



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 146436

(13) U

(51) МПК

H01M 6/18 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2020 04596**

(22) Дата подання заявки: **20.07.2020**

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **25.02.2021**

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **24.02.2021, Бюл.№ 8**

(72) Винахідник(и):

**Погоренко Юлія Володимирівна (UA),
Пшеничний Роман Миколайович (UA),
Омельчук Анатолій Опанасович (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ
ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО НАН
УКРАЇНИ,
просп. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03142
(UA)**

(54) ФТОРИД-ІОННИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ НА ОСНОВІ ФТОРИДІВ ПЛЮМБУМУ ТА СТАНУМУ

(57) Реферат:

Твердий фторид-іонний електроліт на основі фторидів стануму та плюмбуму, згідно з корисною моделлю містить у своєму складі фторид калію, при такому співвідношенні компонентів: $K_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$, де $0,02 \leq x \leq 0,12$ мол. частка.

UA 146436 U

UA 146436 U

Корисна модель належить до області розробки та створення електродних і електролітних матеріалів для електрофізичних приладів різного функціонального призначення і може бути використана у фторид-іонних батареях, газових сенсорах, генераторах фтору, іоністорах тощо. Основу таких матеріалів складають фторидпровідні фази елементів I-IV груп періодичної системи [1].

Особливу увагу серед матеріалів такого типу привертають нестехіометричні фази на основі фторидів плюмбуму та стануму, для яких характерне утворення твердих розчинів з фторидами лужних, лужноземельних металів та рідкісноземельних елементів у широкому діапазоні концентрацій. При цьому внаслідок утворення структурних дефектів у аніонній підґратці за рахунок введення іона замісника, електропровідність утворених фаз може суттєво підвищуватись у порівнянні з вихідними сполуками. Висока іонна провідність при невисоких температурах та діелектрична проникність, а також незначний внесок електронної складової роблять дані матеріали перспективними для використання в електротехнічних приладах, в яких перенос заряду та маси реалізується іонами певного сорту [2].

У роботі [3] проведене заміщення частини іонів плюмбуму у стехіометричній сполуці β - PbSnF_4 іонами лужних металів, що сприяло підвищенню електропровідності у порівнянні з вихідною фазою. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області 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 $\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,95}\text{SnF}_{3,95}$ ($(7,72 \div 9,32) \cdot 10^{-2}$ См/см при 573 К).

Недоліком відомих фторидпровідних фаз є те, що висока швидкість переносу заряду в них реалізується лише при температурах, вищих за 450 К, в той час як умови практичної експлуатації широкого спектра приладів вимагають більш низьких температур.

Як найближчий аналог вибрано твердий фторидпровідний електроліт на основі фторидів плюмбуму, стануму та рідкісноземельних елементів [4]. У даному складі фторидпровідного електроліту частина іонів плюмбуму в стехіометричній сполуці β - PbSnF_4 заміщена іонами рідкісноземельних елементів. Найкращі провідні властивості мають фази, що відповідають складу: $\text{Pb}_{(1-x)}\text{SnLn}_{(x)}\text{F}_{(4+x)}$, де $0,10 \leq x \leq 0,15$ мольна частка РЗЕ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$) (аналог) [4]. Провідність таких фаз за аніонами фтору не нижча за $1,20 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100 °С.

Основним недоліком відомих фторидпровідних матеріалів є досить висока їх собівартість, обумовлена використанням фторидів РЗЕ, а також доволі складна процедура їхнього синтезу, що складається з двох етапів: отримання методом спікання твердих розчини гетеровалентного заміщення в системі $(1-x)\text{PbF}_2 \cdot x\text{LnF}_3$, та сплавляння отриманих твердих розчинів $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ з еквімолярною кількістю дифториду стануму у співвідношенні $[(1-x)\text{PbF}_2 \cdot x\text{LnF}_3] : [\text{SnF}_2] = 1:1$.

В основу корисної моделі поставлена задача збільшення провідності фторидпровідних фаз в інтервалі температур 20-300 °С, спрощення методики синтезу та зменшення їх собівартості.

Поставлена задача досягається за рахунок того, що фторид-іонний електроліт на основі фторидів плюмбуму та стануму замість фторидів рідкісноземельних елементів містить у своєму складі фторид калію при співвідношенні компонентів $\text{K}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$, де $0,02 \leq x \leq 0,12$.

