

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$

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

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

\*e-mail: pogorenkojulija@gmail.com

Встановлено, що в системі  $\text{PbF}_2\text{-SmF}_3\text{-SnF}_2$  утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$  ( $0 < x \leq 0,15$ ), ізоструктурні  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . Заміщення частини йонів свинцю йонами самарію сприяє підвищенню електропровідності порівняно з вихідною фазою  $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ . Найбільші значення електропровідності та найменша енергія активації іонної провідності характерні для сполуки  $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,1}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,1}$  ( $\sigma_{373} = 1,08 \cdot 10^{-2}$  См/см). Методом поляризаційного насичення Хебба – Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки менша за іонну, а числа переносу за йонами фтору складають 0,99 та не залежать від вмісту замісника.

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

**ВСТУП.** У зв'язку з поступовим зменшенням кількості літєвої сировини та складністю вторинного перероблення відпрацьованих літєвих джерел струму існує необхідність у розробленні хімічних джерел струму, що відповідатимуть вимогам сучасного ринку мікроелектроніки та матимуть низку переваг в експлуатаційних характеристиках перед аналогами. Необхідною умовою для цього є пошук і вдосконалення електродних та електролітних матеріалів, які матимуть в основі сполуки з більш ефективними в плані економічної та екологічної вигоди характеристиками [1, 2].

У цьому відношенні фторид-іонні батареї (ФІБ) можуть стати альтернативою літєвим джерелам струму [1, 3]. ФІБ можуть

забезпечити високу питому ємність, широке вікно електрохімічного потенціалу, високу надійність та тривалий термін служби. Завдяки великій реакційній здатності фтор утворює міцні сполуки з багатьма металами, для яких характерні великі значення енергії Гіббса  $\Delta G_{\text{утв}}$ , а отже, і електрорушійної сили утворення  $\Delta E_{\text{утв}} = -\Delta G_{\text{утв}}/nF$ . Беручи до уваги те, що деякі фториди металів уже за температур, близьких до кімнатних, мають високу ( $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-3}$  См/см) уніполярну електропровідність, яку забезпечують аніони фтору, та незначну електронну складову  $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-8}$  См/см [4–6], вони привабливі для створення електродних та електролітних матеріалів хімічних джерел струму.

Однією з необхідних умов успішної реалізації фторидпровідних хімічних джерел струму є розроблення та пошук нових твердих електролітів, які забезпечують не лише швидкий зворотний перенос заряду між електродами, але й мають високу електрохімічну стійкість. Особливу увагу привертають до себе фторидпровідні фази на основі фторидів свинцю (II) та олова (II). Станом на сьогодні досить ретельно досліджено вплив на провідність  $PbSnF_4$  заміщення частини катіонів свинцю катіонами тривалентних металів [7–9]. 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, є значно вищою порівняно з вихідним  $PbSnF_4$ . Максимальну провідність мають тверді розчини, що містять у своєму складі 10,0–15,0 % мол. трифториди неодиму, самарію або ітрію [7].

Відомо, що підвищити електропровідність фторидів можна не лише за рахунок введення замісників, а й шляхом відхилення від еквімолярного співвідношення вихідних компонентів [5]. Виходячи з того, що високорухливі аніони фтору у твердих розчинах системи  $(1-x)PbF_2 - xSnF_2$  координують саме в площинах катіонної підґратки, де розміщено йони  $Sn^{2+}$  [9–12], то можна припустити, що збільшення кількості  $SnF_2$  сприятиме підвищенню електропровідності сполук. Зокрема встановлено, що збільшення вмісту дифториду олова у системі  $PbF_2-SnF_2$  з утворенням нестехіометричної фази  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  дозволяє за  $T > 450$  К підвищити провідність майже на порядок величини порівняно зі сполукою  $\beta$ - $PbSnF_4$  [9]. Одночасне замі-

щення частини йонів свинцю йонами рубідію у цій нестехіометричній фазі сприяє утворенню твердих розчинів гетеровалентного заміщення  $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$  при  $0 < x \leq 0,2$  ( $M=Rb$ ), електропровідність яких значно вища порівняно з вихідним твердим розчином та  $\beta$ - $PbSnF_4$ . Найвищу провідність мають зразки при  $x \geq 0,15$  ( $\sigma_{573} = 0,34 - 0,41$  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) [13]. При цьому введення одновалентного йона в катіонну підґратку збільшує кількість вакансій аніонів фтору.

