

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ФТОРИДНИХ ФАЗ

СКЛАДУ $\text{BaPb}_x\text{Sn}_{0.86-x}\text{F}_{1.14}\text{F}_4$

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

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна***e-mail: nahornyi.anton@gmail.com*

Встановлено, що за часткової або повної заміни катіонів плюмбуму катіонами барію у фторидпровідній фазі складу $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{BaPb}_x\text{Sn}_{0.86-x}\text{F}_{1.14}\text{F}_4$, де x набуває значень $0 \leq x \leq 0.86$. Симетрія кристалічної ґратки синтезованих фаз в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.43$ відповідає структурному типу $\beta\text{-PbSnF}_4$ (просторова група $P4/nmm$), а при збільшенні вмісту фториду барію їхня кристалічна ґратка перебудовується і наближається до структурного типу BaSnF_4 зі збереженням просторової групи симетрії. Досліджено провідні властивості синтезованих фаз.

Фторидпровідна фаза складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ порівняно з відомими на сьогодні фторидпровідними фазами, ізоструктурними $\beta\text{-PbSnF}_4$, має найвищу електропровідність у широкому інтервалі температур. При 373 К її провідність майже на два порядки величини перевищує провідність $\beta\text{-PbSnF}_4$ і складає 0,12 См/см. Методом ЯМР ^{19}F визначено, що електропровідність забезпечують в основному міжвузлові аніони фтору, які локалізовані між шарами катіонів барію та стануму. Числа переносу за аніонами фтору у синтезованих фазах відповідають теоретичним.

Ключові слова: фториди стануму, плюмбуму, барію; фторидпровідні фази, ізова-
лентне заміщення, електропровідність.

ВСТУП. Зростаюча потреба в джерелах електричної енергії потребує вдосконалення існуючих та розроблення нових хімічних джерел струму. Одним із привабливих шляхів вирішення зазначеної проблеми – вдосконалення та створення джерел струму нового покоління, можуть бути фторид-іонні батареї (ФІБ). Їхня теоретична питома енергія залежно від комбінації

електродних та електролітних матеріалів є значно вищою за аналогічну характеристику літій-іонних батарей (ЛІБ), її оцінюють величиною близько 5 кВт·г/дм³ [1]. Широкомасштабне практичне використання ФІБ обмежене відсутністю належним чином розроблених матеріалів, які б забезпечували зворотний перенос заряду через межу розділу фаз електрод/електроліт [2].

Серед розмаїття відомих фторидпровідних фаз, які можна використати для створення ФІБ, відомо щонайменше три структурні типи фторидів. Це фторидпровідні фази тісонітової ($\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_{3-x}$, М – гетеровалентний замісник із різними ступенями окиснення); флюоритової ($\text{M}_{1-x}\text{M}^*_x\text{F}_{2-x}$, М – лужноземельні елементи, свинець та олово, М* – гетеровалентний замісник) та гагаринітової (MPbLnF_6 , М = К, Rb; Ln = La, Nd, Sm) структур [3].

Із них кращу провідність мають фториди зі структурою флюориту, зокрема, ізоструктурні тетрагональні модифікації $\beta\text{-PbSnF}_4$. Фториди гагаринітової структури мають дещо меншу провідність, поступаються їм представники тісонітової структури, однак для них характерне найширше вікно потенціалів електрохімічної стійкості. При виборі сполук – кандидатів для створення електролітних матеріалів, ФІБ потрібно мати на увазі не лише провідні характеристики, а й напругу їхнього електрохімічного розкладу.

Провідність тетрагональної модифікації $\beta\text{-PbSnF}_4$ при 373 К та її термодинамічну напругу розкладу оцінюють величиною $1 \cdot 10^{-3}$ См/см та 3.3 В відповідно [3]. Ставлячи за мету покращити характеристики цієї добре дослідженої сполуки, звернули увагу на ізоструктурний цій сполуці тетрафлюоростанат барію (BaSnF_4), що за цією ж температурою має значно нижчу провідність ($3.5 \cdot 10^{-4}$ См/см при 300 К), але дещо вищу напругу розкладу (4.5 В) [4], крім цього, не містить у своєму складі токсичного фториду плюмбуму.

Відомо [5], що фторид стануму (II) в складі твердих фторидпровідних фаз покращує їхні електропровідні власти-

вості. Так, провідність твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.1-0.4$) зі структурою флюориту (BaF_2), утворених методом механохімічного синтезу, зростає зі збільшенням вмісту SnF_2 у зразку.

Раніше було показано, [6], що заміна частини фториду плюмбуму у сполуці $\beta\text{-PbSnF}_4$ фторидом стануму сприяє підвищенню електропровідності. Найвищу електропровідність ($\sigma = 3 \cdot 10^{-5}$ С/см при $T = 373$ К) має фторидпровідна фаза складу $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$.

Складні фториди $\beta\text{-PbSnF}_4$ та BaSnF_4 на сьогодні є одними з найкращих фторидпровідних електролітів. Вони є типовими представниками родини складних фторидів MSnF_4 (М=Ca, Ba, Sr, Pb), у кристалічній ґратці яких катіони металів розташовані подвійними шарами вздовж осі «с»: $[-\text{M}-\text{M}-\text{Sn}-\text{Sn}-\text{M}-\text{M}-]$. Провідність таких фаз залежить від місць локалізації аніонів фтору між шарами катіонів, їхнього розміру та поляризуючої сили (e/r^2) катіонів. Незважаючи на те, що PbSnF_4 та BaSnF_4 є ізоструктурними, провідність останньої сполуки майже на два порядки величини менша за провідність першої. Провідні властивості сполук такого типу суттєво залежать не тільки від дефектів кристалічної ґратки, але й від місць їхньої локалізації в аніонній підґратці між шарами катіонів [7]. З огляду на це було синтезовано та досліджено провідні властивості фторидпровідних фаз $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, у якій частину катіонів плюмбуму заміщено катіонами барію. Катіон барію, на відміну від катіонів плюмбуму та стануму, не має на зовнішній електронній оболонці неподіленої електронної пари (s^2), яка є стереоактивною і суттєво впливає на стереометрію координаційного

багатогранника катіонів, а отже, і на рухливість аніонів фтору [7].

Метою виконаних досліджень було з'ясувати вплив ізовалентного замісника – катіона барію, на провідні властивості утворених фторидпровідних фаз, встановити область існування твердих розчинів заміщення, що утворюються, визначити залежність електропровідності від концентрації замісника.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. Синтез полікристалічних зразків фторидпровідних фаз $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ проводили методом сплавлення. Попередньо висушені вихідні фториди (BaF_2 , 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 протягом 20 хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі «ДРОН-3М» із CuK_α -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та оброблення дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell.

Вивчення елементарного складу отриманих зразків проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа, оснащеного енергодисперсійним спектрометром AZtecOne з детектором X-MaxN20.

