

ВПЛИВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНИХ ЗАМІСНИКІВ НА ПРОВІДНІСТЬ

ФТОРИДПРОВІДНИХ ФАЗ $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$
ТА $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ ($M=K, Rb, Nd, Sm$)

А. А. Нагорний*, А. О. Омельчук

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

Виконано оцінку впливу заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} на провідність синтезованих фторидпровідних фаз $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ та $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$. Нестехіометрична фаза $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ характеризується високою провідністю, яка при 373 К складає $2,9 \cdot 10^{-3}$ См/см і майже на порядок величини вища за провідність β - $PbSnF_4$. Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у нестехіометричній фазі $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ сприяє збільшенню електропровідності як за низьких, так і за високих температур. Найвищу провідність має фаза $K_{0,03}Pb_{0,83}Sn_{1,14}F_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см). Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у складному фториді β - $PbSnF_4$ сприяє утворенню фторидпровідних фаз, провідність яких вища за провідність вихідної фази лише в області високих температур. При 573 К найвищу електропровідність забезпечують катіони K^+ ($x=0,10$) та Sm^{3+} ($x=0,15$). За результатами оцінки електронної складової провідності методом Хебба – Вагнера перенос заряду у синтезованих фазах забезпечують аніони фтору.

Ключові слова: фторидпровідні фази, складні фториди плюмбуму, стануму, гетеро-валентне заміщення, провідність, числа переносу заряду.

ВСТУП. Важливим завданням сучасної науки і техніки є розроблення та створення нових матеріалів для альтернативних джерел акумулювання та перетворення енергії. На сьогодні одними з найкращих накопичувачів та енергогенеруючих систем, які отримали широке комерційне використання, є літій-іонні акумулятори. Проте висока вартість літію і його обмеже-

ні поклади у природі, а також необхідність використання не менш дефіцитних сполук кобальту або нікелю вимагають розроблення джерел енергії нового покоління. Одним із можливих шляхів вирішення цієї проблеми є створення джерел струму, в яких електрорушійна сила виникає за рахунок Red/Ox-процесів, що супроводжуються оборотним переносом аніонів фтору через

межу розділу фаз: електрод/електроліт, – так званих *фторид-йонних батарей* (ФІБ) [1–6].

За оцінками фахівців теоретична питома енергія таких джерел струму оцінюється величиною 5 кВт·год/дм³ [1–3], що значно перевищує аналогічний показник літій-йонних батарей (ЛІБ). Крім цього, джерела струму такого типу безпечні при експлуатації, для них не характерне самочинне займання та вибухання. Широкомасштабне комерційне використання фторид-йонних батарей гальмує відсутність належним чином розроблених електродних та електролітних матеріалів, які б забезпечували оборотний перенос йонів фтору через межу розділу фаз електрод/електроліт у широкому інтервалі потенціалів [3–5].

Серед низки сполук, придатних для створення електродних та електролітних матеріалів для таких джерел струму, значну увагу привертають фторидпровідні фази, утворені при заміщенні частини катіонів плюмбуму або стануму у складному фториді PbSnF_4 гетеровалентними замісниками [7–9]. Вже за кімнатної температури вони характеризуються високою уніполярною провідністю ($1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ См/см), яку забезпечують аніони фтору. За рахунок збільшення концентрації міжвузлових аніонів фтору або вакансій для їхнього руху гетеровалентні замісники дозволяють суттєво впливати на електропровідність утворених фторидпровідних фаз [1].

Станом на сьогодні досить ретельно досліджено вплив на провідність PbSnF_4 заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами тривалентних металів [10, 4]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 мол. % йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y}$,

La , Ce , Nd , Sm , Gd) у фторидпровідній фазі PbSnF_4 електропровідність утворених твердих розчинів $\text{Ln}_x\text{Pb}_{(1-x)}\text{SnF}_{4+x}$ значно вища порівняно з вихідним PbSnF_4 . Максимальну провідність мають тверді розчини, що містять у своєму складі $0,1 \leq x \leq 0,15$ трифторидів неодиму, самарію або ітрію [11]. Заміщення частини йонів плюмбуму йонами калію у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ також сприяє підвищенню електропровідності. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності області має зразок складу $\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,90}\text{SnF}_{3,90}$ ($\sigma_{373} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ См/см) [12]. Слід зазначити, що підвищити електропровідність $\beta\text{-PbSnF}_4$ можна не лише за рахунок введення замісників, а й шляхом відхилення від еквімолярного співвідношення компонентів ($\text{PbF}_2 : \text{SnF}_2 = 1 : 1$) Виявлено [13], що зразок складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ ізоструктурний $\beta\text{-PbSnF}_4$ (тетрагональна сингонія, пр. гр. $P42/n$) має електропровідність, яка суттєво відрізняється від провідності $\beta\text{-PbSnF}_4$. Якщо за температур, вищих за 550 К, провідність обох зразків за порядком величини приблизно однакова ($1,88$ – $2,41$) $\cdot 10^{-2}$ См/см, то за температур, нижчих за 373 К, провідність зразка складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ на порядок величини більша порівняно з $\beta\text{-PbSnF}_4$. При цьому енергія активації провідності у всьому температурному діапазоні нижча майже вдвічі і складає 0,23 та 0,10 еВ при 373 та 573 К відповідно.

Незважаючи на значний обсяг накопичено експериментальний матеріал щодо електропровідності фторидпровідних фаз, синтезованих на основі $\beta\text{-PbSnF}_4$. Інформація про вплив замісників різної валентності та розміру на провідність нестехіометричних фаз, утворених фторидами плюмбуму

та стану, є вкрай обмеженою. Відсутня порівняльна характеристика провідності фаз різного складу, що вкрай необхідно для розроблення електродних та електролітних матеріалів ФІБ.

Метою виконаних досліджень було виявлення впливу заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} на електропровідність фторидпровідної фази $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ залежно від вмісту замісника та температури, а також порівняння результатів аналогічного заміщення на провідність фаз, синтезованих на основі стехіометричної фази $\beta\text{-PbSnF}_4$.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез полікристалічних зразків фторидпровідних фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{(0,86-x)}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4\pm x}$, де $\text{M} = \text{K, Rb, Nd, Sm}$ виконували методом сплавлення індивідуальних фторидів вихідних елементів. Попередньо висушені вихідні фториди (MF_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 протягом 20 хв. із наступним охолодженням зразка та ретельним перетиранням в агатовій ступці до отримання часток, що за розміром не перевищували 20 мкм. Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих 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.

Електропровідність синтезованих фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедан-

су 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 (за амплітуди вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц із використанням двоелектродної схеми. Для досліджень використовували 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 вкляду пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих самих прес-формах із дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 20 мкм під тиском 15 МПа.