Оскільки серед твердих розчинів  $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$  ( $Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$ ) зі структурою  $\beta$ - $PbSnF_4$  найвищу провідність мають сполуки з трифторидами неодиму, самарію або ітрію, то дослідження впливу заміщення в катіонній підґратці нестехіометричної фази  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  наведеними йонами на електропровідність отриманих фторидів викликає певний інтерес. Введення йонів  $Ln^{3+}$  повинно сприяти збільшенню концентрації міжвузлових аніонів фтору, а отже, й електропровідності. Тому з метою цілеспрямованого пошуку високі провідних матеріалів як електролітів для хімічних джерел струму було синтезовано низку складних фторидів на основі нестехіометричної фази  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  при гетеровалентному заміщенні частини йонів  $Pb^{2+}$  катіонами  $Sm^{3+}$  та досліджено електропровідні властивості синтезованих фторидів.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Синтез полікристалічних зразків фторидпровідних фаз у системі  $0,86(xSmF_3 - (1-x)PbF_2) - 1,14SnF_2$  проводили методом плавлення. Попередньо висушені вихідні фториди ( $SmF_3$ ,  $PbF_2$  і  $SnF_2$ , «х. ч.»)

зважували у необхідних кількостях, ретельно перетирали в агатовій ступці та переміщували у платиновий тигель. Синтез проводили в інтервалі температур 773–823 К в атмосфері аргону упродовж 20 хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі «ДРОН-3М» із  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та оброблення дифрактограм використовували базу даних ICDD і комп'ютерні програми Match! і UnitCell.

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двоелектродної схеми за допомогою електрохімічного модуля «Autolab» (Ecochemie) та частотного аналізатора «FRA» (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот  $10^{-1}$ – $10^6$  Гц (за амплітуди вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц із використанням двоелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмопідводами до зразків слугували гладенькі 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 самих прес-формах із дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 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 поляризаційним методом Хебба – Вагнера [14, 15] в електрохімічній комірці  $(-)\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{ТЕЛ} | \text{Pt}(+)$ , де  $\text{Ni} + \text{NiF}_2$  – оборотний відносно аніонів фтору електрод, Pt – блокуючий електрод. Катод виготовляли із суміші порошоків нікелю, фторидів нікелю та кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1 відповідно. Фторид кальцію використовували для усунення електродної поляризації, нікелевий порошок виконував функцію електроннопровідного матеріалу. Термостатовану комірку поляризували джерелом постійного струму Б5–43, ступінчасто збільшуючи потенціал із кроком 0,1 В в інтервалі потенціалів 0,0 ÷ 2,5 В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром «АВМ-4307».

Методом РФА встановлено, що при заміщенні частини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  катіонами  $\text{Sm}^{3+}$  однофазні тверді розчини  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$  зі структурою  $\beta\text{-PbSnF}_4$  (тетрагональна сингонія) утворюють при  $x \leq 0,15$ . При  $x > 0,16$  на рентгенівських дифрактограмах фіксують роздвоєння основного піку (інтенсивність 100 %) зі збереженням структури  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . Це може свідчити про утворення двох твердих розчинів наведеної структури з дещо відмінним складом.

Слід зазначити, що на рентгенівських дифрактограмах всіх синтезованих зразків за кутів  $\sim 24,3$  та  $27,6$  град. реєструють піки, що не відповідають жодній з вихідних речовин ( $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SmF}_3$ ,  $\text{SnF}_2$ ) чи їхнім оксидам або оксифторидам. Розраховані параметри кристалічної ґратки не суперечать правилам Веґарда і Ретгерса [16], їх представлено в таблиці 1.

