

Ю.В. Погоренко, А.А. Нагорний, А.О. Омельчук

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{PbF}_2\text{-NdF}_3\text{-SnF}_2$

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

*e-mail: pogorenkoyulija@gmail.com

Встановлено, що заміщення у складі фторидпровідної фази $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ частини катіонів плюмбуму катіонами неодиму (до 17 мол. %) сприяє збільшенню її провідності в усьому інтервалі температур, причому в тим більшій мірі, чим більша концентрація гетеровалентного замісника. Найвищу провідність ($\sigma_{373}=3.68 \cdot 10^{-2}$ См/см) та найменшу енергію активації має зразок складу $\text{Pb}_{0,69}\text{Nd}_{0,17}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,17}$. Синтезовані фази ізоструктурні $\beta\text{-PbSnF}_4$ (тетрагональна сингонія, пр. гр. $P4/nmm$), аніони фтору в них знаходяться у трьох структурно-нееквівалентних позиціях. Перенос заряду забезпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зі збільшенням температури та вмісту NdF_3 зростає. Числа переносу за аніонами фтору не менші за 0,99, практично не залежать від концентрації трифториду неодиму.

К л ю ч о в і с л о в а: фторидпровідні фази, фториди плюмбуму, стануму, гетеровалентне заміщення, фторид неодиму, електропровідність, числа переносу.

ВСТУП. Важливим завданням сучасної науки і техніки є розробка та створення нових матеріалів для альтернативних джерел акумулювання та перетворення енергії. Літій-іонні акумулятори на сьогодні є найбільш широко використовуваними системами зберігання електрохімічної енергії. Проте висока вартість літію і його малі поклади у природі, а також експлуатація кобальту або нікелю спонукає до пошуку джерел енергії нового покоління.

Одна з таких альтернативних постлітєвих систем, окрім натрієво-іонних акумуляторів [1, 2], спирається на аніони фтору як на електрохімічно активний вид носіїв заряду. Результати аналізу переносу заряду у фторид-іонних батареях (ФІБ) за допомогою іонів фтору показали, що, в залежності від комбінації електродних та електролітних матеріалів, їх питома енергія може бути більшою за питому енергію деяких літєвих джерел струму і сягати близько $5000 \text{ Вт}\cdot\text{г}/\text{дм}^3$ [3-6]. Великою пе-

© Ю.В. Погоренко, А.А. Нагорний, А.О. Омельчук, 2020

ревагою джерел струму такого типу у порівнянні з літій-іонними є їх висока пожежо- та вибухобезпечність.

Значну увагу привертають тверді розчини гетеровалентного заміщення на основі фторидів $PbSnF_4$ та $BaSnF_4$. Вже при кімнатній температурі вони характеризуються високими значеннями ($1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ См/см) уніполярної провідності, яку забезпечують аніони фтору [7-12]. Такі сполуки здатні утворювати нові фторидпровідні фази за рахунок введення в катіонну підгратку різних гетеровалентних замісників зі збереженням структури вихідної фази [13], що суттєво впливає на електропровідні властивості за рахунок збільшення кількості міжвузлових йонів фтору або вакансій для їх руху.

Станом на сьогоднішній день досить ретельно досліджено вплив на провідність $PbSnF_4$ заміщення частини катіонів плумбуму катіонами тривалентних металів [8, 11, 14]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 мол. % йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) у структурі $PbSnF_4$ електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, значно вища у порівнянні з вихідним $PbSnF_4$. Максимальну провідність мають тверді розчини, що містять у своєму складі 10,0 – 15,0 мол.% трифторидів неодиму, самарію або ітрію [11, 14]. Заміщення частини йонів плумбуму йонами калію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з β - $PbSnF_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{3,90}$ ($\sigma_{573}=0,13$ См/см) [15].

Слід зазначити, що підвищити елек-

тропровідність β - $PbSnF_4$ можна не лише за рахунок введення замісників, а й шляхом відхилення від еквімолярного співвідношення компонентів ($PbF_2: SnF_2 = 1: 1$) Дослідженнями [16] було показано, що зразок складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ ізоструктурний β - $PbSnF_4$ (тетрагональна сингонія, пр.гр. $P42/n$), проте його електропровідність суттєво відрізняється від провідності β - $PbSnF_4$. Якщо при температурах, вищих за 550 К, провідність обох зразків за порядком величини приблизно однакова ($1,88$ – $2,41$) $\cdot 10^{-2}$ См/см, то при температурах, нижчих за 373 К провідність зразку складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ на порядок величини більша у порівнянні з β - $PbSnF_4$, при цьому енергія активації провідності у всьому температурному діапазоні нижча майже вдвічі і складає 0,23 та 0,1 еВ при 373 та 573 К відповідно.

При заміщенні частини йонів плумбуму йонами рубідію у сполуці $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$), максимальні значення електропровідності яких характерні для зразків при $x \geq 0,2$ ($\sigma_{573} = 0,34$ – $0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ та $\sigma_{373} = (5,34$ – $8,16) \cdot 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0,48$ – $0,51$ еВ відповідно) [16].

