

УДК 544.6.018.42-16

*Р.М. Пшеничний^а, Т.В. Павленко^б, Ю.В. Погоренко^б, А.О. Омельчук^б***СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ**^а Сумський державний університет, м. Суми, Україна^б Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ, Україна

Досліджена структура та електропровідні властивості твердих розчинів гомовалентного $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$ ($x=0,03; 0,05; 0,07; 0,10; 0,15; 0,23$) та гетеровалентного заміщення $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})_{(1-x)}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_{4-y(1-x)}$ ($x=0,03; 0,05; 0,10; y=0,03; 0,05; 0,10$) зі структурою BaSnF_4 . Встановлено, що заміщення від 7 мол.% катіонів Ba^{2+} катіонами Sn^{2+} сприяє збільшенню електропровідності. Найвищу провідність має твердий розчин $\text{Ba}_{0,77}\text{Sn}_{1,23}\text{F}_4$ ($\sigma_{573}=6,80 \cdot 10^{-3}$ См/см). Заміщення йонів барію йонами калію в кристалічній решітці BaSnF_4 сприяє зменшенню провідності твердих розчинів незалежно від вмісту замісника. Лише фази, що містять понад 3 мол.% K^+ , мають провідність, яка при температурах більше 385 К перевищує провідність вихідної фази. У фторидпровідних фазах типу $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})_{(1-x)}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_{4-y(1-x)}$ більшу провідність мають тверді розчини складу $(\text{K}_{0,05}\text{Ba}_{0,95})_{0,97}\text{Sn}_{1,03}\text{F}_{3,95}$ ($\sigma_{573}=6,78 \cdot 10^{-4}$ См/см), $(\text{K}_{0,03}\text{Ba}_{0,97})_{0,95}\text{Sn}_{1,05}\text{F}_{3,97}$ ($\sigma_{573}=1,00 \cdot 10^{-3}$ См/см) та $(\text{K}_{0,10}\text{Ba}_{0,90})_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{3,91}$ ($\sigma_{573}=8,70 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Ключові слова: фторидпровідні фази, тверді розчини заміщення, фториди барію, стануму, калію, йонна провідність, імпедансна спектроскопія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-134-1-62-70

Вступ

Неорганічні фториди з високою рухливістю аніонів у твердому стані привабливі для створення нових матеріалів електротехнічних пристроїв різного функціонального призначення, таких як іонселективні електроди, газові сенсори, генератори фтору, конденсатори та ін. [1,2]. Останнім часом привертають до себе увагу фторидпровідні фази у зв'язку з можливістю створення на їх основі хімічних джерел струму високої ємності [3].

Одними з найкращих твердих фторид-іонних провідників є сполуки, що утворюються на основі PbF_2 , SnF_2 та LaF_3 [2,4], зокрема, складу MSnF_4 (де М – Pb, Ba, Sr) та тверді розчини на їх основі. Найбільш досліджені фторидпровідні фази, що утворюються в системі PbF_2 – SnF_2 . Найвищу провідність в даній системі має сполука PbSnF_4 . Часткове заміщення в ній іонів плюмбуму та/або стануму гетеровалентним катіоном обумовлює збільшення кількості міжвузлових аніонів фтору або вакансій в аніонній підрешітці, що, як правило, сприяє збільшенню фторид-іонної провідності у порівнянні з PbSnF_4 .

У роботі [5] досліджено вплив заміщення іонів Pb^{2+} в структурі PbSnF_4 катіонами Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) на провідні властивості утворених твердих розчинів. Встановлено, що при заміщенні до 20 мол.% іонів плюмбуму йонами рідкісноземельних елементів, електропровідність синтезованих твердих розчинів значно вища у порівнянні з вихідною сполукою.

Авторами роботи [6] показано, що в системі $x\text{MF}-(1-x)\text{PbF}_2-\text{SnF}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) утворюються тверді розчини $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ ($0 < x \leq 1$) ізоструктурні PbSnF_4 , аніонна підрешітки яких має дефіцит іонів фтору. Найвищу провідність $(7,72-9,32) \cdot 10^{-2}$ См/см та найменшу енергію активації провідності в інтервалі високих температур мають зразки складу $\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,90}\text{SnF}_{3,90}$, $\text{Li}_{0,07}\text{Pb}_{0,93}\text{SnF}_{3,93}$ та $\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$. Заміщення частини іонів плюмбуму катіонами натрію обумовлює зменшення електропровідності за рахунок утворення додаткової фази Na_2SnF_5 . Потрібно відмітити, що провідність твердих розчинів на основі PbSnF_4 суттєво залежить від умов синтезу, що певною мірою обмежує їх масове використання в хімічних джере-

лах струму.

Тверді електроліти на основі фторидів стануму(II), лужноземельних металів (Ba, Sr, Ca) та рідкісноземельних елементів (La, Y, Nd, Sm) також характеризуються високою провідністю при низьких температурах. Серед них найбільш дослідженою є сполука $BaSnF_4$, для якої характерна висока іонна провідність та незначна частка електронної складової провідності при відносно невисоких температурах. За рахунок високої стійкості в широкому інтервалі температур (20–500°C) дана сполука має перспективу використання в хімічних джерелах струму.

Сполука $BaSnF_4$ ізоструктурна тетрагональній модифікації β - $PbSnF_4$, в якій катіони металів пошарово чергуються (...BaBaSnSn...) вздовж осі *c* [7]. Основний вплив на провідність таких структур чинять точкові дефекти, що виникають внаслідок ізо- та гетеровалентного заміщення. Концентрація таких дефектів визначається природою та вмістом катіона-замісника, що дозволяє керувати провідністю синтезованих сполук. Необхідність компенсації надлишкового заряду гетеровалентних замісників у катіонній підґратці обумовлює розупорядкування фторидної підґратки.

Відомо [8], що фторид стануму(II) в складі твердих електролітів покращує їх електропровідні властивості. Так, провідність твердих розчинів $Ba_{1-x}Sn_xF_2$ ($x=0,1-0,4$) зі структурою флюориту (BaF_2), утворених методом механохімічного синтезу, зростає зі збільшенням вмісту SnF_2 у зразку.