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] в електрохімічній комірці (–) $\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2 | \text{ТЕЛ} | \text{Pt}(+)$, де $\text{Ni} + \text{NiF}_2 + \text{CaF}_2$ – оборотний відносно аніонів фтору електрод, Pt – блокуючий електрод. Катод виготовляли із суміші порошків нікелю, фторидів нікелю та кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1 відповідно. Фторид кальцію використовували для нівелювання 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 потенці-

алів $0,0 \div 2,5$ В. Струм, що протікає через комірку, вимірювали цифровим вольтметром «АВМ-4307».

Раніше було показано [13], що заміщення частини катіонів свинцю у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ катіонами стануму зумовлює збільшення його провідності в інтервалі температур до 550 К. За більш високих температур провідність обох фаз сягає практично однакових значень $(2,20 \pm 0,12) \cdot 10^{-2}$ См/см (рис. 1). За температури 373 К провідність нестехіометричної фази $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ майже на порядок величини вища за провідність складного фториду $\beta\text{-PbSnF}_4$. На політермах провідності в координатах рівняння Арреніуса – Френкеля в інтервалі температур 417–455 К реєструється злом (так званий «Фарадеївський фазовий перехід»), притаманний переважній більшості фторидпровідних фаз флюо-

ритової та антифлюоритової структури. Оскільки аніони фтору в таких фазах займають структурно нееквівалентні позиції в координаційному оточенні катіонів стануму та свинцю, то вважають [15–16], що він зумовлений збільшенням концентрації міжвузлових аніонів фтору при зростанні температури. Саме ці аніони фтору забезпечують провідність зазначених фаз.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 2) нестехіометрична фаза $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ утворює кристалічну ґратку тетрагональної сингонії (P4/nmm), ізоструктурну $\beta\text{-PbSnF}_4$ з такими параметрами: $a = 4,215(4)$ Å, $c = 11,513(2)$ Å, $V = 204,6$ Å³ (GOF = 1,95 – goodness of fit [17]). Оцінку параметрів комірки виконано за даними для стехіометричної фази $\beta\text{-PbSnF}_4$ (картка JCPDS № 85-2480): $a = 4,223(6)$ Å, $c = 11,429(1)$ Å, $V = 203,4$ Å³.

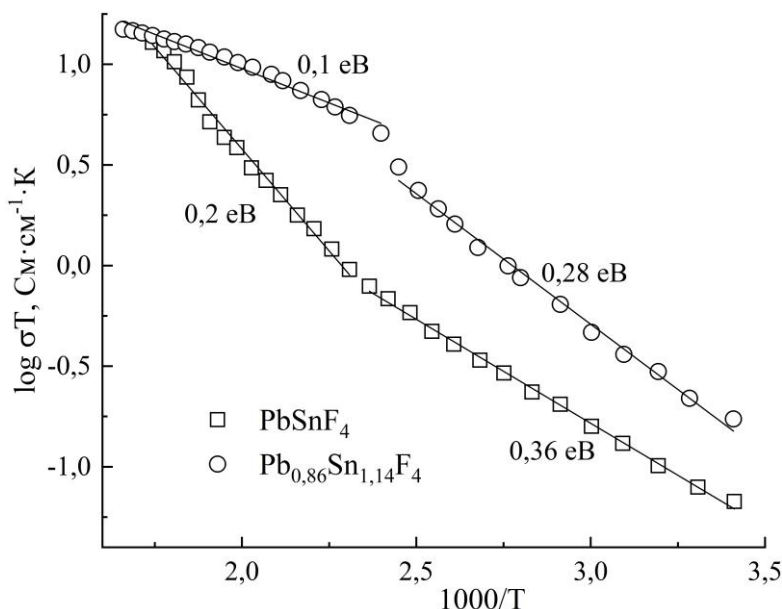


Рис. 1. Політерми провідності фаз $\beta\text{-PbSnF}_4$ та $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$

Fig. 1. Temperature dependencies of conductivity for the $\beta\text{-PbSnF}_4$ and $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ phases.

Із наведених даних видно, що заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами стануму зумовлює зміщення основних рефлексів рентгенівських дифрактограм фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ в сторону менших значень 2θ та збільшення їхніх відносних інтенсивностей порівняно з β - $PbSnF_4$. Це може свідчити

на користь того, що зазначена фаза має певні структурні відмінності, які можуть бути наслідком зміни координаційного оточення катіонів стануму та плюмбуму аніонами фтору, їхніх координаційних чисел, геометрії координаційних поліедрів, розмірів елементарної комірки тощо.

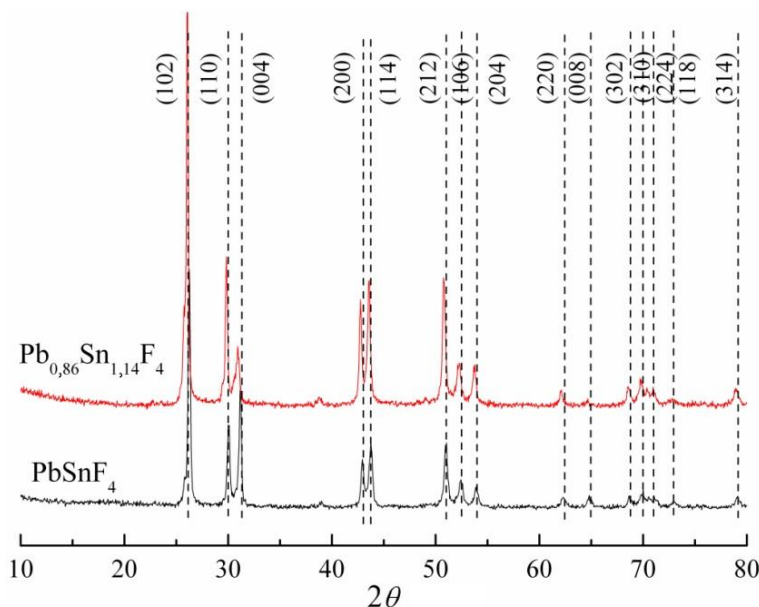


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми фторидпровідних фаз β - $PbSnF_4$ та $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of β - $PbSnF_4$ and $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ fluoride-conducting phases.