У зв'язку з цим дослідження впливу гетеровалентних замісників на провідні властивості нестехіометричних фторидпровідних фаз, наприклад, зразку складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$, з метою виявлення композицій з покращеними характеристиками є актуальним завданням. Метою даного дослідження було визначення впливу заміщення частини йонів Pb^{2+} йонами Nd^{3+} на електропровідність нестехіометричної

фторидпровідної фази складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ зі структурою β - $PbSnF_4$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

РЕЗУЛЬТАТИВ. Синтез полікристалічних зразків в системі $(1-x)PbF_2-xNdF_3-SnF_2$ проводили методом плавлення. Попередньо висушені вихідні фториди (NdF_3 , PbF_2 і SnF_2 , «х.ч.») зважували у необхідних кількостях, ретельно перетирали в агатовій ступці та переміщали у платиновий тигель. Синтез проводили в інтервалі температур 773-823 К в атмосфері аргону протягом 20 хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_{α} -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та обробки дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell.

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двохелектродної схеми за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатору FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^6$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц з використанням двохелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмopідводами до зразків слугували гладкі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298 – 773 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання

вкладу пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих же прес-формах з дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більшим за 60 мкм під тиском 150 атм.

Питому провідність розраховували за рівнянням $\sigma = l/s \cdot R$, де l - товщина циліндричного зразка, s - площа контакту, R - активний опір.

Електронну складову провідності досліджували методом Хебба–Вагнера [17] в електрохімічній комірці $(-)Ni/NiF_2+CaF_2|електроліт|Pt(+)$. Термостатовану комірку поступово поляризували джерелом постійного струму Б5-43 в інтервалі потенціалів 0,1 – 2,5 В з кроком 0,1 В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром АВМ-4307.

Спектри ЯМР ^{19}F реєстрували на спектрометрі Bruker AVANCE 400 в інтервалі температур 293 – 623 К. Хімічний зсув (δ , м.ч.) визначали відносно еталону C_6F_6 з точністю 1 м.ч. Ширину лінії (на половині висоти ΔH) вимірювали в кГц з похибкою, що не перевищувала 1%. Отримані експериментальні дані оброблювали із застосуванням комп'ютерних програм MestReNova і MagicPlot.

Методом РФА встановлено, що при частковому заміщенні йонів Pb^{2+} йонами Nd^{3+} у зразку складу $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ однофазні тверді розчини зі структурою β - $PbSnF_4$ утворюються при вмісті NdF_3 до 17 мол. %. При заміщенні більше 18 мол.% Pb^{2+} у кристалічній ґратці $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ на рентгеновських дифрактограмах реєструються рефлекси вихідного NdF_3 (рис. 1). Слід зазначити, що на рентгеновських дифрактограмах всіх синтезо-

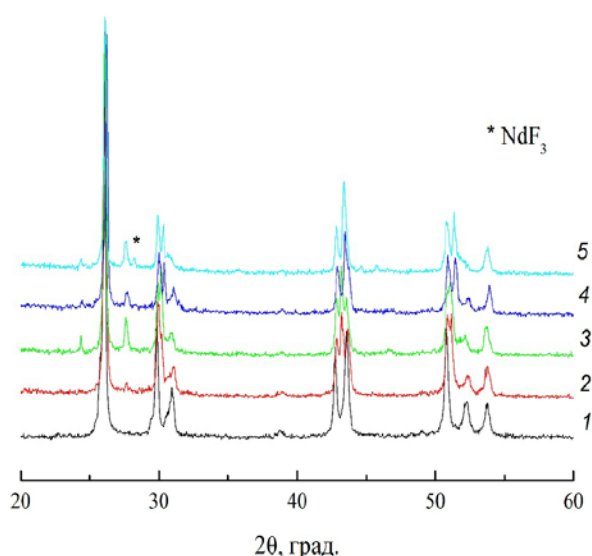


Рис. 1. Дифрактограми зразків $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ при вмісті NdF_3 , мол. %: 1 – 0,0; 2 – 3,0; 3 – 7,0; 4 – 15,0; 5 – 18,0

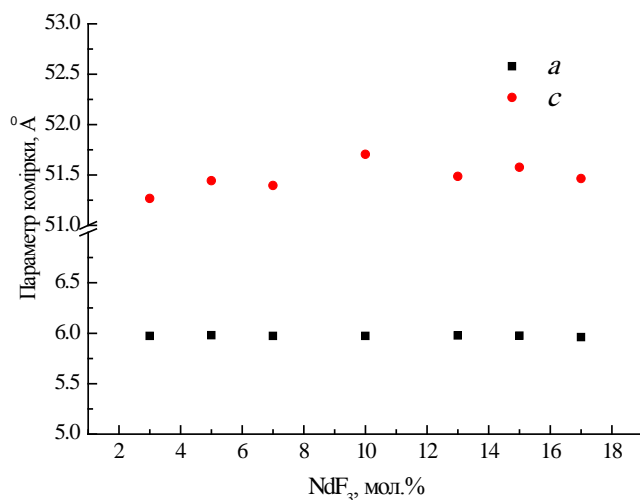


Рис. 2. Залежність параметрів комірки a і c зразків твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ від вмісту NdF_3

ваних зразків при кутах $\sim 24,5$ та $27,5$ град. реєструються піки, що не відповідають жодній із вихідних речовин (PbF_2 , NdF_3 , SnF_2) чи їх оксидам або оксифторидам. Проте розраховані параметри кри-

сталічної ґратки задовільно описуються правилами Вегарда і Ретгерса [18], а похибка розрахунку параметрів не перевищує 2%. Залежність параметрів кристалічної ґрати отриманих твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ представлено на рис. 2.

На рис. 3 на прикладі зразку складу $Pb_{0.76}Nd_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ представлені типові годографи імпедансу в координатах Найквіста. При температурі 293 К на імпедансних діаграмах всіх досліджених зразків в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність (рис. 3а). Комплексний опір комірки на цій ділянці імпедансної діаграми (в області низьких частот) характеризує перерозподіл концентрації міжвузлових аніонів фтору, що виникає в приелектродному шарі твердого електроліту під дією зовнішнього електричного поля.