Можна припустити, що провідність твердих розчинів, синтезованих на основі стехіометричного складного фториду $BaSnF_4$, також збільшуватиметься зі збільшеним вмісту станум(II) фториду. З метою пошуку нових фторид-провідних фаз з високою провідністю в даній роботі було синтезовано тверді розчини гомовалентного $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ та гетеровалентного заміщення $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{4-y(1-x)}$ зі структурою $BaSnF_4$ і досліджено їх електропровідні властивості.

Методика експерименту

Синтез твердих розчинів в системі $KF-BaF_2-SnF_2$ здійснювали методом сплавлення $KF \cdot HF$ “х.ч.”, BaF_2 “х.ч.” та SnF_2 “ч.д.а.”. Попередньо просушені та ретельно подрібнені в агатовій ступці солі сплавили в платиновому тиглі в атмосфері аргону при 773–823 K і витримували при даній температурі протягом 30–45 хв. Тигель зі зразком виймали з печі та охолоджували в ексикаторі.

Рентгенофазовий аналіз синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М у CuK_{α} -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 градусів із кроком 0,04 градусів та експозицією 3 с в кожній точці. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм Match та UnitCell.

Дослідження твердих електролітів змінно-струмовим методом проводили з використанням двохелектродної схеми за допомогою моста змінного струму P5083 та 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). Для досліджень використовували пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмopідводами до досліджуваних зразків були поліровані платинові пластини.

Аналіз отриманих імпедансних спектрів проводили за допомогою комп'ютерної програми ZView. Температурні залежності провідності фторидів досліджували в ділянці частот, на які не впливають поляризаційні та релаксаційні ефекти. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі температур 298–673 K після термостатування в режимі охолодження.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням: $\sigma=l/s \cdot R$, де *l* – товщина циліндричного зразка, *s* – площа контакту, *R* – активний опір.

Результати та обговорення

Тверді розчини, що утворюються в системі BaF_2-SnF_2 з надлишком станум(II) фториду, можна розглядати як фази на основі сполуки $BaSnF_4$, в якій частина іонів барію заміщена іонами стануму з утворенням твердого розчину гомовалентного заміщення. Синтезовані фториди складу $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ (де $x=0,03; 0,05; 0,07; 0,10; 0,15; 0,23$) є ізоструктурними з вихідною сполукою (пр.гр. *P4/nmm*) та відповідають еталону JCPDS № 038-0738 (рис. 1,а).

На дифракційних спектрах утворених твердих розчинів суттєвого зміщення дифракційних піків не спостерігається. Прослідковується лише монотонна зміна співвідношення інтенсивностей піків (110) та (004), (200) та (114), (212) та (106), що може бути наслідком зміни типу іонів в елементарній комірці.

Встановлено, що часткове заміщення Pb^{2+} іонами K^+ у структурі $PbSnF_4$ сприяє збільшенню його провідності [6]. Тому синтезовано тверді

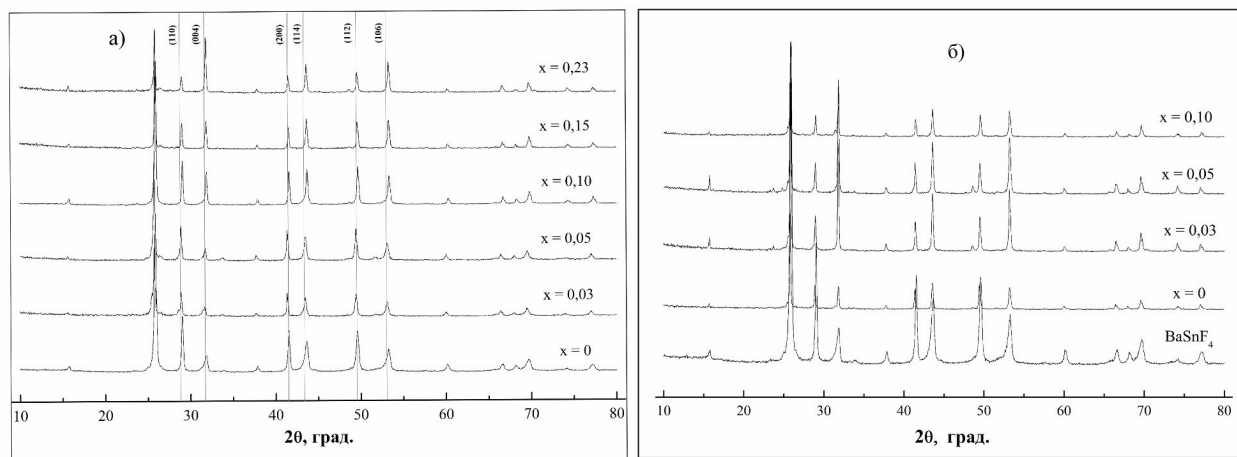


Рис. 1. Дифракційні спектри твердих розчинів: а – $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$; б – $(\text{K}_{0,10}\text{Ba}_{0,90})_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_{3,9(1-x)}$