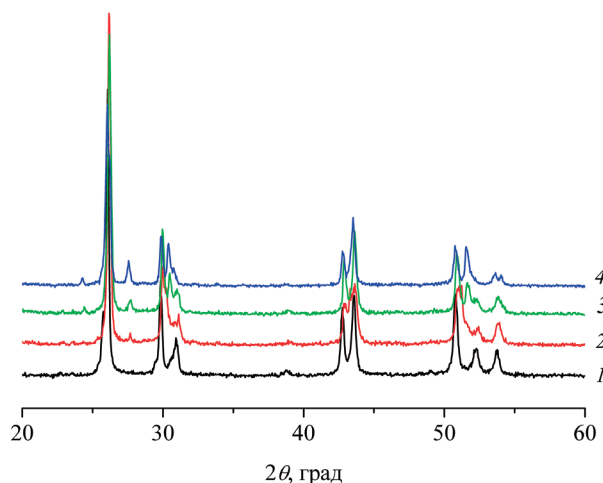


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків складних фторидів при заміщенні йонів  $Pb^{2+}$  за вмісту  $SmF_3$ ,  $x$ : 1 – 0,0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,15

Таблиця 1.

**Параметри комірок кристалічних ґраток твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$**

Зразок	$a(\pm 0.0006)$ , Å	$c(\pm 0.0023)$ , Å	$V(\pm 0.060)$ , Å <sup>3</sup>
$Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$	4,2295	11,5518	206,6
$Pb_{0,83}Sm_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	4.1982	11.6049	204.5
$Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	4.2095	11.5711	205.0
$Pb_{0,79}Sm_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	4.2098	11.5357	204.4
$Pb_{0,76}Sm_{0,1}Sn_{1,14}F_{4,1}$	4.2161	11.5540	205.4
$Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	4.2194	11.6773	207.9
$Pb_{0,71}Sm_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	4.2213	11.6585	206.0

Залежності електропровідності всіх синтезованих та досліджених зразків твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$  від температури (рис. 1) умовно можна розділити на дві області: низькотемпературну та високотемпературну. Перехід між ними реєструють в інтервалі температур 430÷470 К.

Як у високотемпературній області, так і в області низьких температур ці залежності задовільно апроксимують рівнянням Арреніуса – Френкеля (пряма в координатах  $\lg \sigma T - 1/T$ ).

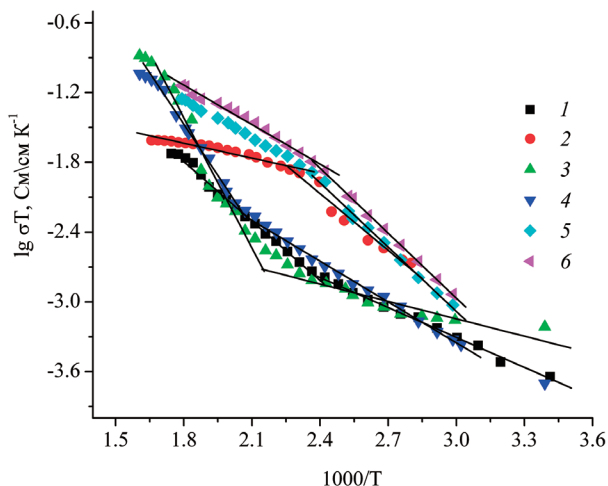


Рис. 2. – Температурні залежності електропровідності твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$  та вихідних сполук: 1 –  $\beta$ - $PbSnF_4$ ; 2 –  $Pb_{0,86}Sm_{0,03}Sn_{1,14}F_4$ ; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,10; 6 – 0,13 мол. часток  $SmF_3$