Незважаючи на те, що йонний радіус стануму (0,93 Å) значно менший (на 22,5%) за йонний радіус плюмбуму (1,20 Å), параметри елементарної комірки нестехіометричної фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ дещо більші порівняно з вихідною сполукою β - $PbSnF_4$. Це може свідчити про певне розупорядкування вихідної кристалічної ґратки. Відомо [18], що завдяки особливостям характеру зв'язку між елементами дифторид олова сприяє значному збільшенню провідності переважної більшості фторидпровідних фаз флюоритової структури, до яких його

впроваджено. У дифториді стануму довжина зв'язку Sn–F (2,06 Å) значно менша за суму (2,26 Å) йонних радіусів фтору (1,33 Å) та стануму (0,93 Å). Це свідчить про ковалентний характер зв'язку між ними. Крім того, на зовнішній орбіталі йон Sn^{2+} має неподілену стереоактивну пару електронів ($5s^2$), яка зменшує координаційне число, а отже, і кількість йонів фтору, які координуються навколо нього, сприяє спотворенню координаційного поліедра. Ця обставина може бути причиною як збільшення об'єму елементарної комірки фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$.

так і її електропровідності. Електропровідність зростає за рахунок збільшення концентрації більш рухливих міжвузлових аніонів фтору. Слід зазначити, що стереоактивними є лише ті неподілені електронні пари електронів, які знаходяться на гібридизованих s-орбіталях [18]. Модельні уявлення про геометричні структури, які утворюються залежно від виду гібридизації s-орбіталі, наведено в праці [18].

Оскільки у фторидпровідних фазах флюоритової структури провідність забезпечують в основному високорухливі міжвузлові аніони фтору, впливати на неї повинні замісники, що сприяють утворенню додаткових дефектів Френкеля. Виконуючи замісники, які мають валентність, відмінну від валентності катіона плумбуму, можна впливати на концентрацію таких дефектів. Так, при заміні частини катіонів плумбуму у матриці вихідної фторидпровідної фази катіонами лужних металів M^+ слід очікувати збільшення вакансій аніонів фтору $MF(PbF_2) \rightarrow M^1_{Pb} + V'_F + F^x_F$, а при заміні катіонами тривалентних елементів M^{3+} $MF_3(PbF_2) \rightarrow M^3_{Pb} + F^3_i + 2F^x_F$, – надлишкових міжвузлових аніонів фтору. F^i_F і V'_F – позначення дефектів у символах Крегера – Вінка [19]. Деякі характеристики іонів, що входять до складу досліджених фторидпровідних фаз, наведено у таблиці 1.

ристовуючи замісники, які мають валентність, відмінну від валентності катіона плумбуму, можна впливати на концентрацію таких дефектів. Так, при заміні частини катіонів плумбуму у матриці вихідної фторидпровідної фази катіонами лужних металів M^+ слід очікувати збільшення вакансій аніонів фтору $MF(PbF_2) \rightarrow M^1_{Pb} + V'_F + F^x_F$, а при заміні катіонами тривалентних елементів M^{3+} $MF_3(PbF_2) \rightarrow M^3_{Pb} + F^3_i + 2F^x_F$, – надлишкових міжвузлових аніонів фтору. F^i_F і V'_F – позначення дефектів у символах Крегера – Вінка [19]. Деякі характеристики іонів, що входять до складу досліджених фторидпровідних фаз, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики іонів фторидпровідних фаз $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ та $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$

Table 1.

Characteristics of ions of $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ and $M_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4\pm x}$ fluoride-conducting phases.

Іон	Радіус іона, Å [20]	Електронегативність елемента за Л. Полінгом [21]	Поляризуєча сила, z/r^2	Електронна конфігурація	Різниця радіусів відносно Pb^{2+}	
					Δ , Å	%
Pb^{2+}	1,19	1,80	1,4123	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$	0	0
Sn^{2+}	0,93	1,96	2,3124	$[Kr]4d^{10}5s^2$	-0,26*	-21,8
K^+	1,38	0,82	0,5251	$[Ar]$	0,19	15,7
Rb^+	1,52	0,82	0,4328	$[Kr]$	0,33	27,8
Nd^{3+}	0,983	1,14	3,1047	$[Xe]4f^3$	-0,21	-17,4
Sm^{3+}	0,958	1,17	3,2688	$[Xe]6s^24f^3$	-0,23	19,4
F^-	1,33	3,98	0,5653	$[He] 2s^22p^6$	0,14	11,8

* – знак «-» вказує на те, що йон має розміри менші, ніж Pb^{2+}

Електронегативність характеризує ступінь йонності/ковалентності зв'язку $M-F$. Що більша різниця електронегативностей, то вищий ступінь йонності зв'язку, і навпаки, що менша ця різниця, то більша частка ковалентного зв'язку. У цьому випадку найбільшу частку йонності має зв'язок між

лужним металом та фтором, найменшу – зв'язок $Sn-F$. Поляризуєча сила іона характеризує сили електростатичної взаємодії іонів із зарядами різного знаку. Що більша різниця, то більшою мірою аніони координовані навколо катіонів металів. Дані, наведені у таблиці 1, свідчать, що олово та

свинець мають схожі електронні конфігурації. Обидва елементи на зовнішній оболонці мають неспарену пару s-електронів, однак інформацію про те, що електронна пара $6s^2$ проявляє стереоактивність, не виявлено. Вочевидь це зумовлено тим, що плюмбум, на відміну від стануму, не утворює гібридизовану $6s$ -орбіталь.

Із наведених даних (таблиця 1) видно, що за деякими характеристиками (різниця електронегативностей та йонних радіусів) катіони K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} не відповідають правилам Юм-Розері, дотримання яких необхідне для утворення твердих розчинів заміщення на основі $\beta\text{-PbSnF}_4$. Однак беручи до уваги, що в цьому випадку предметом

досліджень є не тверді розчини заміщення, утворені різними металами, а тверді розчини, утворені йонними сполуками, а також зважаючи на результати рентгенофазового аналізу (рис. 3 та 4), можна стверджувати, що при заміщенні частини катіонів свинцю зазначеними катіонами металів утворюються фази $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,15$); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,20$); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,17$); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$); $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,10$); $Rb_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,10$); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,15$), які можна інтерпретувати як тверді розчини заміщення.

