежності величин енергії активації від концентрації гетеровалентного замісника та її значення вказують на те, що провідність одержаних зразків забезпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору.

**Ключові слова:** тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, нестехіометричні фториди, електропровідність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117

**Вступ**

Постійний розвиток ринку портативних електронних пристроїв різного призначення, а також гібридних двигунів та електромобілів обумовлює потребу в нових матеріалах, які можуть бути використані для створення джерел струму з більш високими питомими енергетичними характеристиками. Зокрема, поява твердотільних акумуляторів з високими експлуатаційними характеристиками [1,2] обумовила вивчення та пошук сполук, які можуть бути використані для створення нових електродних та електролітних матеріалів [3,4].

Особливої уваги заслуговують електролітні та електродні матеріали на основі фторидпровідних фаз [6,7]. Уже зараз синтезовано та досліджено низку фторидпровідних композицій, які використано для створення хімічних джерел

струму, що працюють в інтервалі температур 293–773 К, забезпечуючи при цьому задовільні питомі характеристики [3]. Так, в роботі [7] показано, що в гальванічних елементах на основі твердих фторид-іонних провідників можна досягти питомої енергоємності в 230 Вт·год/кг. Великою перевагою джерел струму такого типу у порівнянні з літій-іонними є їх висока пожежо- та вибухобезпечність.

Аналіз літератури [5,6,8–10] показує, що серед низки досліджених фторидпровідних фаз складні фториди на основі  $PbSnF_4$  мають найвищу ( $\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при 293 К) фторид-іонну провідність. Досить ретельно досліджено вплив на провідність  $PbSnF_4$  заміщення частини катіонів плюмбуму тривалентними катіонами металів [11]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 мол.% іонів  $Pb^{2+}$  іонами  $Ln^{3+}$  ( $Ln=Y,$

La, Ce, Nd, Sm, Gd) у структурі  $\text{PbSnF}_4$  електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, значно вища у порівнянні з вихідним  $\text{PbSnF}_4$ . Максимальну провідність мають зразки, що містять 10,0–15,0 мол.%  $\text{LnF}_3$  [12,13]. Вплив заміщення іонів плюмбуму або стануму в структурі  $\text{PbSnF}_4$  іонами одновалентних елементів досліджено недостатньо.

З огляду на зазначене, визначення впливу заміщення частини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  у складному фториді  $\text{PbSnF}_4$  іонами лужних металів (Li, Na, K, Rb) на провідність фторидпровідних фаз, що при цьому утворюється, її залежність від температури та складу, встановлення інтервалу існування твердих розчинів та їх структурних особливостей є актуальною теоретичною і прикладною задачею.

У даному повідомленні наведено результати досліджень провідності твердих електролітів на основі фторидів плюмбуму та стануму, одержаних шляхом заміщення частини іонів плюмбуму гетеровалентними катіонами лужних металів (літію, натрію, калію, рубідію) у складному фториді  $\text{PbSnF}_4$ . Таке заміщення за рахунок нееквівалентної кількості аніонів фтору при катіонах замісника та плюмбуму повинно сприяти утворенню дефектів в аніонній підґратці та суттєво змінювати провідність утворених фторидпровідних фаз, однак характер такого впливу на сьогоднішній день однозначно ще не було виявлено.

#### Експериментальна частина

Синтез полікристалічних зразків в системі  $x\text{MF}-(1-x)\text{PbF}_2-\text{SnF}_2$  ( $M=\text{Li, Na, K, Rb}$ ) при  $x=0,03; 0,05; 0,07; 0,1$  виконували методом плавлення з вихідних попередньо висушених реактивів  $\text{KHF}_2, \text{LiF, NaF, RbF, PbF}_2$  і  $\text{SnF}_2$  кваліфікації «х.ч.» в інтервалі температур 773–823 К в атмосфері аргону. Рентгенофазовий аналіз (РФА) одержаних зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80°. Для ідентифікації та оброблення дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell (The Collaborative Computational Projects (CCPs), <http://www.ccp14.ac.uk>).