Введення  $SmF_3$  при  $x \leq 0,08$  у вихідну структуру сприяє зменшенню електропровідності отриманих зразків в усьому температурному інтервалі порівняно з  $Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$  (табл. 2, рис. 2), наближаючи їх до значень електропровідності  $\beta$ - $PbSnF_4$ . Проте за температур, вищих за 520 К, електропровідність твердих розчинів майже втричі вища за значення для  $\beta$ - $PbSnF_4$  ( $\sigma_{553} = 0,054$  та  $0,017$  См/см відповідно) та у два рази вища за електропровідність вихідної фази  $Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$  ( $\sigma_{553} = 0,054$  та  $0,023$  См/см відповідно). Подальше збільшення концентрації йонів  $Sm^{3+}$  у структурі вихідного фториду  $Pb_{0,86}Sm_{0,0}Sn_{1,14}F_4$  призводить до збільшення електропровідності в усьому

інтервалі температур. Найбільш суттєво вплив гетеровалентного замісника проявляється за температур, вищих за 420 К. Так, наприклад, значення електропровідності для твердих розчинів  $Pb_{0,76}Sm_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$  та  $Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$  при  $T=500$  К становить 0,038 та 0,046 См/см відповідно, тоді як для сполуки  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  вона складає 0,02 См/см. Отже, заміщення частини іонів  $Pb^{2+}$  іонами  $Sm^{3+}$  у фторидпровідній фазі  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  сприяє підвищенню електропровідності майже на порядок величини порівняно з вихідною фазою (табл. 2):  $\sigma_{373}=0,0108$  та  $0,0029$  См/см,  $\sigma_{573}=0,12$  та  $0,0241$  См/см для твердого розчину  $Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$  та  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  відповідно.

Таблиця 2.

**Параметри електропровідності  
твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$**

Зразок	$\Delta E_a$ , eV	$\sigma$ , См/см	T, К
$Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$	0,28	$2,9 \cdot 10^{-3}$	373
	0,1	$2,41 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,83}Sm_{0,03}Sn_{1,14}F_{4,03}$	0,13	$7,85 \cdot 10^{-4}$	373
	0,81	$3,21 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$	0,14	$9,07 \cdot 10^{-4}$	373
	0,83	$4,03 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,79}Sm_{0,07}Sn_{1,14}F_{4,07}$	0,27	$1,1 \cdot 10^{-3}$	373
	0,68	$6,71 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,76}Sm_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$	0,16	$1,08 \cdot 10^{-2}$	373
	0,3	0,12	573
$Pb_{0,73}Sm_{0,13}Sn_{1,14}F_{4,13}$	0,31	$2,84 \cdot 10^{-3}$	373
	0,43	$9,27 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0,71}Sm_{0,15}Sn_{1,14}F_{4,15}$	0,19	$4,18 \cdot 10^{-3}$	373
	0,46	$9,52 \cdot 10^{-2}$	573

У загальному випадку заміщення частини йонів  $Pb^{2+}$  йонами  $Sm^{3+}$  у структурі  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  призводить до збільшення електропровідності у високотемператур-

ній області порівняно з вихідною фазою  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ .

Енергія активації іонної провідності зі збільшенням вмісту  $SmF_3$  в низькотемпературній області в загальному випадку зростає, а за температур, вищих за 430 К, навпаки, зменшується. При цьому введення трифториду самарію ( $x \leq 0,05$ ) при  $T < 400$  К призводить до зменшення енергії активації іонної провідності майже вдвічі (0,14 та 0,28 eV для твердого розчину  $Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$  та  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  відповідно), тоді як вище цієї температури спостерігають різке збільшення  $E_a$  (0,83 та 0,1 eV для твердого розчину  $Pb_{0,81}Sm_{0,05}Sn_{1,14}F_{4,05}$  та  $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$  відповідно). Із подальшим збільшенням концентрації трифториду самарію енергія активації в низькотемпературній області зростає, а у високотемпературній зменшується. Можна відмітити, що як і для твердих розчинів  $Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x}$ , залежність електропровідності твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$  проходить через максимум при  $x=0,1$  (рис. 3) [7].