Електропровідність синтезованих зразків фторидпровідних фаз визначали методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двоелектродної схеми за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатора 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 із використанням двоелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2.0–3.0 мм. Струмopідводами 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 визначали поляризаційним методом Хебба – Вагнера [8] в електрохімічній комірці (–) $\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{ТФПЕ} | \text{Pt}(+)$, де ТФПЕ – твердий фторидпровідний електроліт досліджуваного складу. Термостатовану комірку поляризували джерелом постійного струму Б5-43, ступінчасто збільшуючи потенціал із кроком 0.1 В в інтервалі потенціалів 0.0÷3.0 В. Струм, що протікав через комірку, вимірювали цифровим вольтметром «АВМ-4307».

Спектри ЯМР ^{19}F реєстрували спектрометром 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 смуги спектра ЯМР на половині висоти (ΔH) вимірювали в кГц із похибкою, що не перевищувала 1%. Отримані експериментальні дані обробляли із застосуванням комп'ютерних програм MestReNova і MagicPlot.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Методом РФА встановлено, що за часткової або повної заміни катіонів плюмбуму катіонами барію у фторидпровідній фазі складу $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, де x набуває значень $0 \leq x \leq 0.86$. Симетрія кристалічної ґратки синтезованих фаз в інтервалі

концентрацій $0 \leq x \leq 0.43$ відповідає структурному типу $\beta\text{-PbSnF}_4$ (просторова група $R4/nmm$), при збільшенні вмісту фториду барію параметри кристалічної ґратки наближаються до структурного типу BaSnF_4 (рис. 1) зі збереженням просторової групи симетрії.

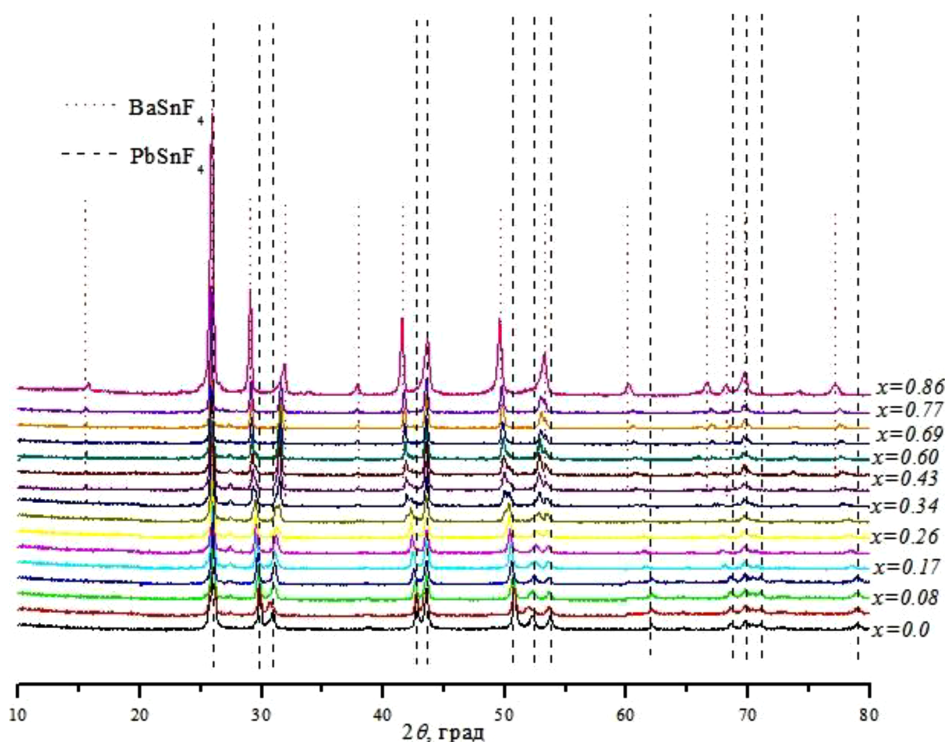


Рис. 1. Дифрактограми твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$
Figure 1. Diffractograms of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions.

За основними піками еталонних карток, що представлені на рис. 1, за допомогою програми UnitCell розраховано значення параметрів кристалічних комірок отриманих твердих розчинів. Для розрахунку використовували такі дані:

— PbSnF_4 з параметрами $a=4.2236 \text{ \AA}$, $c=11.4291 \text{ \AA}$, $V=203.40 \text{ \AA}^3$ (JCPDS card No. 85-2480);

— BaSnF_4 з параметрами $a=4.3564 \text{ \AA}$, $c=11.2890 \text{ \AA}$, $V=214.25 \text{ \AA}^3$ (JCPDS card No. 38-0738).

Оскільки радіус йона барію більший, ніж плюмбуму (0.135 та 0.119 нм відповідно), зі збільшенням вмісту замісника (фториду барію) об'єм елементарної комірки зростає (рис. 2). Параметр « a » елементарної комірки твердих розчинів збільшується

пропорційно до вмісту BaF_2 , а параметр «с» зменшується (рис. 2). Збільшення об'єму елементарної комірки дає підстави вважати, що не лише відсутність на зовнішній електронній оболонці неподіленої електро-

ної пари (s^2), але й ця обставина повинна сприяти зростанню рухливості йонів фтору в кристалічній структурі синтезованих фаз за рахунок розширення каналів провідності фтору.

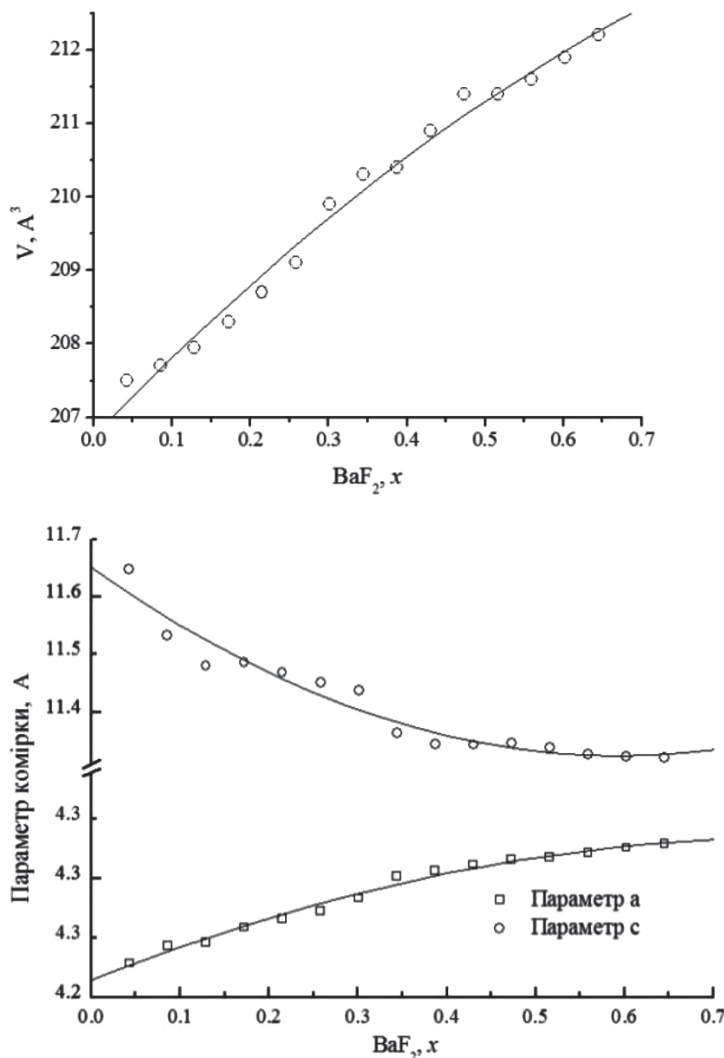


Рис. 2. Зміна об'єму елементарної комірки та параметрів кристалічної ґратки твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ залежно від вмісту BaF_2