Провідність одержаних зразків досліджували мостовим методом на частоті 70 кГц з використанням двоелектродної схеми. Для дослідження використовували спресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмopідводами були гладкі поліровані платинові пластини. Вимірювання виконували в атмосфері аргону в інтер-

валі 298–623 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання вкладу пористості досліджених зразків таблетки виготовляли в одних і тих же прес-формах з дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 60 мкм під тиском 150 атм.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням  $\sigma=l/sR$ , де  $l$  – товщина циліндричного зразку,  $s$  – площа контакту,  $R$  – активний опір.

#### Результати та обговорення

Методом РФА встановлено, що при заміщенні частини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  (до 10 мол.%) у структурі  $\text{PbSnF}_4$  іонами  $\text{Li}^+, \text{K}^+$  і  $\text{Rb}^+$  утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення, що ізоструктурні  $\text{PbSnF}_4$  (рис. 1). При заміщенні катіонів плюмбуму катіонами калію та рубідію синтезовані зразки утворюють кристалічну решітку тетрагональної сингонії (пр. гр.  $P42/n$ ) зі структурою  $\beta\text{-PbSnF}_4$ , а при заміщенні іонами літію на дифрактограмах реєструються рефлекси, що відповідають тетрагональній ( $\beta$ ) і моноклінній ( $\alpha$ ) модифікації  $\text{PbSnF}_4$  (рис. 2). При заміщенні іонів  $\text{Pb}^{2+}$  іонами  $\text{Na}^+$  вже при малих кількостях  $x$  (до 3 мол.%) разом з фазою  $\text{PbSnF}_4$  утворюється додаткова фаза  $\text{NaSn}_2\text{F}_5$  (рис. 2).

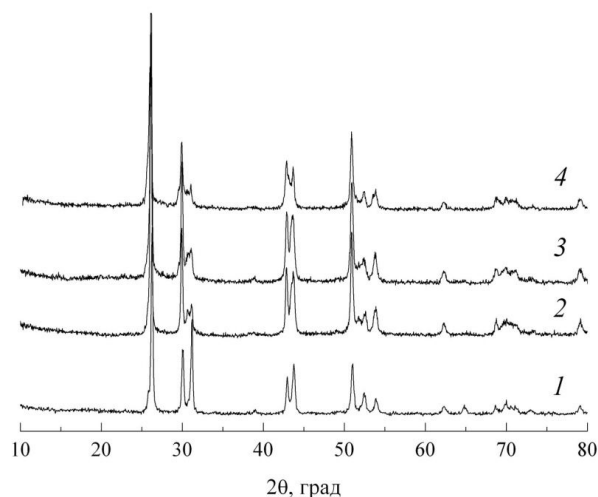


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків твердих розчинів  $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  і вихідного  $\text{PbSnF}_4$ : 1 –  $\text{PbSnF}_4$ ; 2 –  $\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,97}\text{SnF}_{3,97}$ ; 3 –  $\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$ ; 4 –  $\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,9}\text{SnF}_{3,9}$

Заміщення невеликої кількості іонів  $\text{Pb}^{2+}$  іонами  $M^+$  (K, Rb) сприяє зменшенню параметра елементарної комірки (наприклад, від 5,969 до 5,9613 Å при заміщенні іонами калію). Подальше збільшення вмісту іонів  $M^+$  у структурі