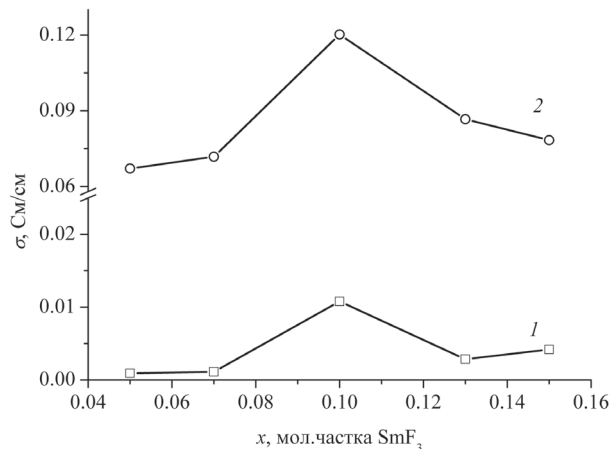


Рис. 3. Залежність електропровідності твердих розчинів  $Pb_{0,86-x}Sm_xSn_{1,14}F_{4+x}$  від вмісту трифториду самарію за різних температур: 1 – 373 К; 2 – 573 К

Вклад електронної провідності синтезованих фторидпровідних фаз визначали методом Хейбба – Вагнера з вольтамперних характеристик електрохімічної комірки  $\text{Ni}+\text{NiF}_2+\text{CaF}_2$  | електроліт |  $\text{Pt}$  [14]. При накладанні потенціалу на електрохімічну комірку з кроком 0,2 В на залежності  $I_s = f(E)$  за певних значень потенціалів спостерігають область, в якій струм досягає певних стаціонарних значень  $I_s$  (рис. 4).

Оцінку електронної провідності та чисел переносу іонів фтору у синтезованих зразках твердих розчинів  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14-4+x}\text{F}_{4+x}$  проводили за рівняннями:

$$\sigma_{en} = \frac{I_s Fl}{RTS} \quad \text{та} \quad t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}$$

де  $\sigma_{en}$  – електронна провідність,  $I_s$  – струм насичення,  $T$  – температура в К,  $R$  – універсальна газова стала,  $S$  – площа контакту,  $F$  – постійна Фарадея,  $l$  – товщина електроліту. Отримані результати наведено в табл. 3.