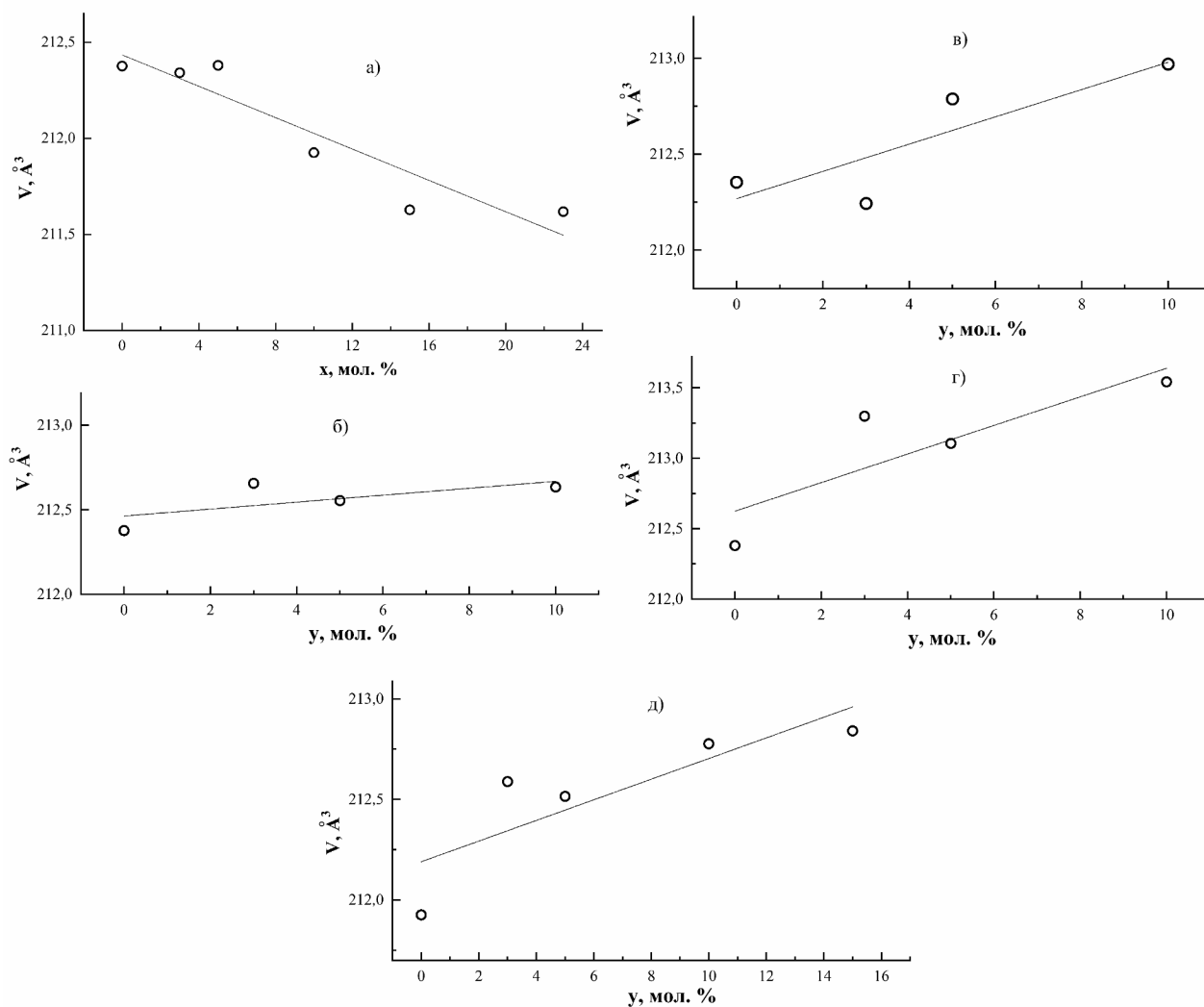


Рис. 2. Залежність об'єму елементарних комірок синтезованих твердих розчинів від вмісту замісника:
 а – $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$; б) $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})\text{SnF}_{4-y}$; в – $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})_{0,97}\text{Sn}_{1,03}\text{F}_{4-0,97y}$; г – $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})_{0,95}\text{Sn}_{1,05}\text{F}_{4-0,95y}$; д – $(\text{K}_y\text{Ba}_{1-y})_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{4-0,90y}$

розчини гетеровалентного заміщення іонів Ba^{2+} іонами K^+ у структурі $BaSnF_4$ та фазах $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$. Методом сплавлення одержані нестехіометричні фториди складу $K_xBa_{1-x}SnF_{4-x}$ та $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{4-y(1-x)}$, де $x=0,03; 0,05; 0,10$; $y=0,03; 0,05; 0,10$. Всі утворені фази кристалізуються в тетрагональній сингонії та є ізоструктурними $BaSnF_4$ (рис. 1,б).

Об'єм елементарних комірок синтезованих фаз $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ монотонно зменшується зі збільшенням вмісту іонів Sn^{2+} у кристалічній структурі зразка, що пов'язано із різницею іонних радіусів катіонів Ba^{2+} (0,135 нм) та Sn^{2+} (0,095 нм) (рис. 2,а).

Для синтезованих твердих розчинів $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{4-y(1-x)}$ збільшення вмісту іонів калію у структурі зразка приводить до зростання об'ємів елементарних комірок, що узгоджується з правилом Ретгарса (рис. 2,б-д). Даний ефект підтверджує кристалографічні правила

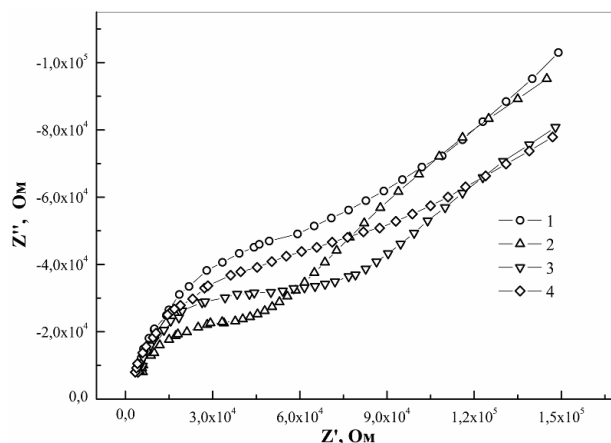


Рис. 3. Імпедансні діаграми твердих розчинів при 293 К: 1 – $Ba_{0,9}Sn_{1,1}F_4$; 2 – $K_{0,03}Ba_{0,92}Sn_{1,05}F_{3,97}$; 3 – $K_{0,05}Ba_{0,95}SnF_{3,95}$; 4 – $Ba_{0,85}Sn_{1,15}F_4$