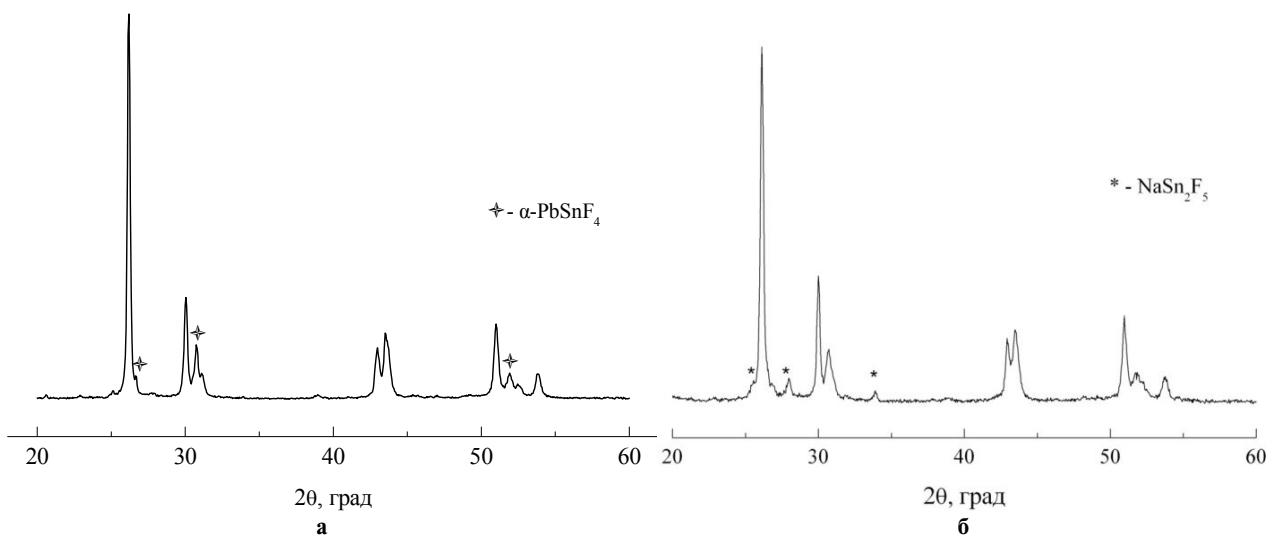


Рис. 2. Дифрактограми синтезованих зразків у системах: а –  $x\text{LiF}-(1-x)\text{PbF}_2-\text{SnF}_2$ ; б –  $x\text{NaF}-(1-x)\text{PbF}_2-\text{SnF}_2$  при  $x=0,03$

вихідного  $\text{PbSnF}_4$  приводить до поступового збільшення параметра  $a$  та об'єму елементарної комірки, а значення параметра  $c$  при цьому зменшуються. Залежність розрахованих за результатами РФА параметрів елементарної комірки синтезованих зразків від концентрації гетеровалентного замісника узгоджується з правилом Вегарда (табл. 1, рис. 3).

Таблиця 1

Параметри комірок кристалічних решіток твердих розчинів  $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  і вихідного  $\text{PbSnF}_4$

Зразок	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{PbSnF}_4$	5,969	1834,89
$\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,97}\text{SnF}_{3,97}$	5,9613	1837,06
$\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$	5,966	1837,27
$\text{K}_{0,07}\text{Pb}_{0,93}\text{SnF}_{3,93}$	5,9671	1833,81
$\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,9}\text{SnF}_{3,9}$	5,9675	1834,59

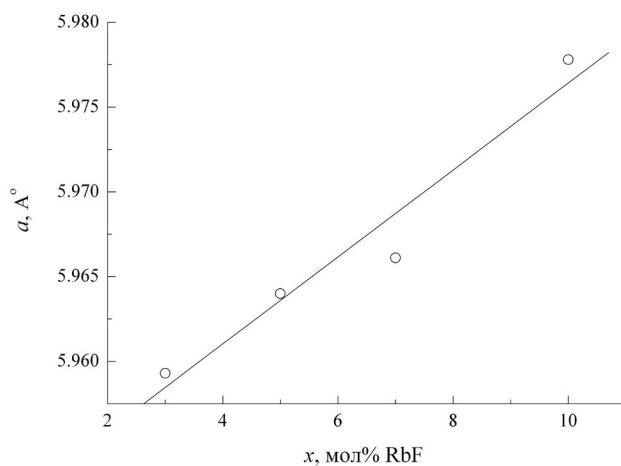


Рис. 3. Залежність параметра  $a$  кристалічної решітки твердих розчинів  $\text{Rb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  від вмісту  $\text{RbF}$

На рис. 4 на прикладі твердого розчину  $\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$  при 293 К надана типова залежність комплексної провідності полікристалічних зразків  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ . При низьких температурах і високих частотах годограф імпедансу наданий деформованою дугою, а при низьких частотах трансформується в лінійну залежність. Такий характер залежності притаманний більшості твердих іонпровідних електролітів, зокрема, і для чистого  $\text{PbSnF}_4$  [5].