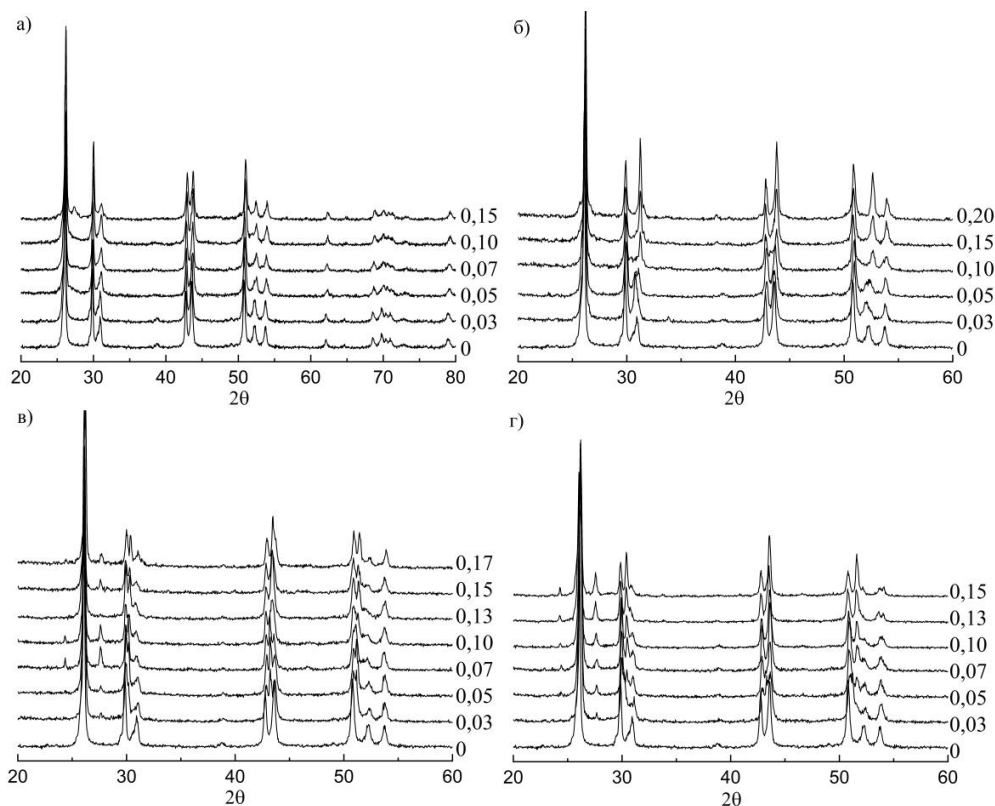


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми зразків фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (а); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples of $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (a); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ (b); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (v); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (r) fluoride-conducting phases.

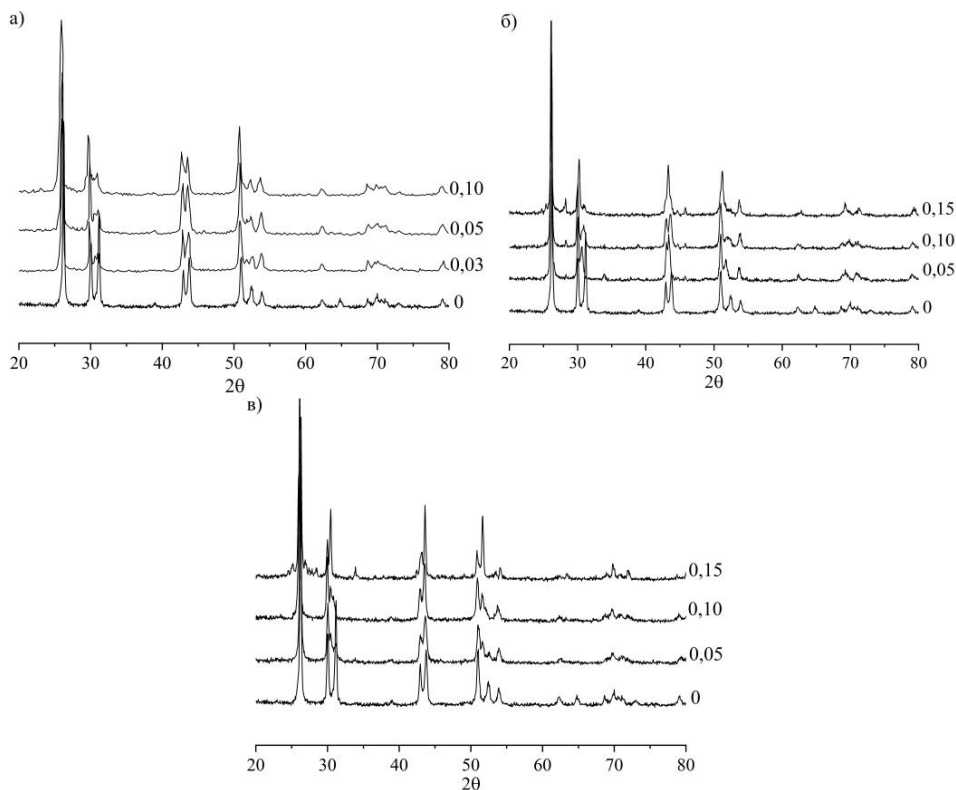


Рис. 4. Рентгенівські дифрактограми зразків фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (а); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (б); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples of $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (а); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (б); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в) fluoride-conducting phases.

Кристалічна ґратка синтезованих фаз відповідає тетрагональній сингонії ($P4/nmm$), ізоструктурна β - $PbSnF_4$. За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 3, 4) виконано оцінку параметрів кристалічних ґраток синтезованих фаз (рис. 5, 6).

Розраховані параметри відповідають правилам Вегарда і Ретґерса, похибка розрахунку не перевищує 2%. Штриховими лініями на рис. 5 та 6 відмічено параметри вихідних фаз $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ та β - $PbSnF_4$.

Залежність провідності синтезованих фаз від вмісту замісника представлено ізотермами провідності за температур 373 К та

573 К (рис. 7). Аналіз отриманих результатів свідчить про відсутність певної залежності між кількісним складом, параметрами комірок та провідністю синтезованих фаз. Так, наприклад, якщо при заміщенні частини катіонів плюмбуму катіонами калію параметр «а» практично не залежить від вмісту замісника, то параметр «с» має дещо вищі значення порівняно з вихідною фазою за незначного ($x=0,03$) та граничного вмісту замісника ($x=0,15$ м. ч.). Аналогічно змінюється і об'єм комірки та ізотерма провідності при 373 К (рис. 6, а), при 573 К залежність провідності від вмісту замісника

має зовсім інший характер. Провідність цієї фази зростає за параболічним законом. При заміщенні катіоном рубідію (катіоном більшого розміру), як і слід було очікувати, параметр «с» та об'єм комірки зростають зі

збільшенням вмісту замісника, однак провідність при цьому при 373 К зменшується (рис. 7, б), а на ізотермі провідності при 573 К (рис. 7, в) реєструється максимум ($x=0,05$ м. ч.).