Експериментально встановлено, що в бінарній системі PbF_2 - SnF_2 , найвищу провідність в інтервалі температур 20-300 °С має нестехіометрична фаза $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$. При температурах, нижчих за 373 К провідність зразку складу $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ у середньому в 3 рази вища у порівнянні з β - PbSnF_4 , а енергія активації провідності у всьому температурному діапазоні нижча майже вдвічі і складає 0,23 та 0,1 еВ при 373 та 573 К відповідно. Якщо в даній нестехіометричній фазі частину іонів плюмбуму замінити іонами калію, то її провідність збільшується. Оптимальний вміст x фториду калію складає $0,02 \leq x \leq 0,12$. Синтезують даний твердий електроліт в одну стадію методом сплавлення вихідних компонентів KHF_2 , PbF_2 та SnF_2 в атмосфері високочистого аргону. Попередньо перетерті в агатовій ступці вихідні фториди сплавляли в платиновому тиглі в температурному інтервалі 773-823 К, витримували при відповідній температурі протягом 15 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі.

Технічним результатом даної корисної моделі є фторидпровідний твердий електроліт, ізоструктурний β - PbSnF_4 тетрагональної модифікації з фторид-іонною провідністю у полікристалічному спресованому стані, не нижчою за $1,08 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100 °С. Провідність синтезованих фторидпровідних фаз зазначеного складу ($0,02 \leq x \leq 0,12$) вища як за провідність β - PbSnF_4 , так і за провідність $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ у всьому дослідженому температурному діапазоні. Найвищу провідність, яка складає 0,12 См/см при 100 °С, має зразок складу $\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$. Це значення в 133 рази вище за провідність β - PbSnF_4 та в 17,6 разу перевищує провідність кращого зразка твердого фторидпровідного електроліту $\text{Pb}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{SnF}_{4,1}$ згідно з аналогом [4].

Ознаками, що відрізняють запропоноване до захисту патентом на корисну модель технічне рішення від відомих рішень аналога, є:

- кількісний та якісний склад твердого електроліту;

- природа гетеровалентного замісника та його вміст у твердому електроліті;
 - величина іонної провідності;
 - спосіб одержання твердого фторидпровідного електроліту (синтез здійснюють в одну стадію).

5 Проведені дослідження показали, що в результаті сплавлення PbF_2 та SnF_2 з калій-біфторидом, останній в результаті термічного розкладу з утворенням водню фториду забезпечує додатковий захист фторидної суміші від окиснення. Таким чином, у результаті утворюються однорідні за складом тверді розчини, що не містять домішок кисню та води і утворюють кристали тетрагональної сингонії (просторова група $P4/nmm$).

10

Таблиця

Параметри електропровідності полікристалічних зразків твердих фторидпровідних електролітів

Зразок	Енергія активації ΔE_a , eV	Провідність σ , См/см	T, C
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0,36	$2,27 \cdot 10^{-4}$	20
	0,36	$9,02 \cdot 10^{-4}$	100
	0,2	$4,70 \cdot 10^{-3}$	200
	0,2	$1,88 \cdot 10^{-2}$	300
$\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$	0,29	$3,39 \cdot 10^{-4}$	20
	0,28	$2,90 \cdot 10^{-3}$	100
	0,18	$1,75 \cdot 10^{-2}$	200
	0,08	$2,41 \cdot 10^{-2}$	300
$\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$	0,49	$1,70 \cdot 10^{-3}$	20
	0,49	0,12	100
	0,19	0,29	200
	0,09	0,37	300
$\text{K}_{0,05}\text{Pb}_{0,81}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,95}$	0,23	$4,42 \cdot 10^{-3}$	20
	0,23	$2,29 \cdot 10^{-2}$	100
	0,14	0,19	200
	0,14	0,25	300
$\text{K}_{0,07}\text{Pb}_{0,793}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,93}$	0,53	$6,09 \cdot 10^{-4}$	20
	0,53	$1,93 \cdot 10^{-2}$	100
	0,23	0,17	200
	0,15	0,28	300
$\text{K}_{0,10}\text{Pb}_{0,76}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,90}$	0,33	$4,8 \cdot 10^{-4}$	20
	0,33	$1,08 \cdot 10^{-3}$	100
	0,52	$2,65 \cdot 10^{-2}$	200
	0,17	0,11	300

Приклад 1

15 Наважки вихідних фторидів 1,5859 г PbF_2 , 1,3958 г SnF_2 та 0,0182 г KHF_2 ретельно перетирали в агатовій ступці та поміщали в платиновий тигель. Дане співвідношення відповідає складу твердого розчину $\text{K}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$. Сплавлення проводили в електропечі шахтного типу при температурі 823 К в атмосфері аргону. Суміш солей витримували при даній температурі протягом 15 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури.