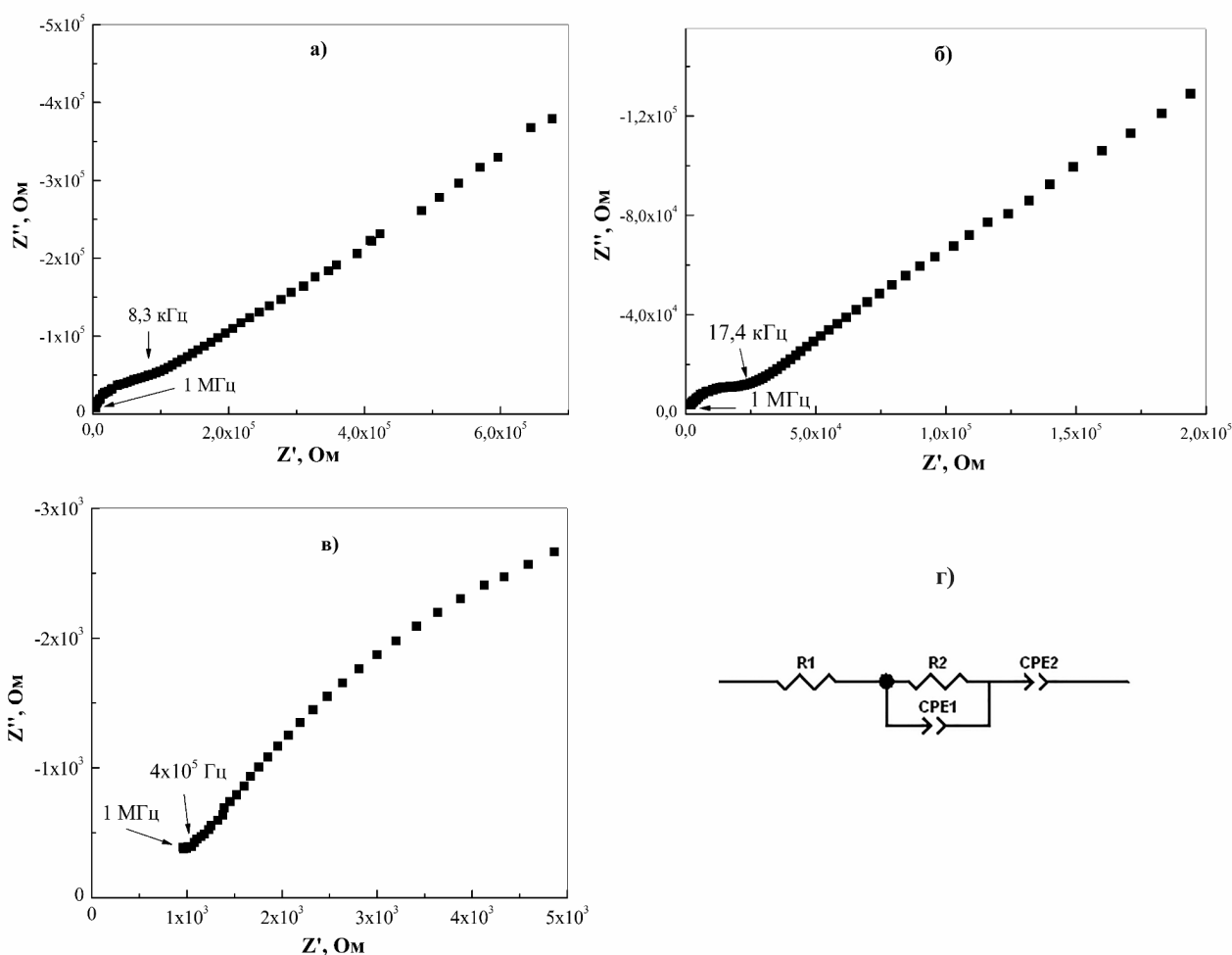


Рис. 4. Імпедансні діаграми твердого розчину $Ba_{0,85}Sn_{1,15}F_4$ при температурах: а – 298 К; б – 423 К; в – 593 К. г – використана еквівалентна схема

заміщення, тому що іонні радіуси іонів Ba^{2+} та K^+ дорівнюють відповідно 0,135 та 0,138 нм (для координації VI) [9].

Аналіз результатів імпедансних досліджень показав, що в координатах Найквіста (рис. 3), незалежно від складу, годографи імпедансу всіх досліджуваних зразків надані у високочастотній ділянці одним деформованим півколом. При переході в низькочастотну ділянку воно перетворюється у прямолінійну залежність, що характеризує процеси поляризації на межі розділу електроліт/блокуючий електрод [10]. Такий вигляд діаграм електродного імпедансу характерний для полікристалічних іонопровідних електролітів зі структурною та енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду (аніонів фтору).

На рис. 4 на прикладі твердого розчину $Ba_{0,85}Sn_{1,15}F_4$ наведені типові годографи імпедансу при різних температурах. Радіус півкола зменшується із збільшенням температури внаслідок збільшення провідності зразка (рис. 4), а саме півколо зміщується у високочастотну область. Фізична модель (еквівалентна схема), що апроксимує отримані залежності з найменшою похибкою, показана на рис. 4. Еквівалентна схема складається з елементу R1, що відповідає опору блокуючих електродів, з'єданого послідовно з паралельною комбінацією об'ємного опору (R2) та елементу постійної фази (CPE1). Еквівалентна схема, що моделює перенесення заряду, у найпростішому випадку може бути надана комбінацією паралельно з'єднаних R_b і C_b [11], де R_b – характеризує об'ємний опір електроліту, а C_b – ємність. В даному випадку їй відповідає елемент, який описує деформацію та неідеальну симетрію півкола годографа імпедансу у високочастотній ділянці, а елемент CPE2 – його трансформацію у лінійну залежність на ділянці низьких частот.

Аналіз залежностей провідності одержаних фторидів від частоти в логарифмічних координатах показав, що на них можна виділити дві ділянки (рис. 5). При температурах до 423 К включно на частотах нижчих за 50 кГц фіксуються значення, що характеризують об'ємну провідність полікристалічних зразків; а при вищих реєструється різке зростання провідності. Вважають [12], що такий характер температурних залежностей обумовлений релаксаційними процесами. З підвищенням температури даний перехід зміщується в область більш високих частот. При температурі 493 К він зміщується до частоти 200 кГц, а при більш високих взагалі не реєструється. Даний ефект обумовлений

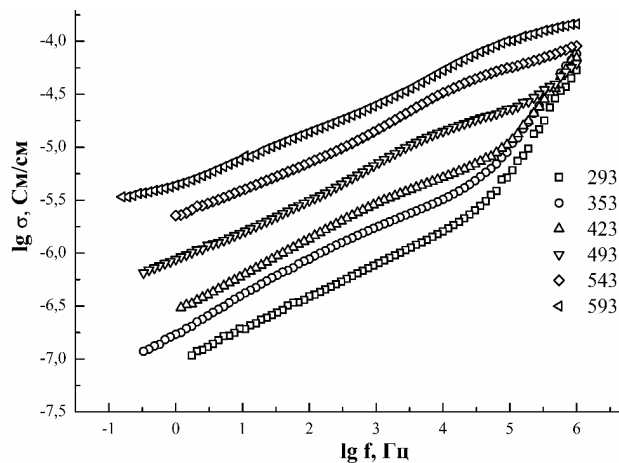


Рис. 5. Залежність дійсної складової провідності від частоти твердого розчину $Ba_{0,85}Sn_{1,15}F_4$ при різних температурах

збільшенням концентрації рухливих аніонів фтору з підвищенням температури.