Залежність провідності синтезованих сполук від температури задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля, причому на залежності кожного зразка, в тому числі і вихідного  $\beta\text{-PbSnF}_4$ , у температурному інтервалі 503–533 К реєструється злам (рис. 5–7), притаманний більшості твердих електролітів з флюори-

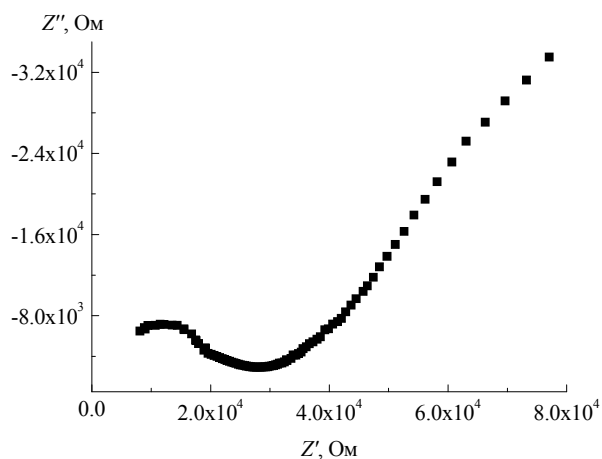


Рис. 4. Типова імпедансна діаграма твердих розчинів  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  на прикладі твердого розчину  $\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$  при 293 К в координатах Найквіста

товою і антифлюоритовою структурою.

Параметри електропровідності синтезованих зразків твердих розчинів  $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$  ( $M=Li, K, Rb$ ) наведені в табл. 2.

Таблиця 2

**Параметри електропровідності синтезованих зразків твердих розчинів**

Зразок	$\Delta E_a$ , eB	$\lg(A)$ , (См/см)·К	$\sigma$ , См/см	T, К
$\beta$ -PbSnF <sub>4</sub>	0,36	4,19	$9,02 \cdot 10^{-4}$	373
	0,2	2,27	$1,88 \cdot 10^{-2}$	573
$K_{0,03}Pb_{0,97}SnF_{3,97}$	0,23	5,65	$6,09 \cdot 10^{-4}$	373
	0,41	10,46	$1,67 \cdot 10^{-2}$	573
$K_{0,05}Pb_{0,95}SnF_{3,95}$	0,19	4,74	$7,35 \cdot 10^{-4}$	373
	0,38	10,01	$1,76 \cdot 10^{-2}$	573
$K_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$	0,26	5,29	$1,37 \cdot 10^{-4}$	373
	0,73	15,99	$5,32 \cdot 10^{-2}$	573
$K_{0,1}Pb_{0,9}SnF_{3,9}$	0,17	4,59	$1,3 \cdot 10^{-3}$	373
	0,76	19,31	$7,95 \cdot 10^{-2}$	573
$Li_{0,03}Pb_{0,97}SnF_{3,97}$	0,33	3,43	$2,73 \cdot 10^{-4}$	373
	1,02	10,95	$3,36 \cdot 10^{-3}$	473
	0,32	4,52	$7,88 \cdot 10^{-2}$	573
$Li_{0,05}Pb_{0,95}SnF_{3,95}$	0,28	5,29	$4,4 \cdot 10^{-4}$	373
	0,76	8,1	$2,66 \cdot 10^{-3}$	473
	0,43	3,03	$6,02 \cdot 10^{-2}$	573
$Li_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$	0,29	2,77	$5,28 \cdot 10^{-4}$	373
	0,78	8,74	$5,86 \cdot 10^{-3}$	473
	0,25	4,23	$9,32 \cdot 10^{-2}$	573
$Rb_{0,03}Pb_{0,97}SnF_{3,97}$	0,15	1,67	$1,2 \cdot 10^{-3}$	373
	0,86	8,96	$4,7 \cdot 10^{-2}$	573
$Rb_{0,05}Pb_{0,95}SnF_{3,95}$	0,22	2,61	$1,12 \cdot 10^{-3}$	373
	0,86	9,27	$7,72 \cdot 10^{-2}$	573
$Rb_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$	0,23	2,62	$8,49 \cdot 10^{-4}$	373
	0,76	8,1	$4,7 \cdot 10^{-2}$	573
$Rb_{0,1}Pb_{0,9}SnF_{3,9}$	0,23	2,74	$4,08 \cdot 10^{-4}$	373
	0,77	8,19	$5,09 \cdot 10^{-2}$	573