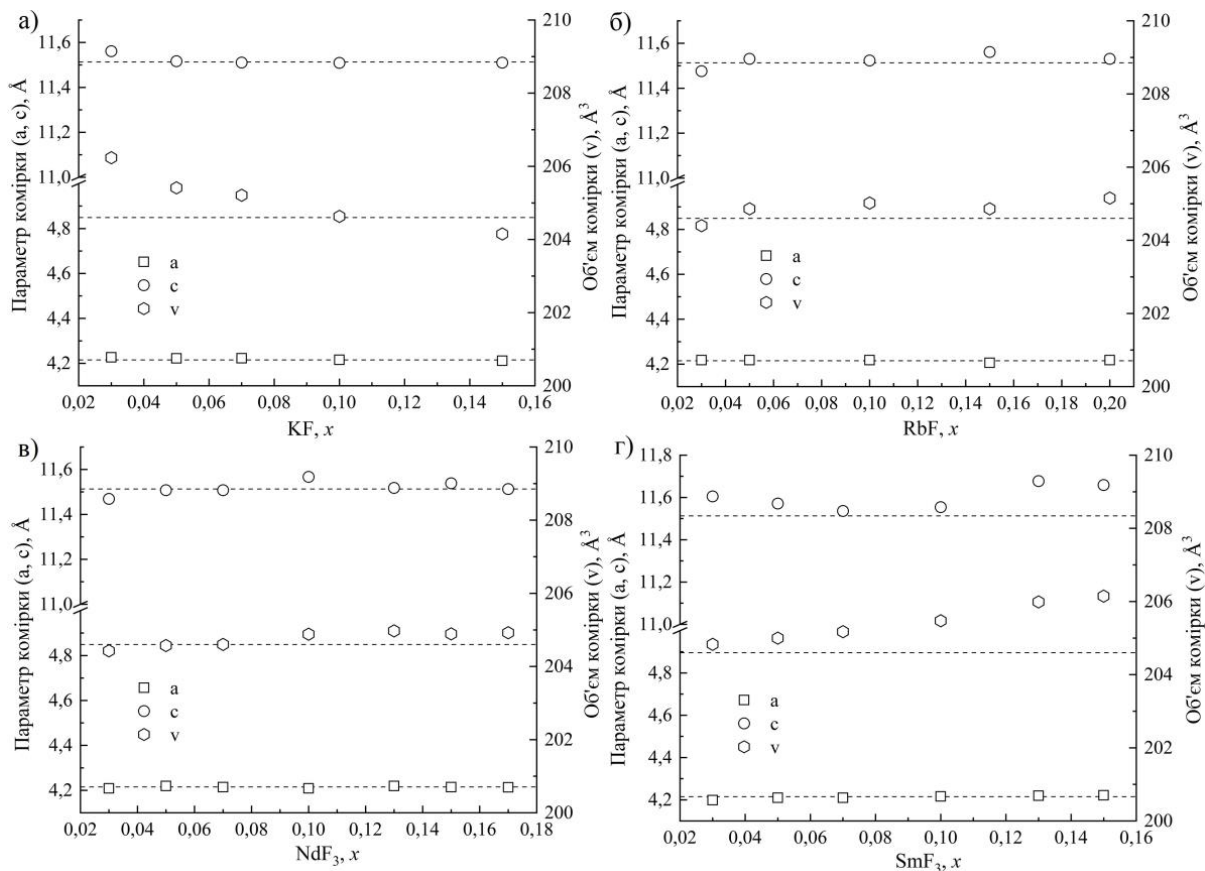


Рис. 5. Параметри кристалічних ґраток фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (а); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г). Штрихові лінії відповідають параметрам вихідної фази $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$.

Fig. 5. Crystal lattice parameters of $K_xPb_{1-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (а); $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (б); $Nd_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4+x}$ (г) fluoride-conducting phases. Dashed lines correspond to the parameters of the initial $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ phase.

Екстремальне значення провідності зареєстровано при 373 К на ізотермі провідності фторидпровідної фази $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ при $x=0,10$, тоді як на залежностях параметрів кристалічної ґратки від вмісту за-

місника жодних екстремумів не зареєстровано. При 573 К електропровідність фази $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ незначним чином зменшується зі збільшенням вмісту замісника (рис. 7, г).

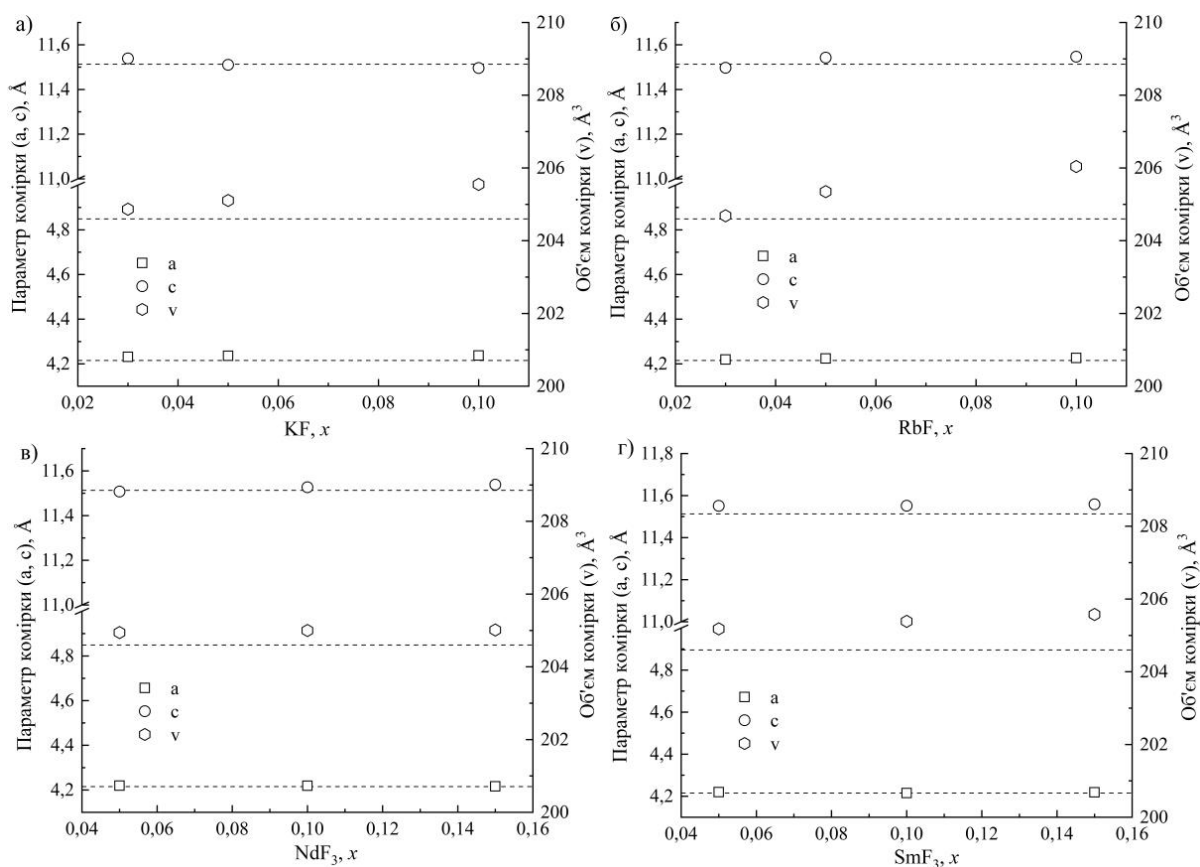


Рис. 6. Параметри кристалічних ґраток фторидпровідних фаз $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (а); $Rb_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (г).

