

УДК 541.133.1

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ХЛОРПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2023 г. Н. И. Сорокин^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Поиск хлорпроводящих твердых электролитов с высокой ионной проводимостью $\sigma_{293\text{ К}}$ при комнатной температуре (293 К) основан на анализе температурных измерений электропроводности $\sigma(T)$ индивидуальных и сложных соединений, твердых растворов, композитов и стекол. Сравнение хлоридов по термической стабильности базируется на основе анализа зависимостей $\sigma(T)$ в циклических измерениях нагрев–охлаждение и физико-химических данных. Максимальные значения $\sigma_{293\text{ К}}$ обнаружены для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (3×10^{-5} См/см) и $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (1×10^{-4} См/см). Перспективными направлениями поиска хлор-ионных твердых электролитов для химических источников тока и сенсоров на хлор, функционирующих при комнатной температуре, являются кристаллохимический метод гетеровалентных замещений и реализация вакансионного механизма электропроводности в кристаллических структурах типа котуннита (*cotunnite* PbCl_2) и флюорита (*fluorite* CaF_2). Проанализированы параметры ионной проводимости котуннитовых и флюоритовых кристаллов хлоридов и фторидов.

DOI: 10.31857/S0023476123020170, EDN: BSPBPM

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Анионная проводимость $\sigma_{293\text{ К}}$ и термическая стабильность хлорпроводящих ТЭЛ

1.1. Хлориды MCl

1.2. Хлориды MCl_2 со структурой флюорита

1.3. Хлориды MCl_2 со структурой котуннита

1.4. Хлориды MRCl_3 со структурой перовскита

1.5. Другие хлориды

1.6. Сравнение хлорпроводящих ТЭЛ по проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Проводимые в настоящее время работы по созданию функционирующих при комнатной температуре твердотельных источников тока и химических сенсоров на основе твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой анионной проводимостью являются высокотехнологичным направлением электрохимических исследований. По природе носителей заряда ТЭЛ разделяются на катионные (Li^+ , Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , H^+) и анионные (O^{2-} , F^- , Cl^- , S^{2-})

проводники. Химические сенсоры требуют униполярной проводимости ТЭЛ по соответствующему иону. Среди анионных проводников наиболее изученными являются кислород- и фторпроводящие ТЭЛ [1], которые находят широкое практическое применение. В первую очередь, это касается источников тока на основе кислородпроводящих ТЭЛ (топливные элементы) [1, 2] и фторпроводящих ТЭЛ (гальванические элементы, аккумуляторы) [3–7]. Хлорпроводящие ТЭЛ изучены в меньшей степени. Однако они необходимы для конструирования химических сенсоров на хлор [8] и на их основе создаются хлор-ионные источники тока [3, 9–13].

Низковольтные батареи и аккумуляторы, основу которых составляют гальванические ячейки типа $\text{M} | \text{ТЭЛ} (\text{F}^-, \text{Cl}^-) | \text{MX}_n$ (M – металлы, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), имеют высокие теоретические плотности вырабатываемой энергии (~ 200 Вт·ч/кг и ~ 1000 Вт·ч/дм³ [6, 7]), превышающие аналогичные характеристики традиционных источников тока с литийпроводящими ТЭЛ.

Для миграции анионов Cl^- необходимо наличие широких путей проводимости в кристаллических структурах, поскольку радиус аниона Cl^- ($r_{\text{Cl}} = 1.81 \text{ \AA}$ [14]) намного превышает радиус ани-

она F^- ($r_F = 1.33 \text{ \AA}$). По этой причине количество изученных хлоридов невелико. Пространственные затруднения при трансляционном движении анионов Cl^- приводят к более низкой ионной проводимости хлоридов по сравнению с фторидами.

На основе физико-химического анализа систем MF_m-RF_n (M, R – металлы) выполнены систематические кондуктометрические исследования фторидных ТЭЛ [15–19]. В отличие от них исследования хлоридных ТЭЛ проводились в основном методом “проб и ошибок” и существенно в меньшей степени.