Незначне заміщення (3,0 мол.%) іонів  $Pb^{2+}$  на  $M^+$  (K, Rb, Li) практично не впливає на провідність одержаних зразків. При заміщенні більше 5 мол.% фторид-іонна провідність синтезованих зразків у високотемпературній ділянці (понад 450 К) вища за провідність вихідного фториду  $PbSnF_4$ , а при нижчих температурах – практично однакова з нею.

На температурних залежностях електропровідності твердих розчинів  $Li_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$  реєструється два злами при температурі ~550 К та ~470 К. Синтезовані зразки твердих розчинів  $Li_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$  у всьому концентраційному інтервалі існування при температурах вищих за 470 К мають вищу провідність, ніж вихідний фторид  $PbSnF_4$ . При нижчих температурах вона на по-

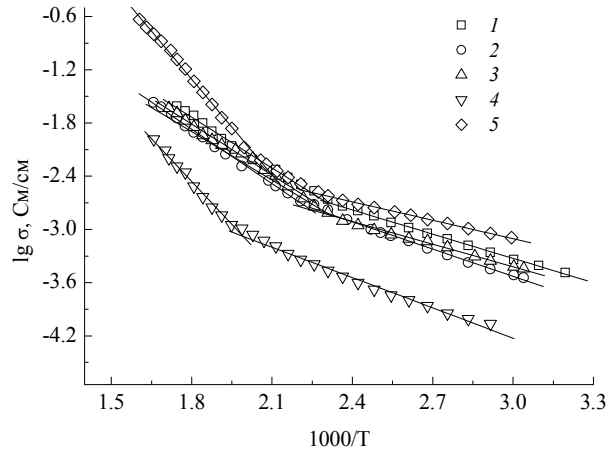


Рис. 5. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів  $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ : 1 –  $PbSnF_4$ ; 2 –  $K_{0,03}Pb_{0,97}SnF_{3,97}$ ; 3 –  $K_{0,05}Pb_{0,95}SnF_{3,95}$ ; 4 –  $K_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$ ; 5 –  $K_{0,1}Pb_{0,9}SnF_{3,9}$

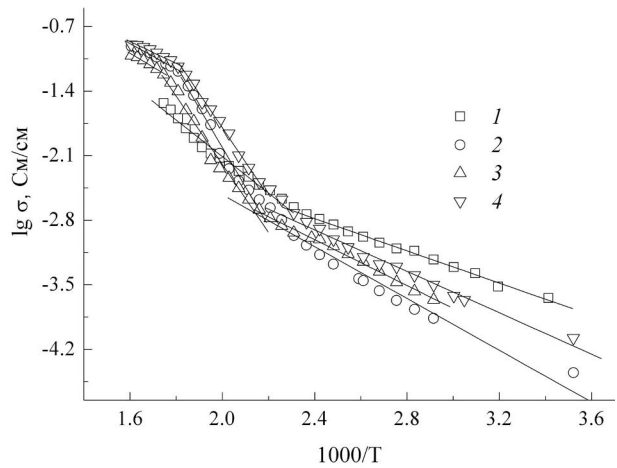


Рис. 6. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів  $Li_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ : 1 –  $PbSnF_4$ ; 2 –  $Li_{0,03}Pb_{0,97}SnF_{3,97}$ ; 3 –  $Li_{0,05}Pb_{0,95}SnF_{3,95}$ ; 4 –  $Li_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$