Штрихові лінії відповідають параметрам вихідної фази β - $PbSnF_4$.

Fig. 6. Crystal lattice parameters of $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (a); $Rb_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ (б); $Nd_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (в); $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ (г) fluoride-conducting phases.

Dashed lines correspond to the parameters of the initial β - $PbSnF_4$ phase.

Незважаючи на те, що за характеристиками (таблиця 1) катіони неодиму та самарію дуже подібні, вплив їх на провідність синтезованих зразків розчинів заміщення різний. На ізотермах провідності фаз $Sm_xPb_{1-x}SnF_{4+x}$ відсутні жодні екстремуми.

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} сприяє збільшенню електропровідності вихідної фази β - $PbSnF_4$ лише в області високих температур. При 573 К найкращими замісниками є

катіони K^+ ($x=0,10$) та Sm^{3+} ($x=0,15$) (рис. 7, б, г). Електропровідність фаз $K_{0,1}Pb_{0,9}SnF_{3,9}$ та $Sm_{0,15}Pb_{0,85}SnF_{4,15}$ складає $7,95 \cdot 10^{-2}$ та $7,97 \cdot 10^{-2}$ См/см відповідно. При 373 К збільшенню електропровідності сприяють лише катіони Nd^{3+} ($0,06 \leq x \leq 0,14$) та Rb^+ ($0,03 \leq x \leq 0,06$). Найвищу провідність ($4,8 \cdot 10^{-3}$ См/см) має фаза складу $Nd_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{4,10}$ (рис. 7, б). Катіони K^+ та Sm^{3+} утворюють фази, провідність яких менша порівняно з вихідною фазою β - $PbSnF_4$.

На відміну від стехіометричної фази $\beta\text{-PbSnF}_4$ заміщення частини катіонів плумбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} сприяє збільшенню електропровідності вихідної фази $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ як за низьких, так і за високих температур (рис. 7, а, в). Однозначну залежність між кількісним, якісним складом, параметрами кристалічних ґраток та провідністю фторидпро-

відних фаз не виявлено. Фази, утворені частковим заміщенням катіонів плумбуму зазначеними замісниками, мають такі значення: $K_{0,03}Pb_{0,83}Sn_{1,14}F_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см), $Rb_{0,2}Pb_{0,66}Sn_{1,14}F_{3,80}$ ($\sigma_{373} = 7,72 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,34$ См/см), $Pb_{0,69}Nd_{0,17}Sn_{1,14}F_{4,17}$ ($\sigma_{373} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,33$ См/см) та $Pb_{0,76}Sm_{0,10}Sn_{1,14}F_{4,10}$ ($\sigma_{373} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,12$ См/см).

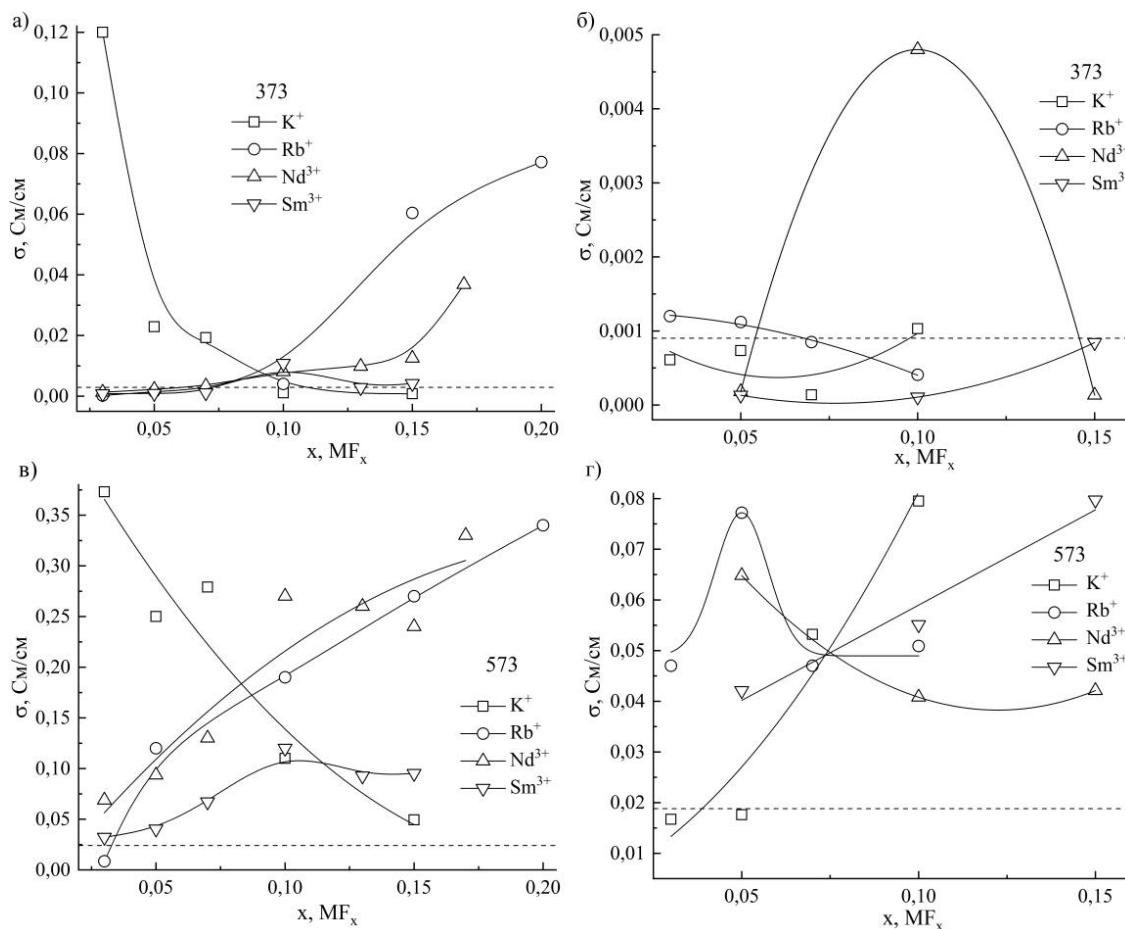


Рис. 7. Ізотерми електропровідності фторидпровідних фаз, утворених на основі твердого розчину $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ (а, в) та $\beta\text{-PbSnF}_4$ (б, г), при 373 К (а, б) і 573 К (в, г).