Figure 2. Changes in unit cell volume and crystal lattice parameters of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions depending on BaF_2 content.

Склад утворених фаз контролювали за допомогою енергодисперсійного рентгеновського аналізу (EDX), аналіз проводили у кількох випадково обраних точках зразка. За результатами аналізу вміст елементів у перерахунку на фториди у синтезованих

зразках кількісно відповідає складу вихідної шихти солей для синтезу. На рис. 3 на прикладі твердого розчину $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ показано розподіл елементів згідно результатів EDX, а в таблиці 1 наведено атомний вміст елементів для цього зразка.

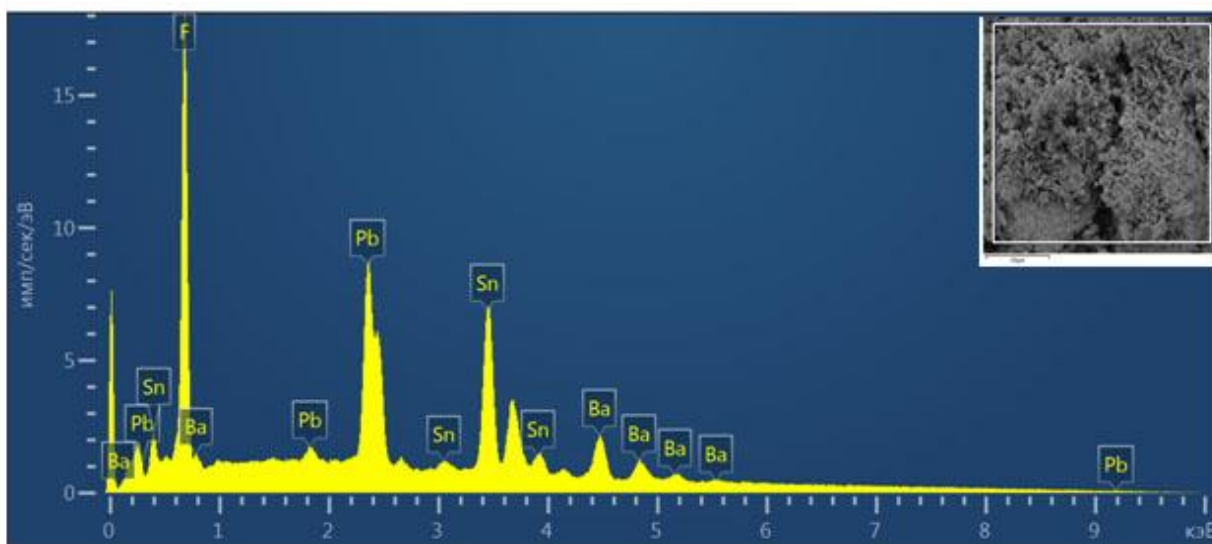


Рис. 3. EDX-спектр елементів у зразку $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$
 Figure 3. EDX spectrum of elements in the $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ sample.

Table 1. Atomic content of elements in $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solution. Мої
 Таблиця 1 – Атомний вміст елементів у твердому розчині $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$

Елемент	Тип лінії	Мас. %	Атом. %	Атом. теор. %
F	К-серія	16.56	59.86	66.67
Sn	L-серія	36.42	21.07	19.00
Ba	L-серія	20.73	10.36	7.17
Pb	M-серія	26.29	8.71	7.16
Всього		100.00	100.00	100.00

Електропровідність синтезованих зразків твердих розчинів досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу. Аналіз результатів імпедансних досліджень показав, що в координатах Найквіста (рис. 4) незалежно від складу годографи імпедансу всіх досліджуваних зразків у високочастотній області представлені одним деформованим півколом або частиною кола, що при переході в низькочастотну область перетворюється у прямолінійну залежність. Такий вигляд

імпедансних діаграм характерний для переважної більшості полікристалічних твердих електролітів [9].

Форма отриманих імпедансних діаграм свідчить про відсутність істотного внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих фаз у їхню загальну об'ємну провідність. Підтвердженням цього є розраховані значення ємності комплексної провідності зразків за частот f_m , що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл. Їхня величина має

порядок $(1.0-4.0) \cdot 10^{-11}$ і значно менша, ніж ємність провідності поверхні кристалітів $(10^{-9}-10^{-7})$ Ф [10].

Залежності провідності отриманих зразків від частоти і температури в координатах Боде представлено на рисунку 5. Такі

залежності провідності від частоти типові для переважної більшості йонних провідників і задовільно описані модельними уявленнями про стрибковий механізм провідності [10].

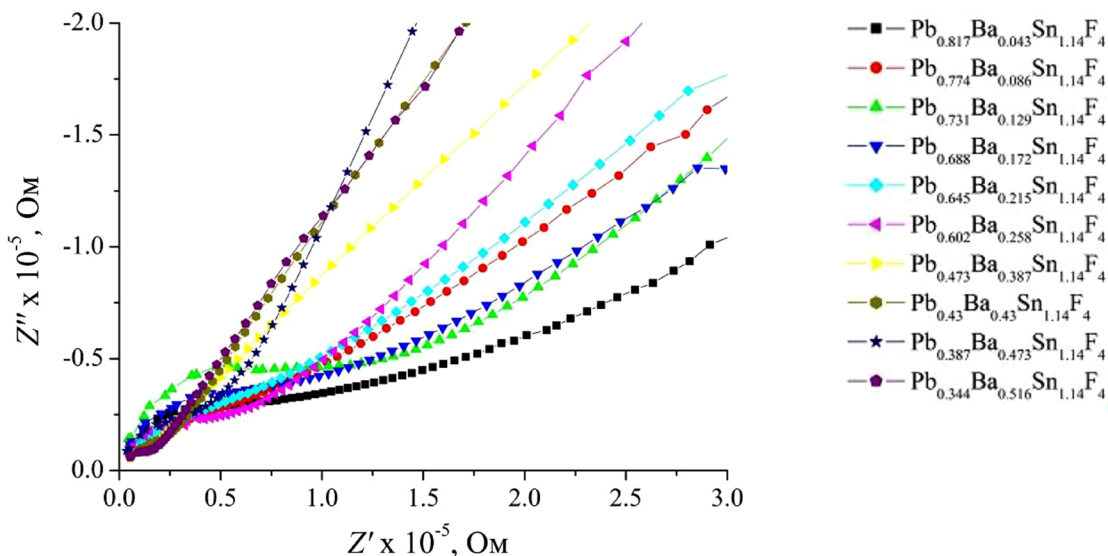


Рис. 4. Імпедансні діаграми зразків твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ при $0.04 \leq x \leq 0.52$, $T = 300$ K

Figure 4. Impedance diagrams of samples of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions where $0.04 \leq x \leq 0.52$, $T = 300$ K.