рядок величини менша. При цьому найвищу провідність ( $\sigma_{573}=9,32 \cdot 10^{-2}$  См/см,  $E_a=0,25$  eB) має зразок складу  $Li_{0,07}Pb_{0,93}SnF_{3,93}$ .

При введенні іонів калію в структуру  $PbSnF_4$  енергія активації іонної провідності у високотемпературній ділянці зростає, а в низькотемпературній – зменшується у порівнянні з вихідним  $PbSnF_4$ . Найбільшу провідність і найменшу енергію активації провідності в високотемпературній області має зразок  $K_{0,1}Pb_{0,9}SnF_{3,9}$  ( $\sigma_{573}=7,95 \cdot 10^{-2}$  См/см,  $E_a=0,76$  eB).

Заміщення частини іонів плюмбуму іонами натрію сприяє утворенню додаткової фази  $NaSn_2F_5$ , що незалежно від кількості введеного

фториду натрію при температурах, нижчих за 540 К обумовлює зменшення електропровідності на порядок величини у порівнянні з вихідним  $\text{PbSnF}_4$ . Провідність синтезованих зразків  $\text{Na}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  при більш високих температурах в межах похибки вимірювання співпадає з провідністю тетрафлуоростанату пльомбуму.

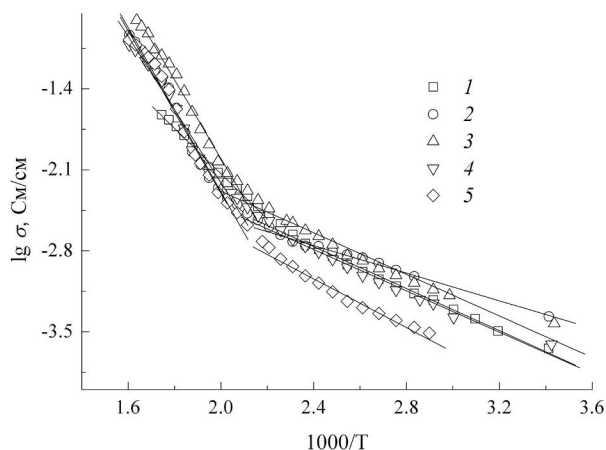


Рис. 7. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів  $\text{Rb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ : 1 –  $\text{PbSnF}_4$ ; 2 –  $\text{Rb}_{0,03}\text{Pb}_{0,97}\text{SnF}_{3,97}$ ; 3 –  $\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$ ; 4 –  $\text{Rb}_{0,07}\text{Pb}_{0,93}\text{SnF}_{3,93}$ ; 5 –  $\text{Rb}_{0,1}\text{Pb}_{0,9}\text{SnF}_{3,9}$

Провідність синтезованих зразків твердих розчинів  $\text{Rb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  ( $0,03 < x < 0,07$ ) при температурах вищих за 470 К мають вищу провідність у порівнянні з  $\text{PbSnF}_4$ , а нижче цієї температури вона сумірна з нею. При вмісті замісника  $\text{RbF}$  більшому за 8 мол.% у твердому розчині  $\text{Rb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  його провідність при температурах нижчих за 450 К зменшується майже в 10 разів у порівнянні з  $\text{PbSnF}_4$ . Найвищу електропровідність має зразок  $\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$  ( $\sigma_{600} = 0,1 \text{ Cm/cm}$ ,  $E_a = 0,86 \text{ eV}$ ).