Штрихові лінії відповідають провідності вихідних фаз.

Fig. 7. Conductivity dependences of fluoride-conducting phases formed on the basis of solid solution of $Pb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_4$ (a, в) and $\beta\text{-PbSnF}_4$ (б, г), at 373 K (a, б) and 573 K (в, г).

The dashed lines correspond to the conductivity of the original phases.

Оскільки до складу синтезованих фторидпровідних фаз входять катіони рідкісноземельних елементів, зокрема самарію, який може змінювати ступінь окиснення, а катіон Sn^{2+} має стереоактивну пару електронів і є сильним відновником методом Хебба – Вагнера [17], було виконано оцінку електронної складової провідності синте-

зованих фаз. Аналіз та узагальнення отриманих результатів показав (таблиця 2), що внесок електронної провідності незначний, числа переносу заряду за аніонами фтору близькі до теоретичних значень. Це дає підстави вважати, що електропровідність синтезованих фаз забезпечують аніони фтору.

Таблиця 2

Числа переносу для зразків синтезованих фаз $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$ та $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

Table 2.

Transfer numbers of samples of $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$ and $\text{M}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Nd}, \text{Sm}$) synthesized phases.

Фаза	x	t_F
$\text{K}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$	0,03–0,15	0,99±0,01
$\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$	0,03–0,20	0,99±0,01
$\text{Nd}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$	0,03–0,17	0,99±0,01
$\text{Sm}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4+x}$	0,03–0,15	0,99±0,01
$\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$	0,03–0,10	0,99±0,01
$\text{Rb}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$	0,03–0,10	0,99±0,01
$\text{Nd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$	0,05–0,15	0,98±0,01
$\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4+x}$	0,05–0,15	0,98±0,01

ВИСНОВКИ. Серед низки відомих на сьогодні фторидпровідних фаз нестехіометрична фаза $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ має одну з найвищих провідностей, яка при 373 К складає $2,9 \cdot 10^{-3}$ См/см і майже на порядок величини вища за провідність $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у нестехіометричній фазі $\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ сприяє збільшенню електропровідності як за низьких, так і за високих температур. Утворені фторидпровідні фази мають такі значення провідності: $\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$ ($\sigma_{373} = 0,12$ См/см, $\sigma_{573} = 0,37$ См/см), $\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,66}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,80}$

($\sigma_{373} = 7,72 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,34$ См/см), $\text{Pb}_{0,69}\text{Nd}_{0,17}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,17}$ ($\sigma_{373} = 3,7 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,33$ См/см) та $\text{Pb}_{0,76}\text{Sm}_{0,10}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4,10}$ ($\sigma_{373} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см, $\sigma_{573} = 0,12$ См/см).

Заміщення частини катіонів плюмбуму катіонами K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} у складному фториді $\beta\text{-PbSnF}_4$ сприяє утворенню фторидпровідних фаз, провідність яких вища за провідність вихідної фази лише в області високих температур. При 573 К найвищу електропровідність забезпечують катіони K^+ ($x = 0,10$) та Sm^{3+} ($x = 0,15$). Електропровідність фаз $\text{K}_{0,1}\text{Pb}_{0,9}\text{SnF}_{3,9}$ та $\text{Sm}_{0,15}\text{Pb}_{0,85}\text{SnF}_{4,15}$ складає $7,95 \cdot 10^{-2}$ та $7,97 \cdot 10^{-2}$ См/см відповідно.

При 373 К збільшенню електропровідності сприяють лише катіони Nd^{3+} ($0,06 \leq x \leq 0,14$) та Rb^+ ($0,03 \leq x \leq 0,06$). Найвищу провідність ($4,8 \cdot 10^{-3}$ См/см) має фаза складу $Nd_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{4,10}$. Катіони K^+ та Sm^{3+} утворюють фази, провідність яких менша порівняно з вихідною фазою.

За результатами оцінки електронної складової провідності методом Хебба – Вагнера провідність синтезованих фаз забезпечують аніони фтору.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках держбюджетної теми 326-Е «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторидіонних батарей, паливних комірок та генераторів водню», номер державної реєстрації: 0123U100606.

INFLUENCE OF HETEROVALENT SUBSTITUTION ON THE CONDUCTIVITY OF $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ AND $M_{0.86-x}Pb_{0.14}Sn_{1.14}F_{4\pm x}$ ($M=K, Rb, Nd, Sm$) FLUORIDE-CONDUCTING PHASES.

Anton A. Nahorny*, Anatoli O. Omelchuk

Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Acad. Palladin Ave., 03142 Kyiv, Ukraine

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

In this article was evaluated effect of partial substitution of lead cations with K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} cations on the conductivity of the synthesized fluoride-conducting phases $M_xPb_{1-x}SnF_{4\pm x}$ and $M_{0.86-x}Pb_{0.14}Sn_{1.14}F_{4\pm x}$. The non-stoichiometric phase $Pb_{0.86}Sn_{1.14}F_4$ is characterized by high

conductivity, which at 373 K is $2.9 \cdot 10^{-3}$ S/cm and is almost an order of magnitude higher than the conductivity of β - $PbSnF_4$. In contrast to the stoichiometric β - $PbSnF_4$ phase, the substitution of some lead cations with K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} cations increases the electrical conductivity of said $Pb_{0.86-x}Sn_{1.14}F_4$ phase at both low and high temperatures. The phases formed by the partial substitution of lead cations by the said substituents with the highest conductivity values are as follows: $K_{0.03}Pb_{0.83}Sn_{1.14}F_{3.97}$ ($\sigma_{373} = 0.12$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.37$ S/cm), $Rb_{0.2}Pb_{0.66}Sn_{1.14}F_{3.80}$ ($\sigma_{373} = 7.72 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.34$ S/cm), $Pb_{0.69}Nd_{0.17}Sn_{1.14}F_{4.17}$ ($\sigma_{373} = 3.7 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.33$ S/cm) and $Pb_{0.76}Sm_{0.10}Sn_{1.14}F_{4.10}$ ($\sigma_{373} = 1.1 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $\sigma_{573} = 0.12$ S/cm). On the other hand substitution of some lead cations with K^+ , Rb^+ , Nd^{3+} , Sm^{3+} cations increases the conductivity of the initial β - $PbSnF_4$ phase only in the high temperature region. At 573 K, the best substituents are K^+ ($x = 0.10$) and Sm^{3+} ($x = 0.15$) cations. The conductivity values of the $K_{0.1}Pb_{0.9}SnF_{3.9}$ and $Sm_{0.15}Pb_{0.85}SnF_{4.15}$ phases are $7.95 \cdot 10^{-2}$ and $7.97 \cdot 10^{-2}$ S/cm, respectively. At 373 K, only the Nd^{3+} ($0.06 \leq x \leq 0.14$) and Rb^+ ($0.03 \leq x \leq 0.06$) cations contribute to the increase in electrical conductivity. The highest conductivity ($4.8 \cdot 10^{-3}$ S/cm) is observed in the phase of $Nd_{0.10}Pb_{0.90}SnF_{4.10}$ composition. K^+ and Sm^{3+} cations form phases with lower conductivity compared to the original β - $PbSnF_4$ phase. Charge transfer in the synthesized phases according to the results of the evaluation of the electronic component of the conductivity by the Hebb – Wagner method is provided by fluoride anions.