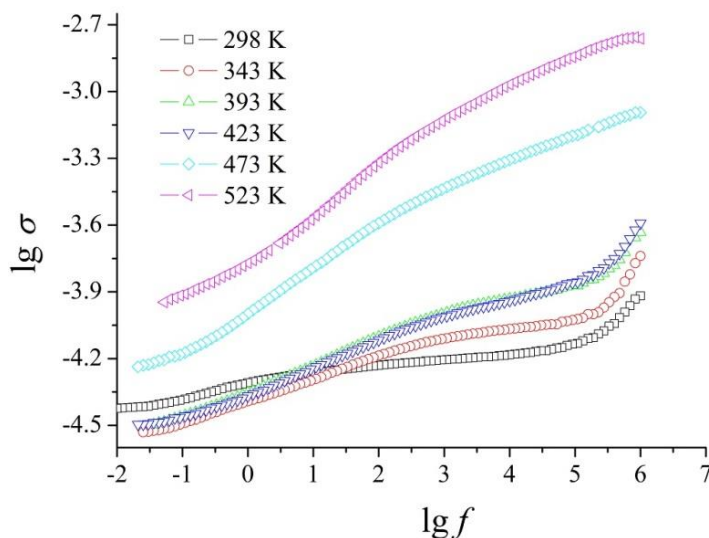


Рис. 5. Залежність електропровідності полікристалічного зразка твердого розчину складу $\text{Pb}_{0.21}\text{Ba}_{0.65}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ від частоти за різних температур

Figure 5. Electrical conductivity on frequency dependence of a polycrystalline sample of a $\text{Pb}_{0.21}\text{Ba}_{0.65}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solution at different temperatures.

Залежність об'ємної провідності синтезованих зразків від температури задовільно описано рівнянням Арреніуса – Френкеля $\sigma T = A \exp(-\Delta E_a/kT)$, де A – передекспоненціальний множник, ΔE_a – енергія активації провідності, k – стала Больцмана.

Із наданих на рис. 6 даних видно, що в

системі координат $\lg \sigma T - 1000/T$ залежності практично всіх досліджених зразків характеризуються наявністю незначного зламу у температурному інтервалі 400–480 K, притаманному більшості твердих електролітів із флюоритовою та антифлюоритовою структурою [11].

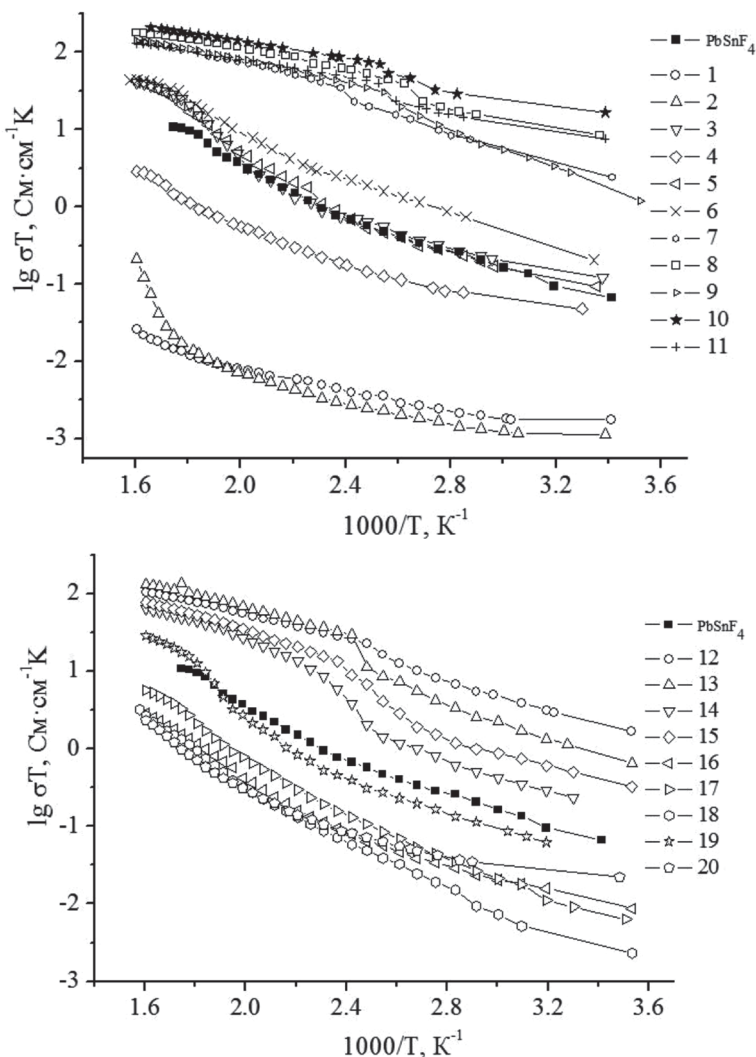


Рис. 6. Політерми електропровідності твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ при x : 1 – 0.4; 2 – 0.09; 3 – 0.13; 4 – 0.17; 5 – 0.22; 6 – 0.26; 7 – 0.30; 8 – 0.34; 9 – 0.39; 10 – 0.43; 11 – 0.47; 12 – 0.52; 13 – 0.56; 14 – 0.60; 15 – 0.65; 16 – 0.69; 17 – 0.73; 18 – 0.77; 19 – 0.82; 20 – 0.86

Figure 6. Polytherms of electrical conductivity of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions where x : 1 – 0.4; 2 – 0.09; 3 – 0.13; 4 – 0.17; 5 – 0.22; 6 – 0.26; 7 – 0.30; 8 – 0.34; 9 – 0.39; 10 – 0.43; 11 – 0.47; 12 – 0.52; 13 – 0.56; 14 – 0.60; 15 – 0.65; 16 – 0.69; 17 – 0.73; 18 – 0.77; 19 – 0.82; 20 – 0.86.