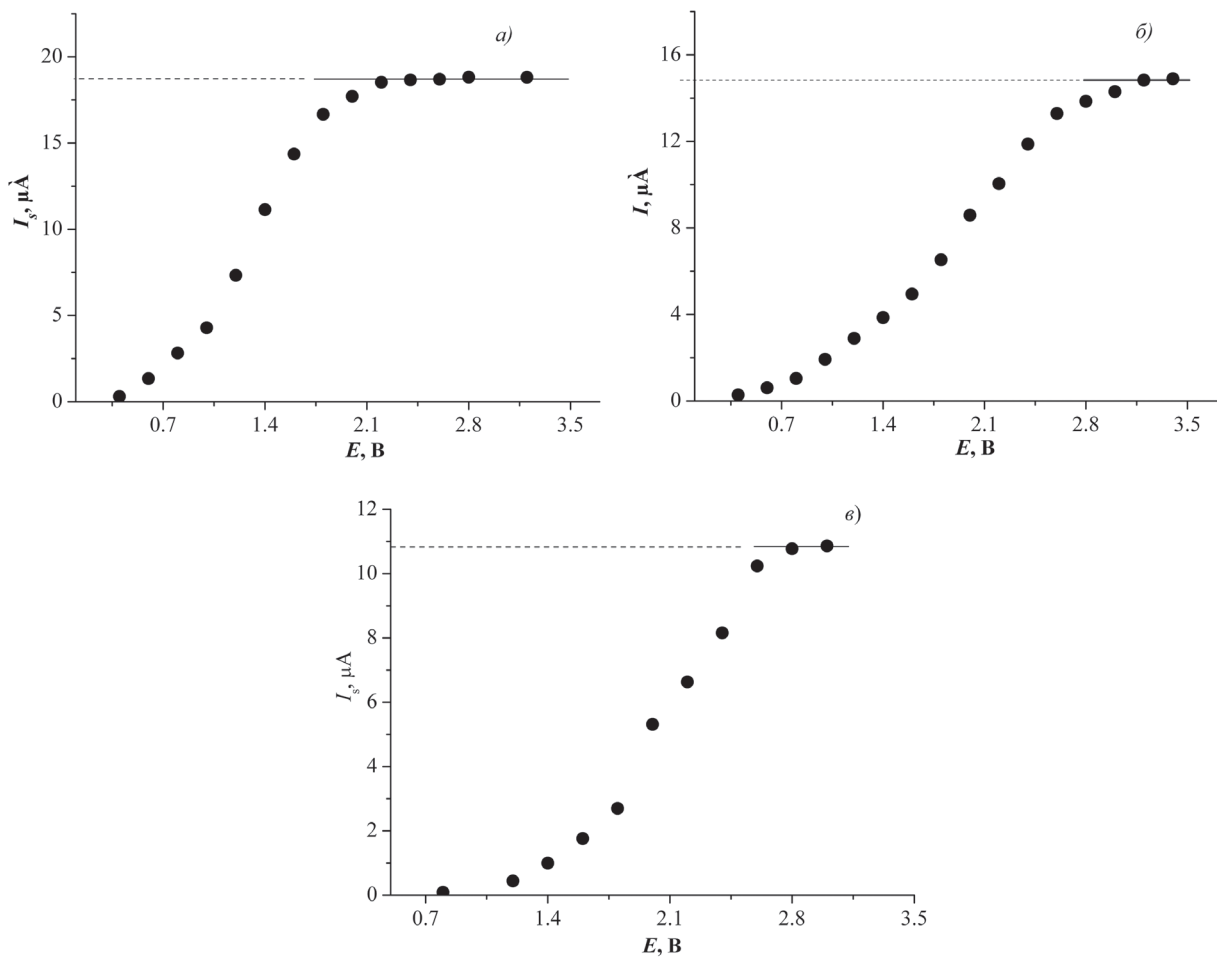


Рис. 4. Залежність сили струму, що проходить через комірку  $\text{Ni}+\text{NiF}_2+\text{CaF}_2$  |  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14-4+x}\text{F}_{4+x}$  |  $\text{Pt}$ , від прикладеної напруги за 373 К для  $x$ : а – 0,05; б – 0,07; в – 0,1

Таблиця 3.

Електронна провідність та числа переносу твердих розчинів  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$  за 373 К

Зразок	$I_s, \mu\text{A}$	$\sigma_{ep}, \text{Cm/cm}$	$t_{F^-}$
$\text{Pb}_{0,81}\text{Sm}_{0,05}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,05}$	18,7	$8,57 \cdot 10^{-5}$	0.99
$\text{Pb}_{0,79}\text{Sm}_{0,07}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,07}$	14,9	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0.99
$\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$	10,8	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0.99
$\text{Pb}_{0,73}\text{Sm}_{0,13}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,13}$	5,8	$5,37 \cdot 10^{-5}$	0.99

**ВИСНОВКИ.** При заміщенні частини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  іонами  $\text{Sm}^{3+}$  ( $x \leq 0,15$ ) у фторид-провідній фазі  $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  утворюються однофазні тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою  $\beta\text{-PbSnF}_4$ , параметри комірок кристалічної ґратки яких задовільно описують правила Вегарда та Ретгерса.

Зі збільшенням вмісту іонів  $\text{Sm}^{3+}$  у складі твердих розчинів їхня електропровідність зростає у всьому інтервалі температур, досягаючи максимальних значень при  $x=0,1$ . При цьому найбільшу електропровідність та найменшу енергію активації мають фази  $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$  ( $\sigma_{373} = 1,08 \cdot 10^{-2} \text{Cm/cm}$ ). Заміщення частини іонів  $\text{Pb}^{2+}$  іонами  $\text{Sm}^{3+}$  у фторидпровідній фазі  $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  сприяє підвищенню електропровідності майже на порядок величини порівняно з вихідною фазою.