Keywords: fluoride-conducting phases, complex lead fluorides, complex tin fluorides, heterovalent substitution, conductivity, charge transfer.

ЛІТЕРАТУРА

- 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**. P. 76–90.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
- Xiao A., Galatolo G., Pasta M. The case for fluoride-ion batteries. *Joule*, 2021. **5**. P. 2823–2844.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
- 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.
<https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
- 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**. P. 39–44.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.12.010>
- Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichtner M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**. P. 4943–4950.
<https://doi.org/10.1021/jp3117825>
- Hull S. Superionics: crystal structures and conduction. *Rep. Prog. Phys.* 2004. **67**. P. 1233–1314.
<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05>
- Patro L. N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. **239**. P. 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.009>
- Tingting L., Na P., Xikun Z., Runtian Z., Maoting X., Jundong Z., Haoxiang Y., Liyuan Z., Jie S. Insight into anion storage batteries: Materials, properties and challenges. *Energy Storage Materials*. 2021. **42**. P. 42–67.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.011>
- Mohammad I., Chable J., Witter R., Fichtner M., Reddy M. A. Synthesis of Fast Fluoride-Ion-Conductive Fluorite-Type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$): A Potential Solid Electrolyte for Fluoride-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**(20). P. 17249–17256.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04108>
- Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. *Elsevier*. 2015. 439. (ISBN 978-0-12-800679-5).
- Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) with $\beta\text{-PbSnF}_4$ structure. *Solid State Ionics*. 2019. **338**. P. 80–86.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
- Погоренко Ю. В., Нагорний А. А., Пшенічний Р. М., Омельчук А. О. Синтез та електропровідність твердих розчинів $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). *Питання хімії та хімічної технології*, 2019. **5**. P.112–117.
<http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117>
- Pogorenko Y., Omelchuk A., Pshenichny R., Nagorny A. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of the system $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85**(5). P. 60–68.
<https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>
- Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**(1). P. 4–7.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19560600104>
- Almond D.P., Weswt A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10**. P. 277–282.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90247-3)
- Yoshikado Sh., Ito Yo, Réau J.M. Fluoride ion conduction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. **154–155**. P. 503–509.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00489-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00489-7)

17. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014. **229**. P. 345–352.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
 18. Dénès G., Muntasar A., Madamba M.C., Zhu Zh. The unique case of tin(II) fluoride containing unexpected substitutional solid solutions: local structure versus global structure. *WIT Transactions on Engineering Sciences*. 2017. **116**. P. 223–234.
<https://doi.org/10.2495/MC170231>
 19. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*. 1956. **3**. P. 307–435.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
 20. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A 32**. P.751–767.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 21. CRS Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Ed. D.R. Lide. *Taylor & Francis: CRS Press*. 2007. P. 9–77.
- REFERENCES**
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.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
 2. Xiao A., Galatolo G., Pasta M. The case for fluoride-ion batteries. *Joule*, 2021. **5**: 2823–2844.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
 3. 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.
<https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
 4. 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**: 39–44.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.12.010>
 5. 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**: 4943–4950.
<https://doi.org/10.1021/jp3117825>
 6. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction. *Rep. Prog. Phys.* 2004. **67**: 1233–1314.
<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/67/7/R05>
 7. Patro L. N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview. *Solid State Ionics*. 2013. **239**: 41–49.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.009>
 8. Tingting L., Na P., Xikun Z., Runtian Z., Maoting X., Jundong Z., Haoxiang Y., Liyuan Z., Jie S. Insight into anion storage batteries: Materials, properties and challenges. *Energy Storage Materials*. 2021. **42**: 42–67.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.011>
 9. Mohammad I., Chable J., Witter R., Fichtner M., Reddy M. A. Synthesis of Fast Fluoride-Ion-Conductive Fluorite-Type $\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$): A Potential Solid Electrolyte for Fluoride-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**(20): 17249–17256.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b04108>
 10. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. *Elsevier*. 2015. 439. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
 11. Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{R} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd}$) with $\beta\text{-PbSnF}_4$ structure. *Solid State Ionics*. 2019. **338**: 80–86.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
 12. Pohorenko Yu.V., Nahorny A.A., Pshenichnyi R.M., Omel'chuk A.O. Synthesis and conductivity of solid solutions $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ ($\text{M} = \text{Li,}$

- Na, K, Rb). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019. **5**: 112–117. (in Ukrainian). <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117>
13. Pogorenko Y., Omelchuk A., Pshenichny R., Nagornyi A. Synthesis and electrical conductivity of solid solutions of the system $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2019. **85**(5): 60–68. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.5.2019.60-68>
14. Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956. **60**(1): 4–7. (in German). <https://doi.org/10.1002/bbpc.19560600104>
15. Almond D.P., Weswt A.R. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity. *Solid State Ionics*. 1983. **9–10**: 277–282. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90247-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90247-3)
16. Yoshikado Sh., Ito Yo, Réau J.M. Fluoride ion conduction in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. **154–155**: 503–509. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00489-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00489-7)
17. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.* 2014. **229**: 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
18. Dénès G., Muntasar A., Madamba M.C., Zhu Zh. The unique case of tin(II) fluoride containing unexpected substitutional solid solutions: local structure versus global structure. *WIT Transactions on Engineering Sciences*. 2017. **116**: 223–234. <https://doi.org/10.2495/MC170231>
19. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics*. 1956. **3**: 307–435. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
20. Shannon R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* 1976. **A 32**: 751–767. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. CRS Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition. Ed. D.R. Lide. *Taylor & Francis: CRS Press*. 2007. 9–77.

Стаття надійшла 04.02.2025.