Також вибірково здійснювали повторне дослідження провідності синтезованих зразків твердих електролітів без перепресування сформованих дисків та з перепресуванням. Результати показали відтворюваність значень питомої електропровідності з похибкою на рівні 3–5%.

#### Висновки

При заміщенні частини іонів Пльомбуму іонами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  та  $\text{Rb}^+$  у складному фториді  $\text{PbSnF}_4$  утворюються тверді розчини гетеро валентного заміщення  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ , де  $x$  знаходиться в інтервалі  $0 < x \leq 0,1$ . Тверді розчини  $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$  ( $\text{M} - \text{K}, \text{Rb}$ ) утворюють кристалічну решітку тетрагональної сингонії зі структу-

рою  $\beta\text{-PbSnF}_4$ , а фази, що містять іони літію, утворюють одночасно дві модифікації – тетрагональну ( $\beta$ ) і моноклінну ( $\alpha$ ) модифікації  $\text{PbSnF}_4$ .

Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній ділянці мають зразки складу  $\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,90}\text{SnF}_{3,90}$ ,  $\text{Li}_{0,07}\text{Pb}_{0,93}\text{SnF}_{3,93}$  та  $\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$  ( $(7,72 - 9,32) \cdot 10^{-2} \text{ Cm/cm}$ ). Провідність зразків з Натрієм незалежно від кількості  $\text{NaF}$  є меншою в порівнянні з  $\text{PbSnF}_4$ , що пояснюється утворенням додаткової фази  $\text{NaSn}_2\text{F}_5$ .

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes / Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hormann N. // *J. Fluorine Chem.* – 2016. – Vol.182. – P.76-90.
2. Zhang L., Reddy M.A., Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries // *Solid State Ionics.* – 2015. – Vol.272. – P.39-44.
3. Nakajima T., Groult H. Advanced fluoride-based materials for energy conversion. – Elsevier, 2015. – 439 p.
4. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries / Rongeat C., Reddy M.A., Witter R., Fichter M. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol.117. – P.4943-4950.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: обзор // *Кристаллография.* – 2007. – Т.52. – № 5. – С.870-892.
6. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: an overview // *Solid State Ionics.* – 2013. – Vol.239. – P.41-49.
7. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // *Рос. хим. журнал.* – 2001. – Т.45, № 5-6. – С.58-63.
8. Тривоцова В., Федоров П.П., Фурар И. Фторидные твердые электролиты // *Электрохимия.* – 2009. – Т.45. – № 6. – С.668-678.
9. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе  $\text{SnF}_2$  // *Неорг. материалы.* – 2004. – Т.40. – № 9. – С.1128-1136.
10. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // *Неорг. материалы.* – 1997. – Т.33. – № 1. – С.5-16.
11. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal  $\text{PbSnF}_4$  substituted by aliovalent cations  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  and  $\text{Na}^+$  // *Solid State Ionics.* – 1992. – Vol.51. – P.53.
12. *Электропроводность* твердых растворов гетеро валентного замещения системы  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3-\text{SnF}_2$  / По-

горенко Ю.В., Пшеничний Р.Н., Омельчук А.А., Трачевский В.В. // *Электрохимия*. – 2016. – Т.52. – № 4. – С.427-437.

13. Синтез та провідні властивості твердих розчинів  $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$  (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd) / Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О., Трачевский В.В. // *Укр. хім. журнал*. – 2016. – Т.82. – № 11. – С.33-43.