Электропроводность ТЭЛ зависит от технологической формы материала. Они могут быть синтезированы в виде моно- и поликристаллов, керамики, композитов и стекол. На данный момент ионная проводимость обнаружена у индивидуальных хлоридов (например, $TlCl$, $SrCl_2$, $LaCl_3$), сложных хлористых соединений ($CsPbCl_3$, K_2BaCl_4 , MSn_2Cl_5 , $KPbSn_2Cl_7$), твердых растворов ($Pb_{1-x}K_xCl_{2-x}$, $Sn_{1-x}Y_xCl_{2+x}$, $La_{1-x}Ca_xOCl_{1-x}$), композитных материалов ($PbCl_2 + Al_2O_3$) и стекол ($PbCl_2-PbO-SiO_2$). Особо отметим обзор [20], в котором приводятся результаты по температурным измерениям электропроводности для большого количества хлоридных материалов. Эти зависимости $\sigma(T)$ использовали для расчета “комнатной” ионной проводимости хлоридов.

Основная часть температурных измерений $\sigma(T)$ хлоридов выполнена на керамических (поликристаллических) образцах, полученных методом твердофазного синтеза. Поликристаллическая порошковая форма ТЭЛ обладает рядом недостатков при изучении процессов ионного переноса [21]. В случае ее использования в кондуктометрических экспериментах необходимо добиваться приготовления высокоплотной керамики (с плотностью 90–95% и выше от рентгенографической [22, 23]), а также разделять вклады в общую электропроводность керамического образца от внутри- и межзеренной проводимостей.

Ионная проводимость на монокристаллических образцах, отвечающая электропроводности самого вещества, изучалась только для нескольких индивидуальных хлоридов MCl_2 ($M = Sr, Pb, Sn$), поскольку для них разработана технология получения крупных кристаллов из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера [20, 24–26].

Влияние гетеровалентных добавок MCl ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$) на ионопроводящие свойства анион-дефицитных твердых растворов $Pb_{1-x}K_xCl_{2-x}$ и $Sn_{1-x}M_xCl_{2-x}$ со структурой котунита (тип $PbCl_2$) изучено в [20]. Изоморфные гетеровалентные замещения катионов Sn^{2+} (Pb^{2+}) на M^+ с изменением числа атомов в элементарной ячейке приводят к разупорядочению анионной

подрешетки и способствуют появлению высокой подвижности ионов Cl^- в твердых растворах.

Для твердотельных химических сенсоров, функционирующих при комнатной температуре (293 К), необходимы ТЭЛ с анионной проводимостью $\sigma_{293 K} > 10^{-5} \text{ См/см}$, а для химических источников тока они должны обладать величиной проводимости на 2 порядка выше, $\sigma_{293 K} > 10^{-3} \text{ См/см}$ [17]. Ионная проводимость неорганических хлоридов имеет термоактивированный характер: значения $\sigma(T)$ увеличиваются с ростом температуры. В результате условия $\sigma > 10^{-5} \text{ См/см}$ (сенсоры) и $\sigma > 10^{-3} \text{ См/см}$ (батареи) будут выполняться для хлоридных кристаллов при разных температурах.

Технический блок нагрева усложняет конструкции приборов, поэтому для практических применений требуются хлорпроводящие ТЭЛ, которые обладают высокими значениями $\sigma_{293 K}$ при комнатной температуре и являются химически устойчивыми в температурной области эксплуатации устройств на их основе. “Комнатная” электропроводность $\sigma_{293 K}$ катионных (Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , Na^+ , H^+) и фтор-ионных твердых электролитов обсуждалась в [16, 18, 27, 28]. Актуальность процедуры анализа изученных хлоридных материалов по величине $\sigma_{293 K}$ является необходимым этапом для поиска новых перспективных ТЭЛ с высокой хлор-ионной проводимостью и стабильными электрофизическими характеристиками для практических электрохимических применений.

Целью работы являются краткий обзор опубликованных данных по электропроводности хлоридных материалов, выбор на основании сравнительного анализа температурных кондуктометрических исследований лучших по проводимости $\sigma_{293 K}$ и термической стабильности хлорпроводящих ТЭЛ и обсуждение перспективных направлений их дальнейшего поиска.

1. АНИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $\sigma_{293 K}$ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ХЛОРПРОВОДЯЩИХ ТЭЛ

1.1. Хлориды MCl

Ионная проводимость кристаллов MCl ($M = Na, K, Ag$) со структурой поваренной соли (тип $NaCl$) невелика, и при комнатной температуре они являются диэлектриками [29]. Собственные термические дефекты в кристаллах $NaCl$ ($r_{Na} = 1.02 \text{ \AA}$) и KCl ($r_K = 1.38 \text{ \AA}$) образуются по механизму Шоттки (катионные V'_M и анионные $V^\bullet_{Cl}$ вакансии) [30], в кристаллах $AgCl$ ($r_{Ag} = 1.15 \text{ \AA}$) они возникают по механизму Френкеля (катионные вакансии V'_M и междоузельные катионы $M_i^\bullet$) [31]. Обозначения дефектов приводятся в символах

Крегера–Винка [32]. Подвижность катионных вакансий V_M' выше, чем анионных V_{Cl} , поэтому кристаллы MCl ($M = Na, K$), так же как и $AgCl$, являются катионными проводниками.

Вклад вакансий V_{Cl} в ионную проводимость простых хлоридов $TiCl$ и $CsCl$ [33, 34] с большими катионами ($r_{Ti} = 1.50 \text{ \AA}$, $r_{Cs} = 1.67 \text{ \AA}$) проявляется только незадолго до температуры плавления ($T_{fus} = 703$ и 919 K для $TiCl$ и $CsCl$ соответственно).

Таким образом, можно сделать вывод, что при комнатной температуре простые хлориды MCl являются диэлектриками. Значительную ионную (катионную) проводимость они приобретают только незадолго до плавления.

1.2. Хлориды MCl_2 со структурой флюорита

Дихлорид стронция $SrCl_2$ со структурой флюорита является одним из наиболее активно исследуемых хлоридов. Возможность выращивания из расплава методами направленной кристаллизации крупногабаритных монокристаллов позволила провести детальные исследования электрофизических свойств $SrCl_2$ [24–26, 35–39]. Структура $SrCl_2$ относится к кубической сингонии, поэтому в кристаллах этого соединения отсутствует анизотропия ионной проводимости. Дихлорид стронция обладает высокой по сравнению с другими хлоридами термической стабильностью вплоть до температуры плавления $T_{fus} = 1147 \text{ K}$.

Представляет интерес сравнить свойства $SrCl_2$ и SrF_2 , кристаллизующихся в структурном типе флюорита. В табл. 1 приведены структурные и термохимические параметры изоструктурных галогенидов $SrCl_2$ и SrF_2 . Можно видеть, что параметры элементарной ячейки хлорида стронция значительно больше, а его температура плавления ниже, чем соответствующие характеристики фторида стронция. Геометрический (размерный) фактор оказывает сильное влияние на структурные и термохимические параметры кристаллов галогенидов.

Изоструктурные кристаллы хлорида $SrCl_2$ и фторидов MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) являются высокотемпературными анионными проводниками с униполярным характером электропроводности. Значения проводимости $\sigma > 10^{-3} \text{ См/см}$ для $SrCl_2$ достигаются при температурах $T > 873 \text{ K}$.

Для всех хлоридных, фторидных и оксидных кристаллов со структурой флюорита характерен “размытый” фазовый переход в суперионное состояние за несколько сотен градусов до плавления. Для $SrCl_2$ суперионный переход протекает в интервале $900–1100 \text{ K}$ ($T_{fus} = 1147 \text{ K}$), за температуру перехода $T_{tr} \sim 1000 \text{ K}$ [39, 46] принята аномалия на термических и оптических (комбинацион-

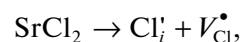
Таблица 1. Параметры элементарной ячейки (a, b, c) и температура плавления (T_{fus}) для галогенидов MX_2 ($M = Sr, Pb, Sn$; $X = F, Cl$) [40–45]

Кристалл	Пр. гр.	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$T_{fus}, \text{ K}$
$SrCl_2$	$Fm\bar{3}m$	6.9778			1147
SrF_2		5.800			1737
$\beta\text{-PbF}_2$		5.940			1098
$PbCl_2$	$Pnma$	7.615	9.022	4.514	774
$\alpha\text{-PbF}_2$		6.4436	7.6479	3.8999	598 ($\alpha\text{-}\beta$)
$SnCl_2$		7.793	9.207	4.43	520

ное рассеяние света) свойствах. Для сравнения значения характеристических температур во флюоритовом кристалле SrF_2 значительно выше: $T_{tr} \sim 1473 \text{ K}$ [47] и $T_{fus} = 1737 \text{ K}$.