Електропровідність зразків синтезованих твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ із вмістом катіонів барію $x \leq 0.17$ менша за електропровідність вихідної фторидпровідної фази $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ (рис. 6, кр.1–4). Характер залежностей електропровідності від температури зразків за вмісту фториду барію, що відповідає значенню $x \leq 0.09$, подібний до аналогічної залежності $\beta\text{-PbSnF}_4$, але значення електропровідності в зазначеному інтервалі температур на два порядки величини менші (рис. 6, кр.1–2). Зі збільшенням вмісту катіонів барію в інтервалі $0.13 \leq x \leq 0.26$) зразки синтезованих твердих розчинів набувають електропровідності, вищої за електропровідність $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, лише за температур, вищих за 500 К. При цьому характер політерм у координатах $\lg \sigma T - 1000/T$ такий самий, як і у $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Електропровідність зразків, які містять дифторид барію в межах $(0.30 \leq x \leq 0.44)$, є вищою за електропровідність як вихідного зразка $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, так і $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ ($\sigma = 0.12 \text{ См/см}$, $E_a = 0.11 \text{ еВ}$ при 373 К). За зазначеної температури провідність цієї фази майже у 100 разів перевищує провідність $\beta\text{-PbSnF}_4$ (рис. 7).

Значення енергій активації йонної провідності синтезованих твердих розчинів розраховували за кутом нахилу лінійних ділянок політерм провідності в координатах $\ln \sigma T - 1/T$. Отримані результати та параметри провідності синтезованих фторидпровідних фаз представлено у табл. 2.

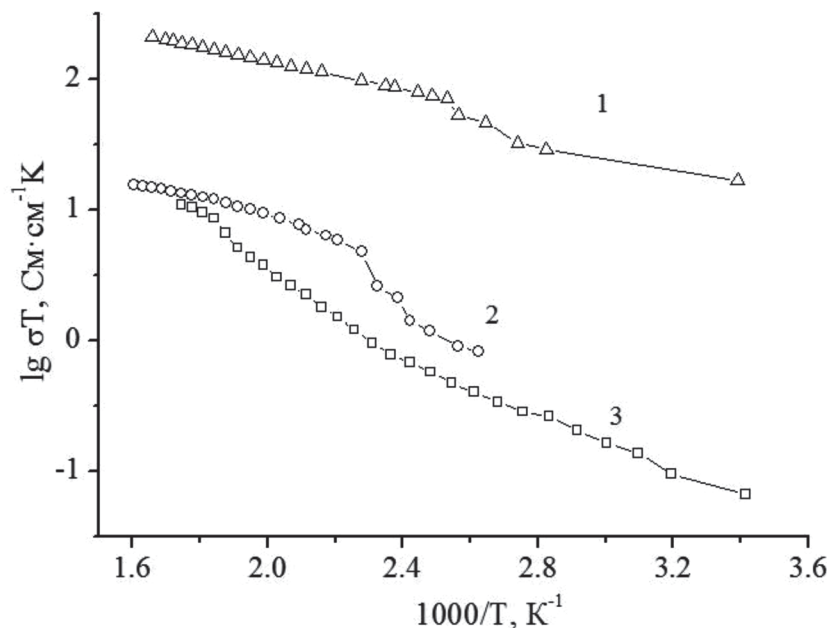


Рис. 7. Політерми електропровідності зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ (1), $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ (2) та $\beta\text{-PbSnF}_4$ (3)

Figure 7. Polytherms of electrical conductivity of $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ (1), $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ (2) and $\beta\text{-PbSnF}_4$ (3) solid solutions.

Таблиця 2 – Параметри електропровідності твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$
Table 2. Electrical conductivity parameters of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions.

Вміст BaF_2 , x	E_a , eV	σ , Cm/cm	T , K	Вміст BaF_2 , x	E_a , eV	σ , Cm/cm	T , K
0.00	0.2 0.1	$2.9 \cdot 10^{-3}$ $2.41 \cdot 10^{-2}$	373 573	0.47	0.25 0.11	$5.28 \cdot 10^{-2}$ 0.19	373 573
0.04	0.18 0.62	$7.13 \cdot 10^{-6}$ $2.56 \cdot 10^{-5}$	373 573	0.52	0.26 0.13	$2.72 \cdot 10^{-2}$ 0.15	373 573
0.09	0.19 0.61	$4.89 \cdot 10^{-6}$ $3.8 \cdot 10^{-5}$	373 573	0.56	0.23 0.16	$1.49 \cdot 10^{-2}$ 0.24	373 573
0.13	0.17 0.60	$2.56 \cdot 10^{-5}$ $4.96 \cdot 10^{-2}$	373 573	0.60	0.21 0.23	$2.67 \cdot 10^{-3}$ $8.57 \cdot 10^{-2}$	373 573
0.17	0.15 0.59	$8.4 \cdot 10^{-4}$ $2.1 \cdot 10^{-2}$	373 573	0.65	0.15 0.2	$5.16 \cdot 10^{-3}$ 0.106	373 573
0.22	0.18 0.32	$8.49 \cdot 10^{-4}$ $4.4 \cdot 10^{-2}$	373 573	0.69	0.17 0.26	$1.03 \cdot 10^{-4}$ $2.72 \cdot 10^{-3}$	373 573
0.26	0.22 0.39	$3.07 \cdot 10^{-3}$ $5.94 \cdot 10^{-2}$	373 573	0.73	0.25 0.41	$1.42 \cdot 10^{-4}$ $5.76 \cdot 10^{-3}$	373 573
0.30	0.23 0.15	$4.4 \cdot 10^{-2}$ 0.2	373 573	0.77	0.31 0.45	$6.53 \cdot 10^{-5}$ $2.31 \cdot 10^{-3}$	373 573
0.34	0.12 0.13	$6.18 \cdot 10^{-2}$ 0.28	373 573	0.82	0.29 0.41	$5.26 \cdot 10^{-4}$ $3.07 \cdot 10^{-2}$	373 573
0.39	0.19 0.15	0.04 0.25	373 573	0.86	0.17 0.43	$1.28 \cdot 10^{-4}$ $1.71 \cdot 10^{-3}$	373 573
0.43	0.11 0.11	0.12 0.33	373 573	-	-	-	-

Отримані результати свідчать, що енергії активації провідності досліджених зразків у високотемпературній області має тенденцію до зниження з ростом вмісту замісника, сягаючи мінімальних значень при вмісті Ba^{2+} $x=0.43$. В низькотемпературній області енергія активації має тенденцію до поступового підвищення з ростом концентрації замісника у всьому інтервалі концентрацій.

Характер залежності електропровідності синтезованих зразків твердих розчинів від вмісту замісника наочно ілюструють ізотерми електропровідності за різних температур, наведені на рис. 8. Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ (рис. 8, табл. 2).