Надійшла до редакції 27.02.2019

#### SYNTHESIS AND CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (M=Li, Na, K, Rb)

Yu.V. Pogorenko <sup>a,\*</sup>, A.A. Nahorny <sup>b</sup>, R.M. Pshenichnyi <sup>c</sup>, A.O. Omel'chuk <sup>a</sup>

<sup>a</sup> V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>b</sup> National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine

<sup>c</sup> Sumy State University, Sumy, Ukraine

\* e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

*It has been found that the solid solutions of heterovalent substitution,  $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$  ( $0 < x \leq 0.1$ ), are formed in the system  $xMF-(1-x)PbF_2-SnF_2$  (where  $M = Li, Na, K, Rb$ ) that have a structure of  $\beta$ - $PbSnF_4$ . The conductivity of the synthesized samples in the high-temperature range generally increases as compared with  $PbSnF_4$  if a part of the  $Pb^{2+}$  ions is replaced by ions of alkali metal ( $Li^+$ ,  $K^+$  and  $Rb^+$ ). An insignificant substitution (3.0 mol%) of  $Pb^{2+}$  ions by  $M^+$  ions ( $K^+$ ,  $Rb^+$  and  $Li^+$ ) practically has no effect on the conductivity of the obtained samples. When more than 5 mol.% of ions are replaced, the fluoride-ion conductivity of the synthesized samples in the high-temperature range (above 450 K) is higher than the conductivity of the initial fluoride  $PbSnF_4$ , whereas the conductivities are practically the same at lower temperatures. The samples  $K_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{3.90}$ ,  $Li_{0.07}Pb_{0.93}SnF_{3.93}$  and  $Rb_{0.05}Pb_{0.95}SnF_{3.95}$  show the highest conductivity ( $(7.72-9.32) \cdot 10^{-2}$  S/cm) and the least activation energy of conductivity (0.25–0.5 eV) in the high-temperature range. The conductivity of the samples with sodium, regardless of the amount of NaF, is lower than that of  $PbSnF_4$  which is explained by the formation of an additional phase  $NaSn_2F_5$ . The nature of the dependence of the activation energy on the concentration of a heterovalent substituent and its value indicate that the conductivity of the obtained samples is provided by highly mobile interstitial anions of fluorine.*

**Keywords:** solid fluoride-conducting electrolytes; heterovalent substitution; non-stoichiometric fluorides; electrical conductivity.

#### REFERENCES

- Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hormann N. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2016, vol. 182, pp. 76-90.
- Zhang L., Reddy M.A., Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 272, pp. 39-44.
- Nakajima T., Groult H., *Advanced fluoride-based materials for energy conversion*. Elsevier, 2015. 439 p.
- Rongeat C., Reddy M.A., Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, pp. 4943-4950.
- Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nestekhiometricheskkiye floridy – tverdyye elektrolity dlya elektrokhimicheskikh ustroystv: obzor [Nonstoichiometric fluorides: solid electrolytes for electrochemical devices – a review]. *Kristallografiya*, 2007, vol. 52, no. 5, pp. 870-892. (in Russian).
- Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: an overview. *Solid State Ionics*, 2013, vol. 239, pp. 41-49.
- Potanin A.A. Tverdotel'nyi khimicheskii istochnik toka na osnove ionnogo provodnika tipa triflorida lantana [Solid-state chemical current source based on an ionic conductor lanthanum trifluoride]. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2001, vol. 45, no. 5-6, pp. 58-63. (in Russian).
- Trnovcova V., Fedorov P.P., Furar I. Fluoride solid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, pp. 630-639.
- Sorokin N.I.  $SnF_2$ -based solid electrolytes. *Inorganic Materials*, 2004, vol. 40, pp. 989-997.
- Sorokin N.I. Superionnyye materialy na osnove diflorida svintsya [Super-ionic materials based on lead difluoride]. *Neorganicheskie Materialy*, 1997, vol. 33, no. 1, pp. 5-16. (in Russian).
- Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal  $PbSnF_4$  substituted by aliovalent cations  $Zr^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  and  $Na^+$ . *Solid State Ionics*, 1992, vol. 51, pp. 53-59.
- Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the  $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$  system. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016, vol. 52, pp. 374-384.
- Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omel'chuk A.A., Trachevskii V.V. Syntez ta providni vlastyivosti tverdykh rozchyniv  $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$  (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd) [Synthesis and conductive properties of solid solutions  $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$  (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd)]. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2016, vol. 82, no. 11, pp. 33-43. (in Ukrainian).