Методом поляризаційного насичення Хейбба – Вагнера визначено, що електронна провідність зразків на 2 порядки менша за іонну, а числа переносу за іонами фтору складають 0,99 та не залежать від вмісту замісника.



Роботу виконано в рамках проекту № 0119U001824 за фінансової підтримки НАН України.

### CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS

$\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$

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

*V. I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Prospekt Palladina 32/34, Kyiv 03142, Ukraine*

\*e-mail: *pogorenkoyulija@gmail.com*

In the  $\text{PbF}_2 - \text{SmF}_3 - \text{SnF}_2$  system, heterovalent substitution solid solutions  $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sm}_x\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$  ( $0 < x \leq 0.15$ ) with the structure  $\beta\text{-PbSnF}_4$  are formed. The unit cell parameters of solid solutions are satisfactorily described by Vegard's rules. The electrical conductivity of the obtained samples decreases in the entire temperature range compared to  $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  due to the introduction of  $\text{SmF}_3$  (at  $x \leq 0.08$ ) in the initial structure. It brings them closer to the values of the electrical conductivity of  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . However, at temperatures above 520 K, the electrical conductivity of solid solutions is almost twice higher than that of the initial phase  $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  ( $\sigma_{553} = 0.054$  and  $0.023 \text{ S/cm}$ , respectively). The electrical conductivity of solid solutions increases with the  $\text{Sm}^{3+}$  content, reaching maximum values at  $x=0.1$ . The  $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$  phases have the highest electrical conductivity and the lowest

activation energy ( $\sigma_{373} = 1.08 \cdot 10^{-2}$  S/cm). The substitution of  $\text{Pb}^{2+}$  ions by  $\text{Sm}^{3+}$  ions in the fluoride-conducting phase  $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$  helps to increase the electrical conductivity by almost an order of magnitude compared to the initial phase and by two orders of magnitude compared to  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . The ionic conductivity activation energy increases in the low-temperature region generally with increasing the  $\text{SmF}_3$  content and decreases proportionally at temperatures above 430 K. The nature of the dependence of the activation energy on the concentration of the heterovalent substituent and its value indicate that the conductivity of the obtained samples is provided by highly mobile interstitial fluoride ions in the structure of solid solutions. The Hebb-Wagner polarization saturation method was used to determine the electronic conductivity of the samples. It is 2 orders of magnitude lower than the ionic one. The fluorine ion transfer numbers are 0.99 and do not depend on the substituent content.

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

## ЛІТЕРАТУРА

1. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion // Elsevier. – 2015. – P. 439. (ISBN: 978-0-12-800679-5)
2. Amatucci G. G., Pereira N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – 1– 28, No. 4. – P. 243–262.
3. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck 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. – 182. – P. 76–90.
4. Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты // Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с.
5. Укше Е. А. Твердые электролиты // Е. А. Укше, Н. Г. Букун. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
6. Сорокин Н. И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорганические материалы. – 1997. – 33, №1. – С. 5–16.
7. Pohorenko Yu. V., Pshenychnyi R. M., Omelchuk A. O., Trachevskii V. V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$  (Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with  $\beta\text{-PbSnF}_4$  structure // Solid State Ionics. – 2019. – 338. – P. 80–86. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
8. Pogorenko Yu. V., Pshenichnyi R. N., Omelchuk A. A. and Trachevskii V. V. Electric Conductivity of Heterovalent Substitution Solid Solutions of the  $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$  System // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – 52, No. 4. – P. 374–384. (Doi: 10.1134/S102319351604011X)
9. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. I. On  $\text{PbSnF}_4$ : Relation between structure and conductivity // Solid State Ionics. – 1981. – 2. – P. 87–90.
10. Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. II. On the binary