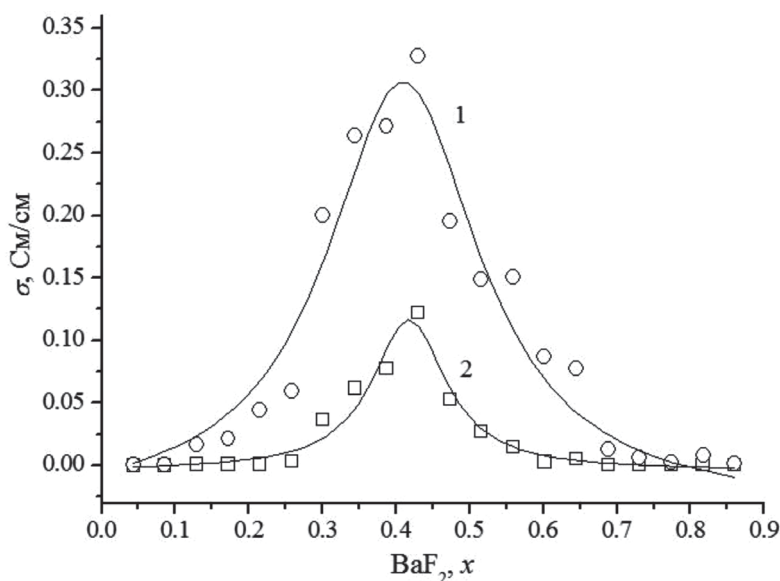


Рис. 8. Ізотерми електро-
провідності твердих розчинів
 $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ за температур
573 (1) та 373 (2) К

Figure 8. Electrical conductivity
isotherms of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$
solid solutions at temperatures of
573 (1) and 373 (2) K.

Вклад електронної провідності синтезованих твердих розчинів визначали методом Хебба – Вагнера з вольтамперних характеристик електрохімічної комірки $\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{ТФПЕ} | \text{Pt}$. Розрахунок електронної провідності та чисел переносу здійснювали згідно методики, описаної в [8]

за рівняннями: $I_s = \frac{RTS\sigma_n}{Fl}$ та $t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma}$,

де σ_n – питома електронна провідність, T – температура, R – універсальна газова стала, S – площа контакту, F – постійна Фарадея, l – товщина електроліту, I_s – струм насичення, σ_n – питома провідність зразка. Отримані результати представлено в таблиці 3.

За результатами досліджень електронна провідність синтезованих зразків суттєво менша за йонну складову, а числа переносу за іонами фтору в межах похибки визначення відповідають теоретичним значенням і не залежать від вмісту замісника.

Таблиця 3 – Електронна провідність та числа переносу для твердих розчинів $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ при 373 К

Table 3. Electronic conductivity and transfer numbers for $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions at 373 K.

BaF_2, x	$\sigma_{en}, \text{Cm/cm}$	t_{F^-}
0.04	$3.6 \cdot 10^{-8}$	0.99
0.09	$1.8 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.13	$1.2 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.17	$6.4 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.22	$3.0 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.26	$2.7 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.30	$6.0 \cdot 10^{-9}$	1.00
0.39	$8.9 \cdot 10^{-9}$	1.00
0.47	$3.5 \cdot 10^{-7}$	1.00
0.60	$8.7 \cdot 10^{-7}$	1.00
0.65	$5.9 \cdot 10^{-7}$	0.99
0.69	$3.0 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.73	$1.2 \cdot 10^{-7}$	1.00
0.77	$2.5 \cdot 10^{-8}$	1.00
0.82	$8.4 \cdot 10^{-9}$	1.00
0.86	$4.4 \cdot 10^{-6}$	1.00

Методом ЯМР ^{19}F спектроскопії було досліджено зразок складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, що має найвищу електропровідність. За температури 300 K на спектрах ЯМР реєструється один вузький резонансний пік без бічних смуг. Зі зниженням температури смуга спектрів розширюються та з'являються бічні смуги (рис. 9). Контур спектрів при 300 та 330 K відповідає лоренцівському профілю, що вказує на швидкий іонний обмін (швидше за 10^{-6} с) між різними позиціями фторид-іонів в аніонній підґратці [12]. Цей результат узгоджується з високою провідністю зразка за кімнатної температури. Широке перекриття у розподілі резонансних смуг фторид-іонів за нижчих температур означає значне уповільнення обмінного процесу. Через ймовірну схожість у значеннях хімічного зсуву фторид-іонів у різних позиціях резонанси перекриваються, створюючи асиметричну форму лінії.

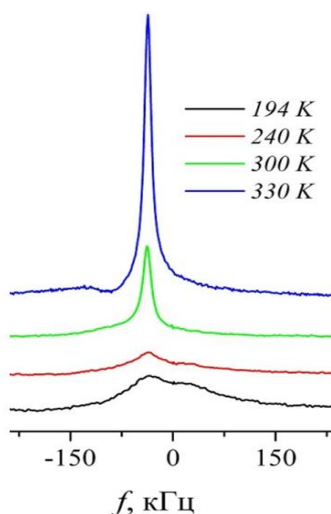


Рис. 9. Спектри ЯМР на ядрах ^{19}F твердого розчину складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ за різних температур

Figure 9. ^{19}F NMR spectra of $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solution at different temperatures.

Розрізняють позицію F(1) жорсткої ґратки з нерухомими аніонами, що знаходяться на осях третього порядку, позицію F(2) з локально рухливими аніонами на тих самих осях та міжвузлові аніони фтору F(3). Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл аніонів фтору між позиціями, які вони займають у кристалічній ґратці [13–14]. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю стає вузька складова спектра, що характеризує високорухливі міжвузлові йони. Такий перерозподіл аніонів притаманний переважній більшості фторид-провідних фаз флюоритової та тісонітової структур.

Трансформація форми резонансної смуги в області температур 150–453 K спряжена зі значним зменшенням ΔH від ~ 75 до ~ 6 кДж (рис. 10). Величина хімічного зсуву при цьому практично не змінюється, що свідчить про міжвузловий механізм дифузії іонів фтору в кристалічній ґратці [15]. Оскільки ширина лінії пов'язана з частотою стрибків ν_c іона з однієї позиції в іншу, то що вужчою є лінія, то більшою швидкістю обміну іонами між різними структурними позиціями.

Розкладання спектрів ЯМР ^{19}F синтезованих зразків на складові, що характеризують положення аніонів фтору в певних позиціях кристалічної ґратки, виконано згідно з роботою [14] (рис. 10).

Беручи до уваги, що площа складових компонентів спектра пропорційна кількості аніонів фтору, що знаходяться в тій чи іншій позиції, можна в першому наближенні кількісно оцінити їхню частку у загальній кількості аніонів фтору за різних температур. Так, наприклад, частка «високорухливих» аніонів фтору, що знаходяться

у міжвузлових позиціях кристалічної ґратки (F(3), складова спектра P_3) при 150 К не перевищує 20% і зростає зі збільшенням температури до 80% при 300 К та 92% при

453 К за рахунок залучення фторид-іонів із локально рухливої F(2) та нерухливої F(1) позицій (рис. 11).