Зі збільшенням температури та вмісту фториду неодиму в твердому розчині радіус деформованих півкіл зменшується (рис. 3б), а самі вони зміщуються в область більш високих частот. При досить високих температурах (рис. 3в) провідність зразка можна оцінити тільки при аналізі залежності дійсної складової комплексної провідності від частоти в координатах Боде, або мостовим методом при частотах, що виключають вплив блокуючих електродів і частотнозалежну складову імпедансу [19, 20]. Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для неупорядкованих іонпровідних сполук, в яких носії заряду займають структурно-нееквівалентні позиції [21]. При коли-

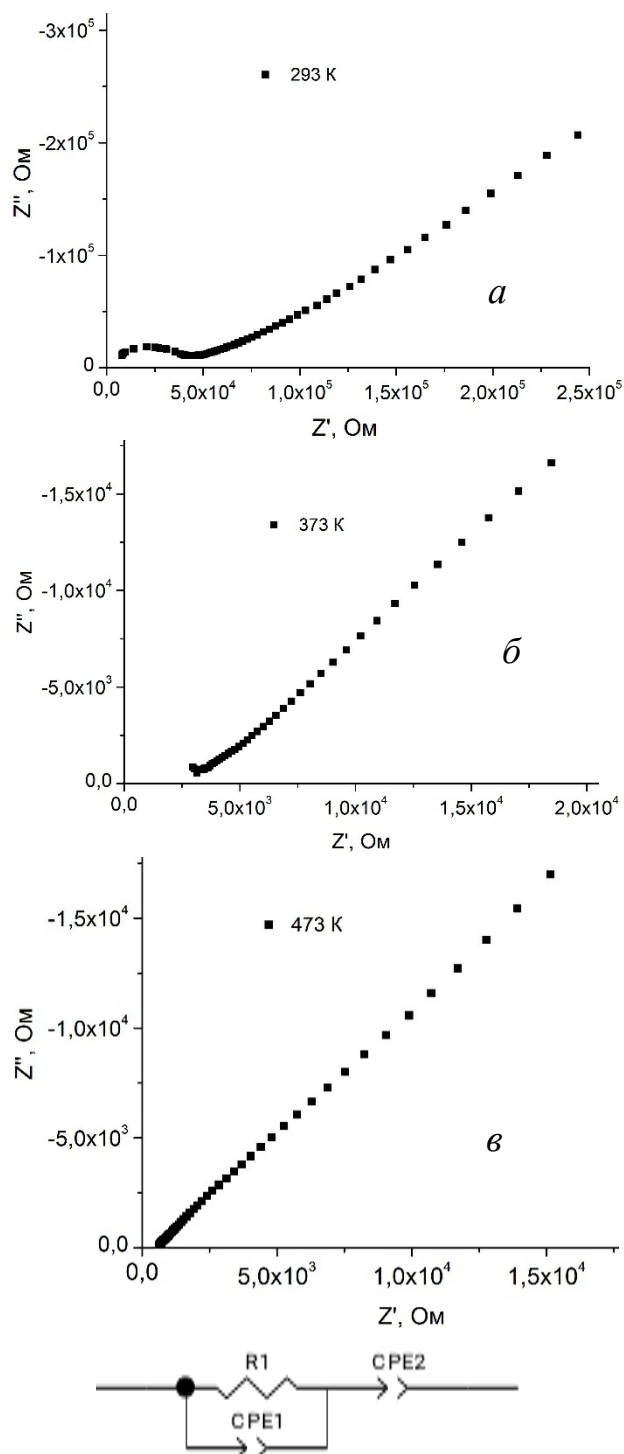


Рис. 3. Годографи імпедансу та еквівалентна електрична схема полікристалічного зразку твердого розчину $Pb_{0.76}Nd_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ при різних температурах.

вальному русі аніонів фтору виникає випадкове електричне поле, яке впливає на величину енергетичних бар'єрів між місцями їх локалізації в кристалічній решітці синтезованих сполук.

Годографи імпедансу всіх досліджених полікристалічних зразків твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ в широкому інтервалі температур відповідають еквівалентній схемі, приведеній на рис. 3, в якій елемент постійної фази (CPE1) характеризує релаксаційні процеси переносу заряду, R1 відповідає об'ємному опору зразку, а елемент постійної фази CPE2 описує поляризаційні процеси в області низьких частот.

Аналіз результатів імпедансних вимірювань в координатах Бодє (рис. 4) показав, що залежності електропровідності від частоти мають вигляд, типовий для переважної більшості твердих електролітів і задовільно апроксимуються модельними уявленнями про стрибковий механізм провідності [22, 23].

В інтервалі частот $0,1 \div 100$ кГц реєструються значення, що не залежать від частоти. Вони співпадають із значеннями провідності, вирахованими за величиною опору R1 еквівалентної схеми та результатами вимірювання мостовим методом при частотах $10 \div 70$ кГц, тому їх використовували при аналізі залежностей електропровідності від температури $\sigma = l/s \cdot R_1$.