З наведених на рис. 6 даних залежності логарифму провідності від оберненої температури видно, що практично всі зразки характеризуються наявністю незначного злому у температурному інтервалі 360–523 К, притаманному більшості твердих електролітів з флюоритовою та антифлюоритовою структурою [2]. Його наявність може бути обумовлена структурними змінами твердого електроліту, які виникають за рахунок збільшення теплових коливань іонів кристалічної решітки та активації температурної провідності. Завдяки тепловим коливанням катіонів кристалічної решітки збільшується кількість додаткових каналів провідності між місцями локалізації рухливих аніонів фтору та вільними вакансіями.

Незначне заміщення (3–5 мол.%) іонів Ba^{2+} іонами Sn^{2+} в сполуці $BaSnF_4$ обумовлює зменшення провідності утворених твердих розчинів $Ba_{0,97-0,95}Sn_{1,03-1,05}F_4$. Подальше збільшення кількості іонів стануму у кристалічній структурі нестехіометричних фторидів сприяє покращенню провідних властивостей синтезованих фаз (рис. 6,а). Заміщення 10 мол.% іонів Ba^{2+} на іони Sn^{2+} дає збільшення провідності електроліту на пів порядку величини. Внесення додаткової кількості іонів Sn^{2+} (>10 мол.%) у твердий розчин приводить до подальшого покращення провідних властивостей одержаних зразків. Найкращими значеннями провідності серед нестехіометричних фаз типу $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ характеризується зразок $Ba_{0,77}Sn_{1,23}F_4$ ($\sigma_{573}=6,80 \cdot 10^{-3}$ См/см). Збільшення кількості іонів Sn^{2+} в твердому розчині понад 23 мол.% сприяє ускладненню про-

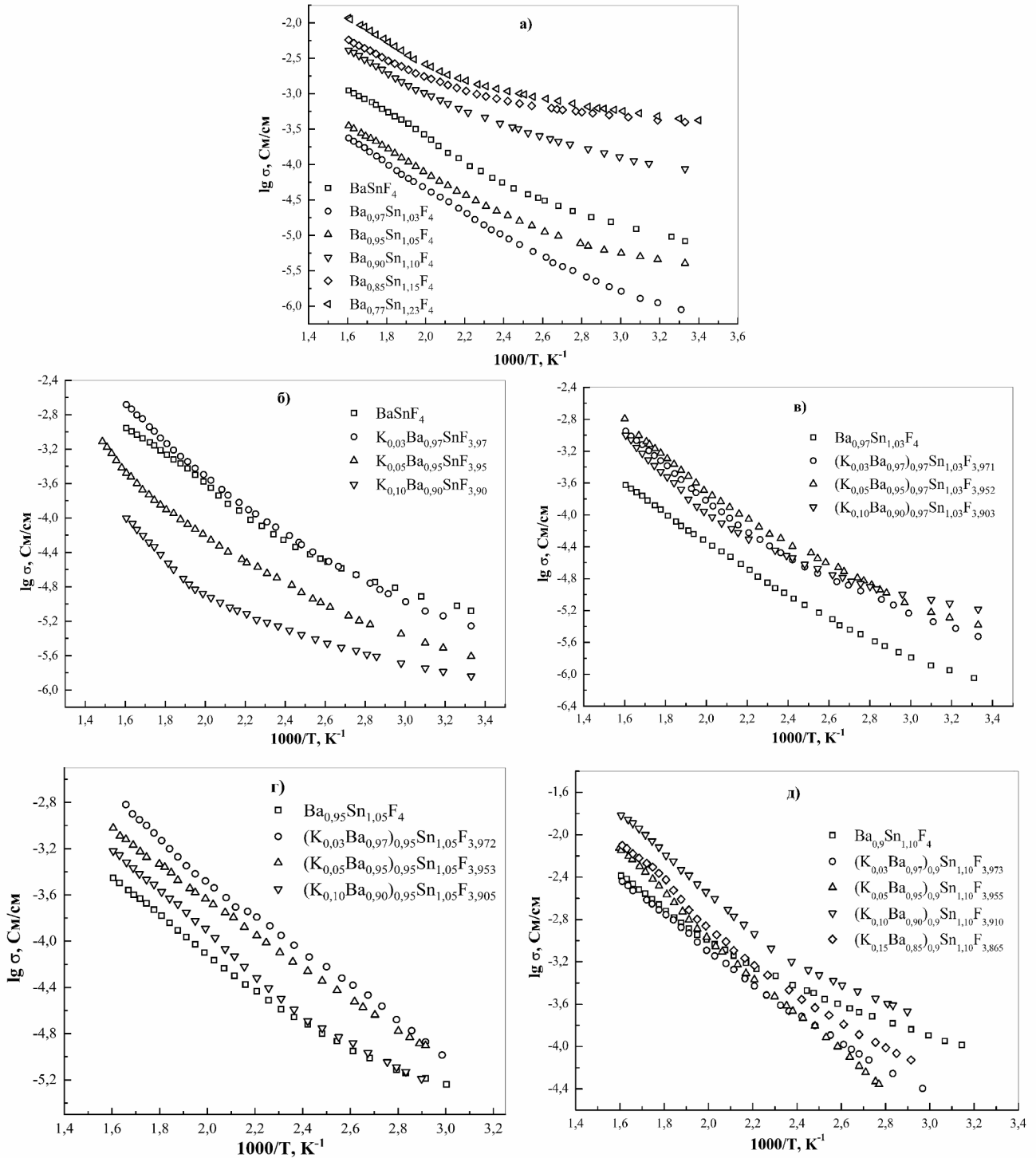


Рис. 6. Температурні залежності питомої провідності полікристалічних зразків твердих розчинів:
 а – $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$; б – $(K_yBa_{1-y})SnF_{4-y}$; в – $(K_yBa_{1-y})_{0,97}Sn_{1,03}F_{4-0,97y}$; г – $(K_yBa_{1-y})_{0,95}Sn_{1,05}F_{4-0,95y}$; д – $(K_yBa_{1-y})_{0,90}Sn_{1,10}F_{4-0,90y}$

цедури синтезу з випаровуванням SnF_2 та утворенню додаткових домішкових фаз і спричиняє погіршення провідних властивостей.