20 Методом рентгенофазового аналізу, проведеним на дифрактометрі ДРОН-3М, підтверджено, що утворений твердий розчин є однорідним за фазовим складом, має тетрагональну сингонію та ізоstrukturний $\beta\text{-PbSnF}_4$.

25 Одержаний продукт синтезу перетирали в агатовій ступці та пресували за допомогою гідравлічного преса в зразок діаметром 8 мм і товщиною 2,5 мм під тиском 150 атм. Утворений таблетований зразок поміщали в керамічну двохелектродну комірку з блокуючими платиновими електродами. Комірку поміщали в електропіч шахтного типу, нагрівали до температури 673 К, витримували 1,5 год. в атмосфері високочистого аргону та вимірювали електропровідність в режимі охолодження до кімнатної температури з інтервалом 10 град. Елементний склад та однорідність синтезованого зразка підтверджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B, обладнаного енергодисперсійним аналізатором AZtecOne з детектором X-MaxN20. Провідність одержаного твердого розчину досліджували мостовим

методом за допомогою моста змінного струму P5083 на частоті 70 кГц. Дослідження характеристик рухливості фторид-іонів у синтезованому зразку проводили на ЯМР спектрометрі Bruker AVANCE 400. Параметри електропровідності твердого розчину $K_{0,03}Pb_{0,83}Sn_{1,14}F_{3,97}$ представлені в табл.

5 Приклад 2

Наважки фторидів 1,5362 г PbF_2 , 1,4205 г SnF_2 та 0,0433 г KHF_2 ретельно перетирали в агатовій ступці та поміщали в платиновий тигель. Дане співвідношення відповідає складу твердого розчину $K_{0,07}Pb_{0,79}Sn_{1,14}F_{3,93}$. Сплавлення проводили в електропечі шахтного типу при температурі 803 К в атмосфері аргону. Суміш солей витримували при даній температурі

10 протягом 15 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури.

Методами РФА та EDS підтверджено, що утворений твердий розчин є однорідним за фазовим складом та відповідає розрахованому складу компонентів.

Електропровідність вимірювали за методикою, описаною в прикладі 1. Параметри електропровідності синтезованого твердого розчину представлені в табл.

15 Запропоноване технічне рішення дозволяє:

- значно підвищити фторид-іонну провідність твердих електролітів у порівнянні з аналогом (в 17,6 разу при 100 °С порівняно із провідністю кращого зразка твердого фторидпровідного електроліту $Pb_{0,9}Nd_{0,1}SnF_{4,1}$ згідно з аналогом);

- відмовитись від використання фторидів рідкісноземельних елементів, які обумовлюють

20 високу вартість відомих зразків твердих фторидпровідних електролітів;

- забезпечити спрощену процедуру синтезу твердих електролітів, що здійснюється в одну стадію методом сплавлення.

Джерела інформації:

25 1. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview // Solid State Ionics-2013-239. - P. 41-49.

2. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides-solid electrolytes for electrochemical devices: A review// Crystallogr. Rep. - 2007-52-P. 842-863.

3. Pohorenko Yu.V. Nahorny A.A., Pshenychnyi R.M., Omel'chuk A.O. 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. - P. 112-117.

4. Твердий фторидпровідний електроліт: пат. на корисну модель 141589 Україна, МПК (2006.01) H01M 6/18 / Пшеничний Р.М., Погоренко Ю.В., Омельчук А.О.; опубл. 27.04.2020, Бюл. № 8.

35 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Твердий фторид-іонний електроліт на основі фторидів стануму та плюмбуму, який **відрізняється** тим, що містить у своєму складі фторид калію, при такому співвідношенні компонентів: $K_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$, де $0,02 \leq x \leq 0,12$ мол. частка.

40