Залежності електропровідності всіх синтезованих та досліджених зразків твердих розчинів системи $PbF_2-NdF_3-SnF_2$ від температури (рис. 5, табл. 1) умовно можна розділити на дві області: низькотемпературну та високотемпературну. Перехід між ними реєструється в

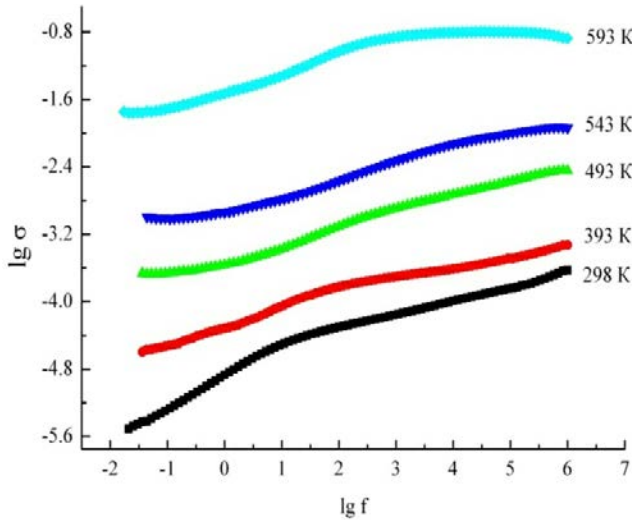


Рис. 4. Залежність електропровідності полікристалічного зразку $Pb_{0.76}Nd_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ від частоти при різних температурах.

інтервалі температур 400÷470 К. Як у високотемпературній області, так і в області низьких температур ці залежності задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса-Френкеля (пряма в координатах $\lg \sigma T - 1/T$).

Незначне заміщення (3,0 мол.%) йонів Pb^{2+} на Nd^{3+} в структурі $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ обумовлює підвищення електропровідності при $T > 530$ К ($6.88 \cdot 10^{-2}$ См/см порівняно з $2.41 \cdot 10^{-2}$ См/см для вихідного зразку $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$). В області більш низьких температур електропровідність зразків даного складу зменшується, наближаючись до значень, характерних для β - $PbSnF_4$. Енергія активації провідності при цьому зростає у всьому інтервалі температур (табл. 1).

Подальше збільшення концентрації йонів Nd^{3+} у синтезованих зразках обумовлює зростання їх фторид-іонної провідності в усьому інтервалі температур (рис. 5). Слід зазначити, що зразки із вмістом

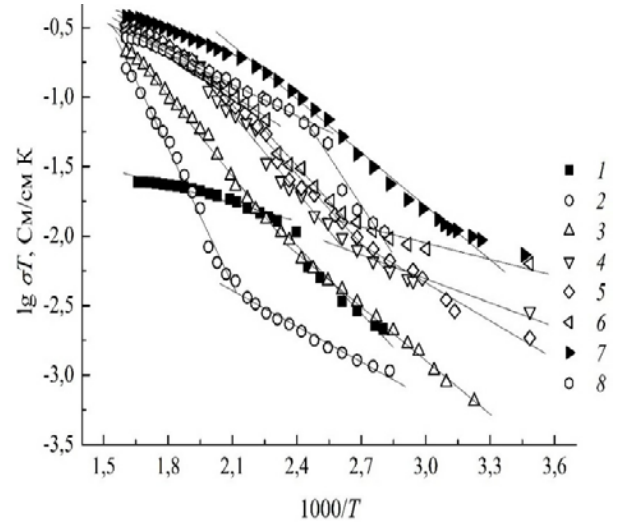


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів $Pb_{0.86-x}Nd_xSn_{1.14}F_{4+x}$ при вмісті NdF_3 (мол.%): 1 – 0,0; 2 – 3,0; 3 – 7,0; 4 – 10,0; 5 – 13,0; 6 – 15,0; 7 – 17,0; 8 – 20,0.

10-15 мол.% NdF_3 при $T > 500$ К мають співставимі значення електропровідності. При більш низьких температурах провідність тим вища, чим більша концентрація замісника. Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації має зразок складу $Pb_{0.69}Nd_{0.17}Sn_{1.14}F_{4.17}$. Подальше збільшення вмісту трифториду неодиму (понад 18 мол.%) у структурі зразку $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ призводить до зниження електропровідності, що може бути обумовлено утворенням додаткової фази NdF_3 . На користь цього свідчать результати рентгенофазового аналізу продуктів синтезу зразків з високим вмістом трифториду неодиму (рис. 1).

Загалом заміщення частини іонів Pb^{2+} катіонами Nd^{3+} в зразку складу $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ сприяє збільшенню його електропровідності в усьому інтервалі температур та концентрацій (рис. 6).

Т а б л и ц я 1

Параметри електропровідності зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ із різним вмістом трифториду неодиму

Зразок	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
$Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$	0.28	9.06	$2.9 \cdot 10^{-3}$	373
	0.18	6.67	$1.75 \cdot 10^{-2}$	473
	0.1	4.64	$2.41 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,83}Nd_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	0.19	2.30	$1.28 \cdot 10^{-3}$	373
	0.67	7.49	$6.88 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,81}Nd_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	0.16	1.76	$2.23 \cdot 10^{-3}$	373
	0.46	4.96	$9.35 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,79}Nd_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	0.29	4.08	$3.35 \cdot 10^{-3}$	373
	0.38	5.21	0.13	573
$Pb_{0,76}Nd_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$	0.13	2.18	$8.03 \cdot 10^{-3}$	373
	0.39	5.71	$7.42 \cdot 10^{-2}$	473
	0.2	3.91	0.27	573
$Pb_{0,73}Nd_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	0.14	2.23	$9.8 \cdot 10^{-3}$	373
	0.31	4.32	$8.5 \cdot 10^{-2}$	473
	0.25	4.01	0.26	573
$Pb_{0,71}Nd_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	0.1	1.77	$1.25 \cdot 10^{-2}$	373
	0.31	4.84	$9.93 \cdot 10^{-2}$	473
	0.24	4.26	0.24	573
$Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$	0.1	2.29	$3.68 \cdot 10^{-2}$	373
	0.34	5.71	0.21	473
	0.18	3.92	0.33	573

При цьому енергія активації іонної провідності зразків $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ при температурах нижчих за 400 К зменшується зі збільшенням вмісту NdF_3 .