Заміщення іонів Ba^{2+} іонами K^+ до 3 мол.% підвищує провідність при температурах, вищих

за 385 К. Подальше збільшення вмісту калію у вихідній структурі негативно впливає на її провідні властивості. Так, при заміщенні 5 мол.% барію провідність твердого електроліту погіршується більш, ніж на пів порядку величини,

а 10 мол. % – на два порядки (рис. 6,б).

Досліджено провідні властивості фаз $Ba_{0,97-0,90}Sn_{1,03-1,10}F_4$, в яких іони Ba^{2+} частково заміщено на іони K^+ (3, 5, 10, 15 мол. %). При заміщенні Ba^{2+} в твердому розчині $Ba_{0,97}Sn_{1,03}F_4$ в усіх випадках спостерігається покращення провідних властивостей одержаних матеріалів порівняно з вихідною фазою. При чому, кращими значеннями провідності характеризується зразок $(K_{0,05}Ba_{0,95})_{0,97}Sn_{1,03}F_{3,95}$, а подальше заміщен-

ня сприяє незначному погіршенню провідності твердого розчину (рис. 6,в).

Найкращими показниками провідності серед твердих розчинів складу $(K_xBa_{1-x})_{0,95}Sn_{1,05}F_{4-0,95x}$ характеризується фаза $(K_{0,03}Ba_{0,97})_{0,95}Sn_{1,05}F_{3,97}$, що має значення провідності в середньому на пів порядку величини більше за вихідний твердий розчин. Збільшення кількості іонів калію у структурі електроліту поступово погіршує значення провідності електролітів, залишаючись при

Параметри електропровідності твердих розчинів

Зразок	T, K ±2	ΔE_a , eV ±0,01	lg(A), (Cm/cm)·K	σ , Cm/cm ±4%	T, K ±2
BaSnF ₄	300–427	0,23	1,12	$1,80 \cdot 10^{-5}$	353
	427–673	0,39	3,04	$6,96 \cdot 10^{-4}$	573
Ba _{0,97} Sn _{1,03} F ₄	300–370	0,20	-0,13	$2,58 \cdot 10^{-6}$	353
	370–673	0,37	2,10	$1,32 \cdot 10^{-4}$	573
Ba _{0,95} Sn _{1,05} F ₄	300–358	0,13	-0,77	$7,08 \cdot 10^{-6}$	353
	358–673	0,34	2,07	$2,12 \cdot 10^{-4}$	573
Ba _{0,90} Sn _{1,10} F ₄	300–434	0,15	0,87	$1,66 \cdot 10^{-4}$	353
	434–673	0,34	3,14	$2,46 \cdot 10^{-3}$	573
Ba _{0,85} Sn _{1,15} F ₄	300–423	0,10	0,71	$5,14 \cdot 10^{-4}$	353
	423–673	0,27	2,66	$3,65 \cdot 10^{-3}$	573
Ba _{0,77} Sn _{1,23} F ₄	300–453	0,11	3,71	$2,54 \cdot 10^{-4}$	353
	453–673	0,35	1,00	$6,80 \cdot 10^{-3}$	573
K _{0,03} Ba _{0,97} SnF _{3,97}	300–363	0,19	0,43	$1,74 \cdot 10^{-5}$	353
	363–673	0,39	3,21	$9,72 \cdot 10^{-4}$	573
K _{0,05} Ba _{0,95} SnF _{3,95}	300–593	0,28	1,32	$5,75 \cdot 10^{-6}$	353
				$1,50 \cdot 10^{-4}$	573
K _{0,10} Ba _{0,90} SnF _{3,90}	300–493	0,18	-0,51	$2,54 \cdot 10^{-6}$	353
	493–673	0,52	2,94	$4,71 \cdot 10^{-5}$	573
(K _{0,03} Ba _{0,97}) _{0,97} Sn _{1,03} F _{3,97}	300–403	0,21	0,55	$9,13 \cdot 10^{-6}$	353
	403–673	0,44	3,34	$5,29 \cdot 10^{-4}$	573
(K _{0,05} Ba _{0,95}) _{0,97} Sn _{1,03} F _{3,95}	300–453	0,26	1,42	$1,17 \cdot 10^{-5}$	353
	453–673	0,46	3,63	$6,78 \cdot 10^{-4}$	573
(K _{0,10} Ba _{0,90}) _{0,97} Sn _{1,03} F _{3,90}	300–473	0,21	0,59	$1,18 \cdot 10^{-5}$	353
	473–673	0,51	3,88	$4,15 \cdot 10^{-4}$	573
(K _{0,03} Ba _{0,97}) _{0,95} Sn _{1,05} F _{3,97}	300–473	0,33	2,54	$1,69 \cdot 10^{-5}$	353
	473–673	0,42	3,48	$1,00 \cdot 10^{-3}$	573
(K _{0,05} Ba _{0,95}) _{0,95} Sn _{1,05} F _{3,95}	300–673	0,32	2,29	$1,47 \cdot 10^{-5}$	353
				$5,33 \cdot 10^{-4}$	573
(K _{0,10} Ba _{0,90}) _{0,95} Sn _{1,05} F _{3,91}	300–423	0,23	1,73	$7,58 \cdot 10^{-6}$	353
	423–673	0,40	2,81	$3,56 \cdot 10^{-4}$	573
(K _{0,03} Ba _{0,97}) _{0,90} Sn _{1,10} F _{3,97}	300–673	0,32	2,90	$6,74 \cdot 10^{-5}$	353
				$2,42 \cdot 10^{-3}$	573
(K _{0,05} Ba _{0,95}) _{0,90} Sn _{1,10} F _{3,95}	300–673	0,41	3,89	$3,24 \cdot 10^{-5}$	353
				$3,82 \cdot 10^{-3}$	573
(K _{0,10} Ba _{0,90}) _{0,90} Sn _{1,10} F _{3,91}	300–423	0,19	1,64	$2,50 \cdot 10^{-4}$	353
	423–673	0,42	4,43	$8,70 \cdot 10^{-3}$	573
(K _{0,15} Ba _{0,85}) _{0,90} Sn _{1,10} F _{3,87}	300–523	0,28	2,53	$8,86 \cdot 10^{-5}$	353
	523–673	0,44	4,23	$4,94 \cdot 10^{-3}$	573