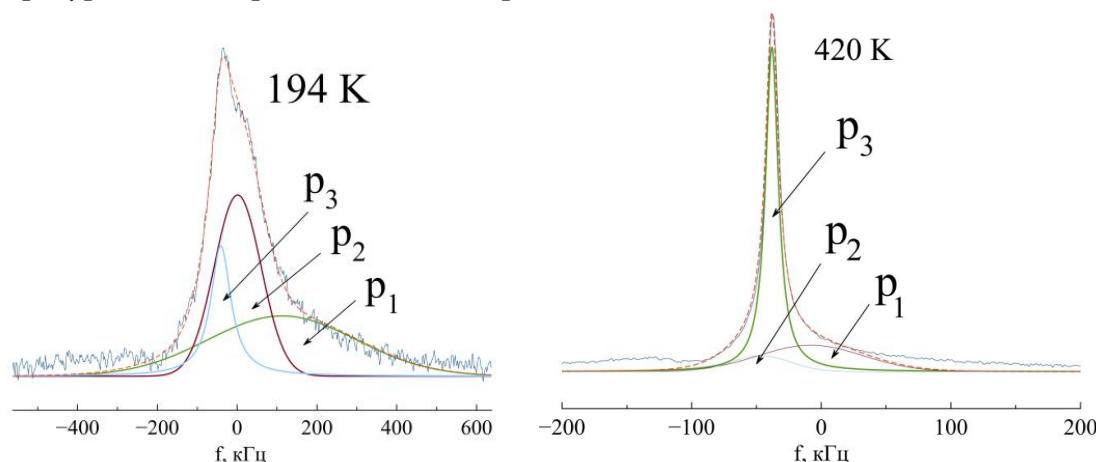


Рис. 10. Еволюція спектрів ЯМР ^{19}F зразку складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ за різних температур
Figure 10. Evolution of ^{19}F NMR spectra of $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ sample at different temperatures.

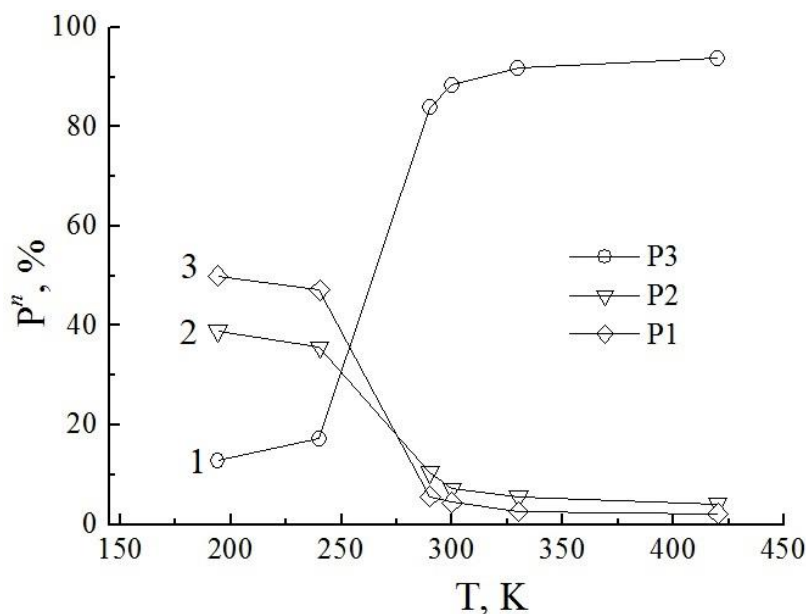


Рис. 11. Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній ґратці фторидпровідної фази складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ за різних температур: 1 – P_3 ; 2 – P_2 ; 3 – P_1

Figure 11. Distribution of fluorine anions by location in the crystal lattice of $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ fluoride-conducting phase at different temperatures: 1 – P_3 ; 2 – P_2 ; 3 – P_1 .

Раніше було показано [12,16], що високорухливі аніони фтору $\text{F}(3)$ у кристалічній ґратці MSnF_4 локалізовані в основному між шарами катіонів $-\text{Sn}^{2+}-\text{M}^{2+}-$, тоді як «малорухливі» $\text{F}(2)$ та нерухливі $\text{F}(1)$ локалізовані в шарах $-\text{Sn}^{2+}-\text{Sn}^{2+}-$ та $-\text{M}^{2+}-\text{M}^{2+}-$. Це дає підстави вважати, що у синтезованій фторидпровідній фазі $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ високорухливі аніони фтору локалізовані також переважно між шарами $-\text{Sn}^{2+}-\text{Pb}^{2+}-$ та $-\text{Sn}^{2+}-\text{Ba}^{2+}-$.

ВИСНОВКИ. Часткове заміщення катіонів Pb^{2+} катіонами Ba^{2+} у складі фторидпровідної фази $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ зумовлює збільшення її провідності в усьому інтервалі температур. Найвищу електропровідність та найменшу енергію активації йонної провідності має зразок складу $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$. Його електропровідність при 373 К у понад 100 разів перевищує провідність $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Заміщення частини катіонів свинцю катіонами барію, що не містять на зовнішній електронний оболонці неподіленої електронної пари (s^2), сприяє перерозподілу високорухливих міжвузлових аніонів фтору між шарами катіонів у фторидпровідній фазі $\text{Pb}_{0.43}\text{Ba}_{0.43}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, ізоструктурній $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Отримані результати необхідні для оптимізації складу фторидпровідних електrolітів твердотільних фторидйонних батарей.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в межах держбюджетної теми «Нові функціональні матеріали для сучасних технологій». Державний реєстраційний номер роботи – 0122U000842.

CONDUCTIVITY OF SOLID FLUORIDE-CONDUCTING PHASES $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$

A.A. Nahorny, Yu. V. Voloshanovska,
A.O. Omelchuk

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin ave., 03142 Kyiv, Ukraine

*e-mail: nahorny.anton@gmail.com

This work presents the results of research of complex solid fluoride ion conducting phases based on lead and tin fluorides. Structure and conductive properties of solid solutions based on PbSnF_4 were investigated. Series of samples were synthesized with replacement of lead cations with barium cations in structure of $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ in the concentration range of $0 \leq x \leq 0.86$. The barium cation has a larger radius and does not have a stereoactive lone pair of electrons, which can have a significant contribution to the conductivity of the synthesized phases and the characteristics of fluoride ion transportation in them.

It was established that with partial or complete replacement of lead cations with barium cations in the fluoride ion conducting phases in $\text{Pb}_{0.86}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$ solid solutions of $\text{Ba}_x\text{Pb}_{0.86-x}\text{Sn}_{1.14}\text{F}_4$, where x takes the values $0 \leq x \leq 0.86$ are formed. The symmetry of the crystal lattice of the synthesized phases in the concentration range of $0 \leq x \leq 0.43$ corresponds to the structural type of $\beta\text{-PbSnF}_4$ (space group $P4/nmm$). Farther increase in the content of barium fluoride cause their crystal lattice to rearrange and approach the structural type of

BaSnF₄ with preservation of the space group symmetry. The conductive properties of the synthesized phases were investigated.