Методом Хебба-Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки величини менша за іонну, а числа переносу за іонами фтору близькі до теоретичних та не залежать від вмісту замісника (табл. 2).

Важливу інформацію про природу носіїв заряду в досліджуваній системі отримували методом високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії. Типові спек-

три ЯМР на ядрах ^{19}F на прикладі твердого розчину складу $Pb_{0,73}Nd_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$ представлені на рис. 7. Загальний вид отриманих спектрів свідчить про те, що у кристалічній ґратці аніони фтору займають структурно неоднакові позиції [24, 25].

Розрізняють позицію F(1) жорсткої ґратки з нерухожими аніонами, що знаходяться на осях третього порядку, позицію F(2) з локально рухливими аніонами на тих же осях та міжвузлові аніони фтору F(3). Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл аніонів фтору між позиціями, які вони займають у криста-

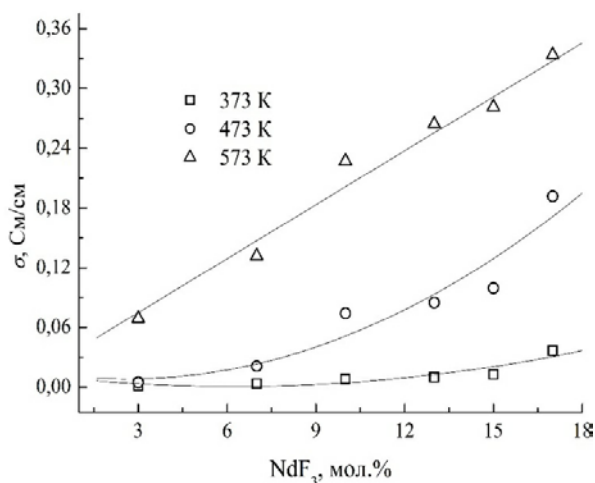


Рис. 6. Залежність електропровідності зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ від вмісту NdF_3 при різних температурах

Т а б л и ц я 2

Електронна провідність та числа переносу зразків твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ різного складу при 373 К

Зразок	$\sigma_{ел},$ См/см	$\sigma_{питт},$ См/см	t_{F^-}
$Pb_{0,83}Nd_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	$1.52 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,81}Nd_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	$3.26 \cdot 10^{-5}$	$2.23 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,79}Nd_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$3.35 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,76}Nd_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$	$5.97 \cdot 10^{-5}$	$8.03 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,73}Nd_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	$6.28 \cdot 10^{-5}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	0,99
$Pb_{0,71}Nd_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	$8.05 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	0,99
$Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$	$3.68 \cdot 10^{-2}$	0,99

лічній ґратці [24, 25]. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю стає вузька складова спектру, що характеризує високорухливі міжвузлові йони. Такий перерозподіл аніонів притаманний переважній більшості фторидпровідних фаз флюоритової та тісонітової структур [25].

Трансформація форми резонансної смуги в області температур 150–453 К спряжена зі значним зменшенням ΔH від 202 до 60 кґц (рис. 8).

Розклад спектрів ЯМР ^{19}F синтезованих зразків на складові, що характеризують положення аніонів фтору в певних позиціях кристалічної ґратки, виконано згідно з роботою [26, 27] (рис. 7).

Оскільки площа складових компонентів спектру пропорційна кількості аніонів фтору, що знаходяться в тій чи іншій позиції, можна в першому наближенні кількісно оцінити їх частку у загальній кількості при різних температурах. Так, наприклад, частка «високорухливих» аніонів фтору, що знаходяться у міжвузлових просторах кристалічної ґратки (позиція F(3), складова спектру P_3) при 150 К не перевищує 20% і зростає зі збільшенням температури до 50% при 300 К та 72% при 453 К за рахунок залучення фторид-іонів з локально рухливої F(2) та нерухливої F(1) позицій (рис. 9). Причому, до температури 270 К, як видно із приведених даних, в основному зменшується кількість аніонів, що знаходяться в позиції F(2) (площа складового компоненту P_2). Кількість аніонів фтору, що знаходяться у позиції F(1) (площа складового компоненту P_1), практично не змінюється. При вищих температурах вони також переходять у міжвузлові позиції F(3). Слід зазначити, що частка високорухливих фонів фтору у кристалічній ґратці за однакової температури зростає зі збільшенням вмісту NdF_3 . Так, наприклад, за температури 298 К для зразків із вмістом 3→5→7→10→13→15 мол.% частка високорухливих аніонів F^- змінюється таким чином 40→42→45→47→50→52%.