- system  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$  // *Solid State Ionics*. – 1981. – 2. – P. 91–94.
- Lagassie P., Grannec J., Re'au J.M. Etude comparative des proprietes electriques des solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{2+}\text{F}_2$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{4+}\text{F}_{2+2x}$  ET  $\text{Pb}_{1-x}(\text{Sn}_{0.5}^{2+}\text{Sn}_{0.5}^{4+})\text{xF}_{2+x}$  // *Solid State Ionics*. – 1986. – 21. – P. 343–348.
  - Ito Y., Mukoyama T., Yoshikado S., Ashio K. et al. Ionic conduction and crystal structure of  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  ( $x \leq 0.3$ ) // *Solid State Ionics*. – 1998. – 106. – P. 291–299.
  - Погоренко Ю. В., Нагорний А. А., Пшенничний Р. М., Омельчук А. О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи  $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$  // *УХЖ*, 2019. – 85, № 5. – С. 60–68. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5>. 2019.60-68)
  - Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung // *Zeitschrift für Elektrochemie*. – 1956. – 60. – P. 47.
  - Wagner J. B., Wagner C. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides // *The Journal of Chemical Physics*. – 1957. – 26, Is. 6. – P. 1597–1601.
  - Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия: учебное пособие. – М.: Изд-во МГУ. – 1987. – 275 с.
  - electrode materials for advanced energy storage devices. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2007. 128 (4): 243.
  - Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck 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. 182: 76.
  - Gurevich Yu. Ya. Solid electrolytes. (Moscow: Science, 1986) [in Russian]
  - Ukshe E. A., Bukun N. G. Solid electrolytes. (Moscow: Science, 1977) [in Russian]
  - Sorokin N.I. Superionic materials based on lead difluoride. *Inorganic materials*. 1997. 33 (1): 5.
  - Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskii V. V. Conductivity of solid solutions of heterovalent substitution  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$  (Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with  $\beta\text{-PbSnF}_4$  structure. *Solid State Ionics*. 2019. 338: 80. (DOI: 10.1016/j.ssi.2019.05.001)
  - Pogorenko Yu.V., Pshenichnyi R.N., Omelchuk A.A. and Trachevskii V.V. Electric Conductivity of Heterovalent Substitution Solid Solutions of the  $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$  System. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. 52 (4): 374. (Doi: 10.1134/S102319351604011X)
  - Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. I. On  $\text{PbSnF}_4$ : Relation between structure and conductivity. *Solid State Ionics*. 1981. 2: 87.
  - Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. II. On the binary sys-

## REFERENCES

- Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. *Elsevier*. 2015. (ISBN: 978-0-12-800679-5)
- Amatucci G.G., Pereira N. Fluoride based

- tem  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ . *Solid State Ionics*. 1981. **2**: 91.
11. Lagassie P., Grannec J., Re'au J.M. Etude comparative des proprietes electriques des solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{2+}\text{F}_2$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x^{4+}\text{F}_{2+2x}$  et  $\text{Pb}_{1-x}(\text{Sn}_{0,5}^{2+}\text{Sn}_{0,5}^{4+})_x\text{F}_{2+x}$ . *Solid State Ionics*. 1986. **21**: 343.
  12. Ito Y., Mukoyama T., Yoshikado S., Ashio K. et al. Ionic conduction and crystal structure of  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  ( $x \leq 0.3$ ). *Solid State Ionics*. 1998. **106**: 291.
  13. Pogorenko Yu.V., Nagorny A.A., Pshenichny R.M., Omelchuk A.O. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of systems  $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$ . *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85** (5): 60. (<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>)
  15. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1956. **60**: 4.
  15. Wagner J.B., Wagner C. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides. *The Journal of Chemical Physics*. 1957. **26** (6): 1597.
  16. Urusov V.S. Theoretical crystal chemistry: A textbook. (M.: Publishing house of Moscow State University, 1987) [in Russian]

Статтю надіслано 18.12.2020.