We register increase in conductivity of samples bound to increase of barium cation content in the range of $0 \leq x \leq 0.43$. After reaching peak in conductivity of samples it gradually lowers with increase of barium cation content in the range of $0.43 \leq x \leq 0.86$.

The fluoride ion conducting phase Pb_{0.43}Ba_{0.43}Sn_{1.14}F₄, isostructural to β -PbSnF₄, in comparison with the currently known fluoride-conducting phases has the highest electrical conductivity in a wide temperature range. Its conductivity is almost two orders of magnitude higher than that of β -PbSnF₄ and is 0.12 S/cm at 373 K. With ¹⁹F NMR method, it was determined that electrical conductivity is mainly provided by internodal fluorine anions, which are localized between layers of barium and stannum cations. The transfer numbers for fluorine anions in the synthesized phases correspond to the theoretical ones.

Keywords: stannum, lead, barium fluorides; fluoride conducting phases, isovalent substitution, electrical conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. F. Gschwind, G. Rodriguez-Garcia, D.J.S. Sandbeck, A. Gross, M. Wiel, M. Fichtner, N. Hörmann. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes // *J. Fluor. Chem.*, 2016. **182**. P. 76–90.
2. Nowroozi M.A., Mohammad I., Molaiyan P., Wissel K., Reddy A. M., Clemens O. Fluoride ion batteries – past, present, and future // *J. Mater. Chem.*, 2021. **9**. P. 5980–6012.
3. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview // *Solid State Ionics*, 2013. **239**. P. 41–49.
4. Lingling Xiong, Piaopiao Wen, Yixi Zhang, Xuanya Liu, Jiyu Ning, Xianyou Wang, Haibo Wang, Zhenhua Yang. Exploring efficient solid electrolyte based on Nd doped BaSnF₄ for fluoride-ion batteries at atomic scale // *Journal of Power Sources*, 2022. **518**. P. 123–129.
5. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. The ionic conductivity and dielectric properties of Ba_{1-x}Sn_xF₂ solid solutions prepared by mechanochemical milling // *Materials Science and Engineering B*, 2013. **178**. P. 965–970.
6. Позоренко Ю. В., Нагорний А. А., Пишеничний Р. М., Омельчук А. О. Синтез та електропровідність твердих розчинів системи RbF–PbF₂–SnF₂ // *Укр. хім. журн.*, 2019. **85** (5). С. 60–68.
7. Stephen Hull. Superionics: crystal structures and conduction // *Rep. Prog. Phys.*, 2004. **67**. P. 1233–1314.
8. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter // *Stromleitung. Z. Elektrochem.*, 1956. **60**. P. 4.
9. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy // *Adv. Mater.*, 1990. **3**. P. 132.
10. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // *Progress in Solid State Chemistry*, 1993. **22**. (2) P. 111–195.
11. Sobolev B.P., Sorokin N.I. Nonstoichiometry in inorganic fluorides: 2. Ionic conductivity of nonstoichiometric M_{1-x}R_xF_{2+x} and R_{1-y}M_yF_{3-y} crystals (M = Ca, Sr, Ba; R are rare earth elements) // *Crystallography Reports*, 2014. **59**. Is. 6. P. 807–830.
12. Santanu Chaudhuri, Michael Castiglione¹, Francis Wang, Mark Wilson¹, Paul A. Madden¹, Clare P. Grey. Study of Fluoride Ion Motions in PbSnF₄ and BaSnF₄ Compounds With Molecular Dynamics Simulation and Solid State NMR Techniques // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2001. **658**.
13. 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). P. 1482.

14. 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). P. 290.
15. Кавун В. Я., Сергиенко В. И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). Владивосток: Дальнаука, 2004.
16. Santanu Chaudhuri, Francis Wang, Clare P. Grey Resolving the Different Dynamics of the Fluorine Sublattices in the Anionic Conductor BaSnF_4 by Using High-Resolution MAS NMR Techniques // *J. AM. CHEM. SOC.*, 2002. **124** (39). P. 11746–11757.
1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Wiel M., Fichtner M., Hörmann N. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J. Fluor. Chem.* 2016. **182**: 76–90.
2. Nowroozi M.A., Mohammad I., Molaiyan P., Wissel K., Reddy A. M., Clemens O. Fluoride ion batteries – past, present, and future. *J. Mater. Chem.* 2021. **9**: 5980–6012.
3. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. **239**: 41–49.
4. Lingling Xiong, Piaopiao Wen, Yixi Zhang, Xuanya Liu, Jiyu Ning, Xianyou Wang, Haibo Wang, Zhenhua Yang. Exploring efficient solid electrolyte based on Nd doped BaSnF_4 for fluoride-ion batteries at atomic scale. *Journal of Power Sources*. 2022. **518**: 123–129.
5. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. The ionic conductivity and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solutions prepared by mechanochemical milling. *Materials Science and Engineering B*. 2013. **178**: 965–970.
6. Pohorenko Yu.V., Nahornyi A.A., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O. Syntez ta elektroprovodnist tverdykh rozchyniv systemy $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Ukr. khim. zhurn.* 2019. **85**(5): 60–68.
7. Stephen Hull. Superionics: crystal structures and conduction. *Rep. Prog. Phys.* 2004. **67**: 1233–1314.
8. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter. *Stromleitung. Z. Elektrochem.* 1956. **60**: 4.
9. Irvine J.T.S, Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.* 1990. **3**: 132.
10. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes. *Progress in Solid State Chemistry*. 1993. **22**. (2): 111–195.
11. Sobolev B.P., Sorokin N.I. Nonstoichiometry in inorganic fluorides: 2. Ionic conductivity of nonstoichiometric M1-xRxF_2+x and R1-yMyF_3-y crystals (M = Ca, Sr, Ba; R are rare earth elements). *Crystallography Reports*. 2014. **59**(6): 807–830.
12. Santanu Chaudhuri, Michael Castiglione¹, Francis Wang, Mark Wilson¹, Paul A. Madden¹, Clare P. Grey. Study of Fluoride Ion Motions in PbSnF_4 and BaSnF_4 Compounds with Molecular Dynamics Simulation and Solid State NMR Techniques. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. **658**.
13. 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.
14. 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.
15. Kavun V.Ia., Serhyenko V.Y. Dyffuzyonnaia podvyzhnost y yonni transport v krystallycheskykh y amorfnykh ftorydakh elementov IV hruppy y surmy(Sh). Vladivostok: Dalnauka. 2004.
16. Santanu Chaudhuri, Francis Wang, Clare P. Grey Resolving the Different Dynamics of the Fluorine Sublattices in the Anionic Conductor BaSnF_4 by Using High-Resolution MAS NMR Techniques. *J. AM. CHEM. SOC.* 2002. **124**(39): 11746–11757.

Стаття надійшла 23.12.2022.