Отримані результати дають підстави вважати, що перенос заряду у зразках твердих розчинів $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ за-

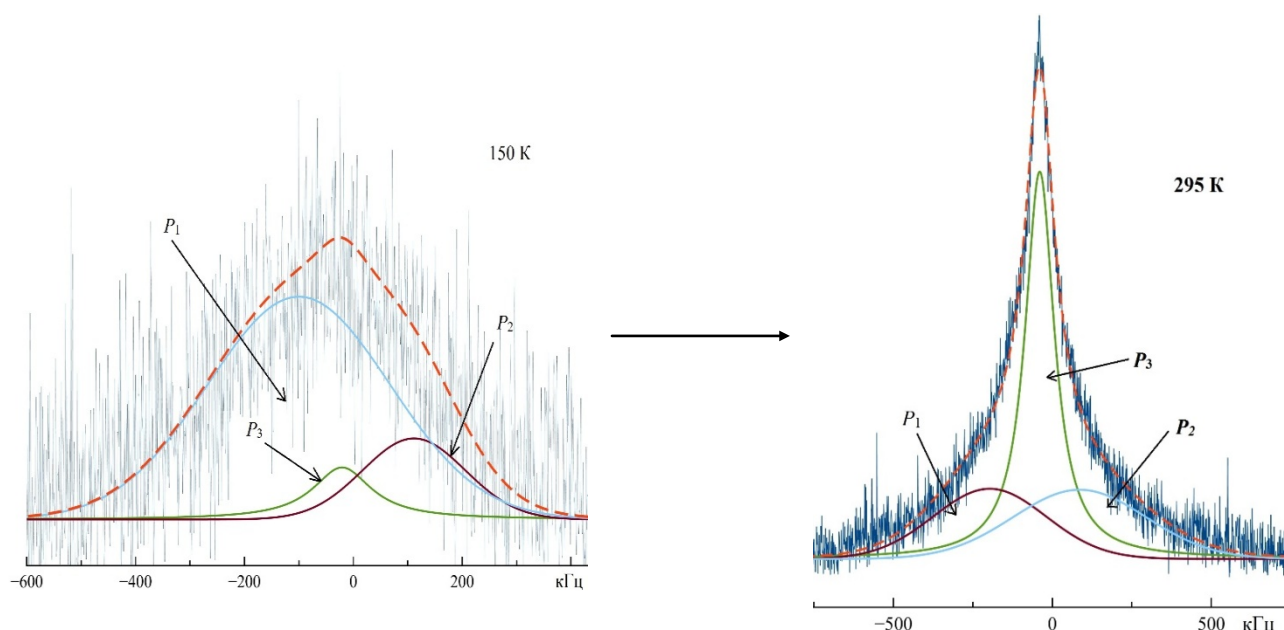


Рис. 7. Трансформація спектрів ЯМР та еволюція компонентного складу спектрів ЯМР для твердого розчину $\text{Pb}_{0.73}\text{Nd}_{0.13}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.13}$

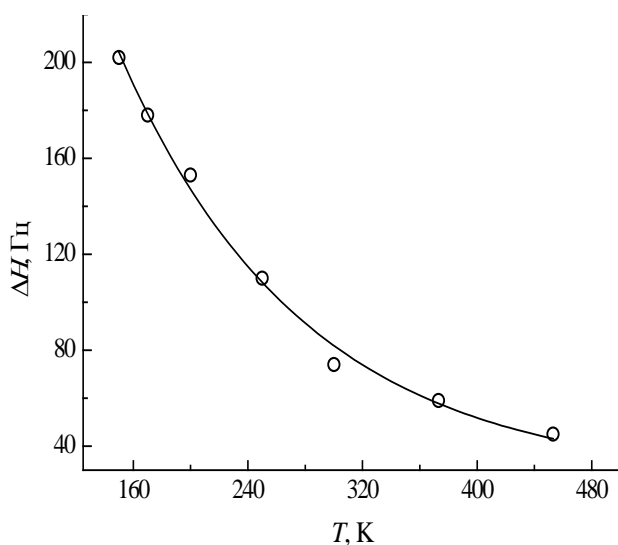


Рис. 8. Залежність ΔH спектрів ЯМР твердого розчину $\text{Pb}_{0.73}\text{Nd}_{0.13}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.13}$ від температури

безпечують високорухливі міжвузлові аніони фтору, кількість яких зростає зі збільшенням температури та збільшенням вмісту гетеровалентних йонів Nd^{3+} .

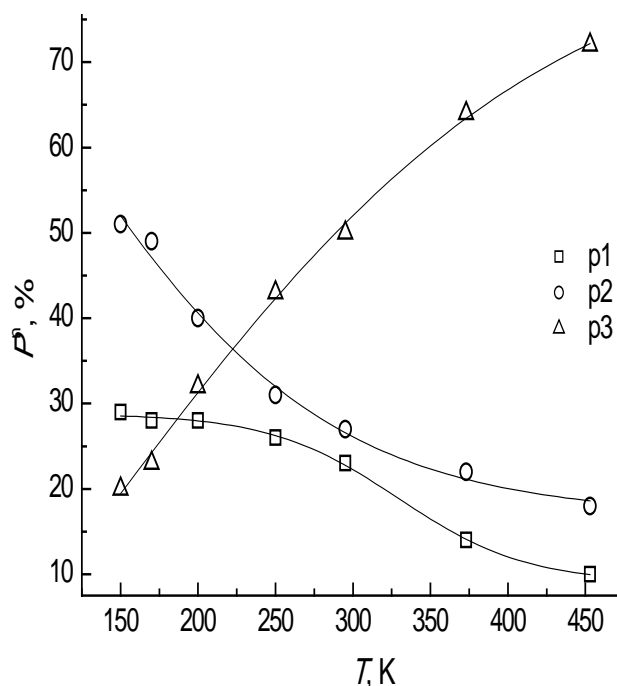


Рис. 9. Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній ґратці зразку $\text{Pb}_{0.73}\text{Nd}_{0.13}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.13}$ при різних температурах

ВИСНОВКИ. При заміщенні у складі твердого розчину $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ до 17 мол.% катіонів Pb^{2+} йонами Nd^{3+} утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою β - $PbSnF_4$. Збільшення концентрації катіонів Nd^{3+} у складі синтезованих зразків сприяє збільшенню їх електропровідності в усьому інтервалі температур, що дозволяє цілеспрямовано керувати її параметрами. Найбільшу електропровідність та найменшу енергію активації має зразок складу $Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$ ($\sigma_{373}=3.68 \cdot 10^{-2}$ См/см), електропровідність якого на порядок величини більша у порівнянні з вихідним зразком ($Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$) і на два порядки у порівнянні з β - $PbSnF_4$.