цьому також вищим за початкову фазу $\text{Ba}_{0,95}\text{Sn}_{1,05}\text{F}_4$ (рис. 6,г).

У твердому розчині $\text{Ba}_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_4$ заміщення 3 мол.% іонів барію іонами K^+ практично не змінює показники провідності утвореної фази у діапазоні температур вище 480 К, залишаючись на рівні значень вихідної фази, та зменшує у низькотемпературній області (рис. 6,д). Подальше збільшення вмісту калію підвищує провідність у високотемпературній ділянці (вище 480 К) і призводить до погіршення провідних властивостей у низькотемпературній ділянці. Твердий електроліт складу $(\text{K}_{0,10}\text{Ba}_{0,90})_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{3,91}$ характеризується покращеними показниками провідності в усьому дослідженому інтервалі температур у порівнянні з вихідною фазою.

Значення енергій активації іонної рухливості синтезованих твердих розчинів розраховували методом апроксимації температурних залежностей провідності в координатах $\ln \sigma T$, $1/T$ рівняння Арреніуса-Френкеля:

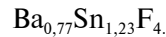
$$\sigma T = A \exp(-\Delta E_a/kT),$$

де A – передекспоненційний множник, ΔE_a – енергія активації іонної провідності, k – стала Больцмана.

Одержані розрахункові значення енергій активації та параметри провідності відповідних фторидпровідних електролітів надані в таблиці. З цих даних видно, що збільшення вмісту Sn^{2+} в сполуці BaSnF_4 знижує енергію активації іонної провідності в усьому температурному інтервалі. Це пояснюється тим, що внесення надлишку станум(II) фториду збільшує кількість високо-рухливих іонів фтору, які знаходяться в ближньому оточенні іонів Sn^{2+} , що, в свою чергу, позитивно впливає на провідні властивості сполуки [13]. При введенні іонів K^+ в структуру фторидного електроліту підвищується значення енергії активації іонної провідності у високотемпературному діапазоні. Це пояснюється тим, що введення іонів калію в структуру твердого розчину збільшує кількість вакансій в аніонній підрешітці, що приводить до більших енергетичних затрат при перенесенні заряду.

Висновки

Заміщення іонів Ba^{2+} катіонами Sn^{2+} в структурі твердих розчинів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{F}_4$ до 5 мол.% сприяє зменшенню провідності синтезованих твердих розчинів. При заміщенні понад 7 мол.% катіонів барію провідність утворених фаз зростає. Найвищу провідність ($\sigma_{573} = 6,80 \cdot 10^{-3}$ См/см) має зразок складу



Заміщення іонів барію іонами калію в кристалічній решітці BaSnF_4 сприяє зменшенню провідності. Лише фази, що містять понад 3 мол.% K^+ , мають провідність, яка при температурах вище 385 К перевищує провідність вихідної фази.

У твердих розчинах $\text{Ba}_{0,97}\text{Sn}_{1,03}\text{F}_4$ та $\text{Ba}_{0,95}\text{Sn}_{1,05}\text{F}_4$ гетеровалентне заміщення іонів Ba^{2+} іонами K^+ покращує провідні властивості утворених електролітів у порівнянні з вихідними фазами. Кращими значеннями провідності характеризуються фториди складу $(\text{K}_{0,05}\text{Ba}_{0,95})_{0,97}\text{Sn}_{1,03}\text{F}_{3,95}$ ($\sigma_{573} = 6,78 \cdot 10^{-4}$ См/см) та $(\text{K}_{0,03}\text{Ba}_{0,97})_{0,95}\text{Sn}_{1,05}\text{F}_{3,97}$ ($\sigma_{573} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Заміщення іонів Ba^{2+} в нестехіометричній фазі $\text{Ba}_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_4$ на K^+ збільшує провідність утворених твердих розчинів при вмісті калію більше 5 мол.%. При цьому в сполуках з вмістом 5 та 15 мол.% K^+ провідні властивості утворених фаз покращуються лише при температурах вище 480 К. Найкращими провідними властивостями характеризується зразок $(\text{K}_{0,10}\text{Ba}_{0,90})_{0,90}\text{Sn}_{1,10}\text{F}_{3,91}$ ($\sigma_{573} = 8,70 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Таким чином, утворення дефектів в структурі сполуки BaSnF_4 шляхом заміщення іонів барію в більшості випадків сприяє утворенню твердих розчинів з покращеними провідними властивостями у порівнянні з вихідною сполукою. Одержані фторидпровідні матеріали можуть бути використані для створення нових електротехнічних пристроїв різного функціонального призначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nakajima T., Groult H. Advanced fluoride-based materials for energy conversion. – Elsevier, 2015. – 439 p.
2. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides – solid electrolytes for electrochemical devices: a review // Crystallogr. Rep. – 2007. – Vol.52. – P.842-863.
3. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes / Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hormann N. // J. Fluorine Chem. – 2016. – Vol.182. – P.76-90.
4. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: an overview // Solid State Ionics. – 2013. – Vol.239. – P.41-49.
5. 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 / Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskiy V.V. // Solid State Ionics. – 2019. – Vol.338. – P.80-86.