В аніонній підґратці синтезованих фторидпровідних фаз йони фтору займають три структурно-нееквівалентні позиції. Зі збільшенням температури концентрація міжвузлових аніонів зростає. Перенос заряду у синтезованих фторидпровідних фазах забезпечують міжвузлові аніони фтору, числа переносу не менші за 0,99 і практично не залежать від концентрації трифториду неодима.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $PbF_2-NdF_3-SnF_2$

Погоренко Ю.В. *, Нагорный А.А.,
Омельчук А.А.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины
Киев, пр. Палладина, 32/34

* e-mail: pogorenkovulija@gmail.com

Определено, что замещение в составе фторидпроводящей фазы $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ части

катионов свинца катионами неодима (до 17 мол. %) способствует увеличению ее электропроводности во всем температурном интервале, причем тем больше, чем выше концентрация гетеровалентного заместителя. Наивысшую проводимость ($\sigma_{373}=3.68 \cdot 10^{-2}$ См/см) и наименьшую энергию активации имеет образец $Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$. Синтезированные фазы изоструктурные β - $PbSnF_4$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/nmm$), анионы фтора в них находятся в трех структурно-неэквивалентных позициях. Перенос заряда обеспечивают высокоподвижные межвузельные анионы фтора, концентрация которых с увеличением температуры и содержание NdF_3 возрастает. Числа переноса за анионами фтора становятся не меньше 0,99 и практически не зависят от концентрации трифторида неодима.

К л ю ч е в ы е с л о в а: фторидпроводящие фазы, фториды свинца, олова, гетеровалентное замещение, фторид неодима, электропроводность, числа переноса.

SYNTHESIS AND ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS
OF THE SYSTEM $PbF_2-NdF_3-SnF_2$

Pohorenko Yu.V. *, Nagornyi A.A.,
Omel'chuk A.O.

V.I. Vernadsky Institute of General and
Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine
Kyiv, Palladin Ave., 32/34

* e-mail: pogorenkovulija@gmail.com

In the system $PbF_2-NdF_3-SnF_2$ are formed solid solutions of the heterovalent substitution $Pb_{0,86-x}Nd_xSn_{1,14}F_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,17$) with structure of β - $PbSnF_4$. At $x > 0,17$ on the X-ray diffractograms, in addition to the basic structure, additional peaks are recorded to the reflexes of

the individual NdF_3 . For single-phase solid solutions, the calculated parameters of the crystal lattice are satisfactorily described by the Vegard rule. The introduction of ions of Nd^{3+} into the initial structure leads to an increase in the parameter c of the elementary cell from 51.267 Å for $x = 0,03$ to 51.577 Å for $x = 0.17$. The replacement of a part of leads ions to neodymium ions an increase in electrical conductivity compared with $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$. The slight replacement (3.0 mol. %) of Pb^{2+} ions by Nd^{3+} in the structure of $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ causes an increase in the electrical conductivity at $T > 530$ K ($6.88 \cdot 10^{-2}$ S/cm compared to $2.41 \cdot 10^{-2}$ S/cm for the initial sample compound $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$). In the region of lower temperatures, the electrical conductivity of the samples of this composition decreases, and below that temperature, on the contrary, slightly reduces the electrical conductivity, approaching the values characteristic of $\beta\text{-PbSnF}_4$. The activation energy of the conductivity thus increases over the entire temperature range. A further increase in the concentration of Nd^{3+} ions in the synthesized samples causes an increase in their fluoride-ion conductivity throughout the temperature range. It should be noted that samples with a content of 10-15 mol% NdF_3 at $T > 500$ K have comparable conductivity values. At lower temperatures, the higher the conductivity, the higher the concentration of the substituent. The highest conductivity and the lowest activation energy have the sample $\text{Pb}_{0.69}\text{Nd}_{0.17}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_{4.17}$ ($\sigma_{373} = 3.68 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 0,1$ eV). The fluorine anions in synthesized phases are in three structurally-equivalent positions. The charge transfer is provided by the highly mobile interstitial fluorine anions, whose concentration increases with increasing temperature and concentration of NdF_3 . The transfer numbers for fluorine anions are not less than 0.99, practically independent of the concentration of neodymium trifluoride.

К e y w o r d s: fluoride conductive phase, lead and tin fluorides, heterovalent substitution, fluoride neodymium, electrical conductivity, transport numbers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gschwinda F., Rodriguez-Garciaa G., Sandbecka D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmanna N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2016. – V. 182. – P. 76–90.
2. Nakajima T., Groult H. *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion*. – Elsevier, 2015. – 439 p. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
3. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 272. – P. 39–44.
4. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2013. – V. 117. – P. 4943–4950.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: Обзор // *Кристаллография*. – 2007. – **52**, № 5. – С. 870–892.
6. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // *Российский химический журнал*, 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 58–63.
7. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. Электрофизические свойства

- тва $PbSnF_4$, полученного различными методами // Неорган. материалы. – 2001. – **37**, (11). – С. 1378–1382.
8. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Там же. – 1997. – 33, №1. – С.5–16.
 9. Вакуленко А.М., Укше Е.А. Электропроводность твердого электролита $PbSnF_4$ // Электрохимия, 1992. – 28, №9. – С. 1257–1264.
 10. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. 1992. – 51. – P. 53.
 11. Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskii V. V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) with β - $PbSnF_4$ structure // Solid State Ionics, 2019. V.338, P. 80–86. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
 12. Mohammad, J. Chable, R. Witter, M. Fichtner, M. Anji Reddy // ACS Applied Energy Materials, 2018. (DOI: 10.1021/acsaem.8b00864)
 13. Трновцова В., Федоров П.П., Фурач И. Фторидные твердые электролиты // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 668–678.
 14. Погоренко Ю.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ / Ю.В. Погоренко, Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук, В.В. Трачевский // Электрохимия. – 2016. – **52**, № 4. – С. 427–437.
 15. Погоренко Ю.В., Пшеничный Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ та $K_xPbSn_{1-x}F_{4+x}$ // Укр. хім. журн. – 2018. – **84**, №11. – С. 20-25.
 16. Погоренко Ю.В., Нагорний А.А., Пшеничный Р.М., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $RbF-PbF_2-SnF_2$ // УХЖ, 2019. – Т. 85, №5.
 17. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung // Z. Elektrochem. – 1956. – **60**. – P. 4–7.
 18. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
 19. Irvine J.T.S, Sinclair D.C., West A.R. // Adv. Mater. 1990. No 3. P.132-138.
 20. Jonscher A.K. // Nature. 1977. V.267. P.673-679.
 21. Funke K. // Prog. Solid State Chem. 1993. V. 22. P. 111-195.
 22. Ghosh A. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra / A. Ghosh, M. Sural // Europhysics Letters. – 1999. – V. 47, N. 6. – P. 688-693.
 23. Ghosh A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure / A. Ghosh, A. Pan // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84, N. 10. – P. 2188-2190.
 24. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. // Физика тв. тела. – 1986. – 28, №9. – С. 2644–2647.
 25. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. Ионная подвижность и проводимость в кристаллических фазах в системах $PbSnF_4-MF$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структур. химии. – 2012. – 53, № 2. – С.305–309.

26. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
27. Almond D.P. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity / D.P. Almond, A.R. West // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9–10, Part 1. – P. 277–282.

REFERENCES

- Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. **182**: 76.
- Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. (Elsevier, 2015). ISBN: 978-0-12-800679-5.
- Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*. 2015. **272**: 39.
- Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**: 4943.
- Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides-Solid electrolytes for electrochemical devices: A review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
- Potanin A.A. Solid state chemical source based in ionic conductor type lanthan trifluoride. *Russian Chemistry Journal*. 2001. **45** (5–6): 58.
- Sorokin N.I., Fedorov P.P., Nikol'skaya O.K., Nikeeva O.A., Rakov E.G., Ardashnikova E.I. Electrical properties of PbSnF₄ materials prepared by different methods. *Inorganic Materials*. 2001. **37** (11): 1178.
- Sorokin N.I., Fedorov P.P. Superionic materials based on lead fluoride. *Inorganic Materials*. 1997. **33** (1): 1.
- Vakulenko AM, Uksha E.A. Electrical conductivity of solid electrolyte PbSnF₄. *Soviet Electrochemistry*. 1992. **28** (9): 1257.
- Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal PbSnF₄ substituted by aliovalent cations Zr⁴⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺ and Na⁺. *Solid State Ionics*. 1992. **52** (1–2): 53.
- Pohorenko Yu.V., Pshenichnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskii V.V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with β-PbSnF₄ structure. *Solid State Ionics*. 2019. **338**: 80. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
- Mohammad, J. Chable, R. Witter, M. Fichtner, M. Anji Reddy // *ACS Applied Energy Materials*, 2018. (DOI: 10.1021/acsaem.8b00864)
- Trnovcova T., Fedorov P.P., Furar I. Fluoride solid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009. **45** (6): 630.
- 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-x}YF₃-SnF₂ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
- Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів K_xPb_{1-x}SnF_{4-x} та K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84** (11): 20.

16. Погоренко Ю.В., Нагорний А.А., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи $RbF-PbF_2-SnF_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. **85** (5): 60.
17. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**: 4.
18. Urusov V.S. Theoretical Crystal Chemistry. Manual (Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1987). [in Russian].
19. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.* 1990. **3**: 132.
20. Jonscher A.K. The “universal” dielectric response. *Nature*. 1977. **267**: 673.
21. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*. 1993. **22** (2): 111.
22. Ghosh A., Sural M. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra. *Europhys. Lett.* 1999. **47** (6): 688.
23. Ghosh A., Pan A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure. *Physical Review Letters*. 2000. **84** (10): 2188.
24. Izosimova M.G., Livshits A.I., Buznik V.M., Fedorov P.P., Krivandina E.A., Sobolev B.P. Diffusion mechanism of fluorine ions in solid electrolytes having the tysonite structure. *Soviet Physics Solid State*. 1986. **28** (9): 1482.
25. Kavun V. Ya., Ryabov A. I., Telin I. A. et al. NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in $PbSnF_4$ doped with alkali metal fluoride. *Journal of Structural Chemistry*. 2012. **53** (2): 290.
26. Gabuda S.P., Gagarin Y., Polishchuk S.A. NMR of inorganic fluorides. (Moscow: Atomizdat, 1978). [in Russian].
27. Almond D.P., West A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10** (Part 1): 277.

Надійшла 11.05.2020