6. Погоренко Ю.В., Нагорний А.А., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($M=Li, Na, K, Rb$) // Питання хімії та хім. технол. – 2019. – № 5. – С.112-117.

7. Patro L.N., Hariharan K. Influence of synthesis methodology on the ionic transport properties of $BaSnF_4$ // *Mater. Res. Bull.* – 2011. – Vol.46. – P.732-737.

8. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. The ionic conductivity and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sn_xF_2$ solid solutions prepared by mechanochemical milling // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2013. – Vol.178. – P.965-970.

9. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst. A.* – 1976. – Vol.32. – P.751-767.

10. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy // *Adv. Mater.* – 1990. – Vol.2. – P.132-138.

11. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. – New York: Wiley Interscience, 2005. – 616 p.

12. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. Structure, ionic conduction, and giant dielectric properties of mechanochemically synthesized $BaSnF_4$ // *J. Appl. Phys.* – 2009. – Vol.106. – Article No. 074106.

13. Variations of $BaSnF_4$ fast ion conductor with the method of preparation and temperature / Denes G., Hantash J., Muntasar A., Oldfield P., Bartlett A. // *Hyperfine Interact.* – 2006. – Vol.170. – P.145-158.

Надійшла до редакції 10.10.2020

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $Ba_{1-x}Sn_xF_4$ I $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{4-y(1-x)}$

R.M. Pshenychnyi ^{a,*}, T.V. Pavlenko ^b, Yu.V. Pohorenko ^b, A.O. Omel'chuk ^b

^a Sumy State University, Sumy, Ukraine

^b V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: pshenychnyi@gmail.com

We investigated the structure and electric conductivity of solid solutions of homovalent substitution $Ba_{1-x}Sn_xF_4$ (where $x=0.03, 0.05, 0.07, 0.10, 0.15$ and 0.23) and heterovalent substitution $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{4-y(1-x)}$ (where $x=0.03, 0.05, 0.10$ and $y=0.03, 0.05, 0.10$) with the structure of $BaSnF_4$. It was found that the substitution of 7 mol.% of Ba^{2+} cations by Sn^{2+} cations contributed to an increase in electrical conductivity. The solid solution $Ba_{0.77}Sn_{1.23}F_4$ had the highest electrical conductivity ($\sigma_{573}=6.80 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1}). The substitution of barium ions by potassium ions in the $BaSnF_4$ crystal lattice allowed reducing the conductivity of solid solutions regardless of the substituent content. Only the phases containing more than 3 mol.% of K^+ ions exhibited the conductivity which exceeded the value of the initial phase at the temperatures above 385 K. In fluoride-conducting phases $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{4-y(1-x)}$, the following solid solutions showed the highest electrical conductivity: $(K_{0.05}Ba_{0.95})_{0.97}Sn_{1.03}F_{3.95}$ ($\sigma_{573}=6.78 \cdot 10^{-4}$ S cm^{-1}), $(K_{0.03}Ba_{0.97})_{0.95}Sn_{1.05}F_{3.97}$ ($\sigma_{573}=1.00 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1}) and $(K_{0.10}Ba_{0.90})_{0.90}Sn_{1.10}F_{3.91}$ ($\sigma_{573}=8.70 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1}).

Keywords: fluoride-conducting phase; substitutional solid solution; barium, tin and potassium fluorides; ionic conduction; electrochemical impedance spectroscopy.

REFERENCES

1. Nakajima T, Groult H. *Advanced fluoride-based materials for energy conversion*. Elsevier; 2015. 458 p.

2. Sorokin NI, Sobolev BP. Nonstoichiometric fluorides – solid electrolytes for electrochemical devices: a review. *Crystallogr Rep.* 2007; 52: 842-863. doi: 10.1134/S1063774507050148.

3. Gschwind F, Rodriguez-Garcia G, Sandbeck DJS, Gross A, Weil M, Fichtner M, Hormann N. Fluoride ion batteries: theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *J Fluorine Chem.* 2016; 182: 76-90. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.12.002.

4. Patro LN, Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: an overview. *Solid State Ionics.* 2013; 239: 41-49. doi: 10.1016/j.ssi.2013.03.009.

5. Pohorenko YuV, Pshenychnyi RM, Omelchuk AO, Trachevskiy VV. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $Pb_{1-x}R_xSnF_{4+x}$ ($R=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) with β - $PbSnF_4$ structure. *Solid State Ionics.* 2019; 338: 80-86. doi: 10.1016/j.ssi.2019.05.001.

6. Pohorenko YV., Nahorny AA, Pshenychnyi RM, Omel'chuk AO. Syntez ta elektrprovidnist' tverdykh rozchyniv $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($M=Li, Na, K, Rb$) [Synthesis and conductivity of solid solutions $M_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ ($M=Li, Na, K, Rb$)]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019; (5): 112-117. doi: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-112-117.

7. Patro LN, Hariharan K. Influence of synthesis methodology on the ionic transport properties of $BaSnF_4$. *Mater Res Bull.* 2011; 46: 732-737. doi: 10.1016/j.materresbull.2011.01.010.

8. Ahmad MM, Yamane Y, Yamada K. The ionic conductivity and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sn_xF_2$ solid solutions prepared by mechanochemical milling. *Mater Sci Eng B.* 2013; 178: 965-970. doi.org/10.1016/j.mseb.2013.05.011.

9. Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A.* 1976; 32: 751-767. doi: 10.1107/S0567739476001551.

10. Irvine JTS, Sinclair DC, West AR. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv Mater.* 1990; 2: 132-138. doi: 10.1002/adma.1990020304.

11. Barsoukov E, Macdonald JR. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. New York: Wiley Interscience; 2005. 616 p.

12. Ahmad MM, Yamane Y, Yamada K. Structure, ionic conduction, and giant dielectric properties of mechanochemically synthesized $BaSnF_4$. *J Appl Phys.* 2009; 106: 074106. doi: 10.1063/1.3234393.

13. Denes G, Hantash J, Muntasar A, Oldfield P, Bartlett A. Variations of $BaSnF_4$ fast ion conductor with the method of preparation and temperature. *Hyperfine Interact.* 2006; 170: 145-158. doi: 10.1007/s10751-006-9464-5.