На участке температурной зависимости электропроводности $SrCl_2$, отвечающем области суперионной проводимости (при $T > T_{tr}$), энтальпия активации электропереноса составляет $0.3–0.4 \text{ эВ}$ [25, 26], величина σ при температуре плавления достигает уровня $1–2 \text{ См/см}$ [25, 48]. В точке плавления проводимость $SrCl_2$ изменяется лишь незначительно [49], что указывает на достижение предельных значений проводимости в кристаллическом состоянии.

Собственные термостимулированные дефекты в $SrCl_2$ образуются в анионной подрешетке по механизму Френкеля [26, 37]:



где Cl_i' – междоузельные ионы хлора, $V_{Cl}^{\bullet}$ – вакансии хлора. Для реализации механизма дефектообразования Френкеля в ионных кристаллах (в данном случае дефектов Cl_i' и $V_{Cl}^{\bullet}$) необходима низкая плотность упаковки кристаллической решетки, которая является отличительной особенностью именно флюоритовой структуры.

Механизм ионного переноса в $SrCl_2$ является прыжковым, в суперионном транспорте принимает участие небольшое количество ($\sim 3\%$ [50, 51]) анионных дефектов. Экспериментальные значения энтальпий образования френкелевских дефектов, миграции междоузельных дефектов Cl_i' и вакансий $V_{Cl}^{\bullet}$ в кристалле $SrCl_2$ приведены в табл. 2. Для сравнения в табл. 2 даны энергетические характеристики процессов образования и миграции анионных дефектов для изоструктурного кристалла SrF_2 с общим катионом Sr^{2+} .

Из табл. 2 следует, что для обоих кристаллов энтальпия активации подвижности решеточных анионов существенно ниже энтальпии междоузельных анионов: $\Delta H_{vac} < \Delta H_{int}$. Это подтверждает выполнение общего правила для кристаллов

Таблица 2. Энтальпии образования дефектов (ΔH_f), миграции анионных вакансий (ΔH_{vac}) и междоузельных анионов (ΔH_{int}) для галогенидов MX_2 ($M = \text{Sr, Pb}; X = \text{F, Cl}$)

Кристалл	Пр. гр.	ΔH_f , эВ	ΔH_{vac} , эВ	ΔH_{int} , эВ
SrCl_2	$Fm\bar{3}m$	1.6–1.8 [52]	0.34–0.46 [52]	
		1.92–2.02 [35]	0.27–0.42 [35]	0.76–1.04 [35]
		2.20 [24]	0.30 [24]	0.76 [24]
SrF_2	$Fm\bar{3}m$	2.02 [53]		0.95 [53]
		2.14 [54]	0.63 [54]	0.84 [54]
		2.37 ± 0.07 [55]	0.47 ± 0.03 [55]	0.97 ± 0.03 [55]
		2.38–2.39 [56]	0.52–0.58 [56]	0.75 [56]
		2.70 [57]		0.94 [57]
PbCl_2	$Pnma$	1.55 [58]	0.33 [58]	
		2.4 [59]	0.32 [59]	
			0.3 [60]	
$\beta\text{-PbF}_2$	$Fm\bar{3}m$	0.88 [61]	0.20–0.39 [61]	0.53 [61]
		0.89 [62]	0.23 [62]	0.60 [62]
		0.89 [63]	0.23 [63]	0.50 [63]
		0.94 [64]	0.26 [64]	0.52 [64]
		1.02 ± 0.02 [65]	0.19 ± 0.01 [65]	0.52 ± 0.01 [65]
		1.04 [54]	0.22 [54]	0.54 [54]
		1.07 [66]	0.23 [66]	0.47–0.65 [66]
			0.18 [67]	0.62 [67]
$\alpha\text{-PbF}_2$	$Pnma$		0.38 [67]	0.50 [67]
SnCl_2	$Pnma$	2.7 [68]	0.41 [68]	

галогенидов: в них вакансионный механизм электропереноса более энергетически выгоден, чем междоузельный. Несмотря на разброс в значениях ΔH_f , ΔH_{vac} и ΔH_{int} , можно сделать вывод, что величины энтальпий энергетических процессов в кристалле SrCl_2 более низкие, чем в кристалле SrF_2 .

Теоретическая оценка собственной проводимости SrCl_2 , обусловленной френкелевскими дефектами, дает очень низкое значение $\sigma_{293\text{ K}} \sim 10^{-21}$ См/см (экстраполяция) при комнатной температуре [37]. Измеряемая экспериментальная проводимость номинально “чистых” кристаллов SrCl_2 при 293 К составляет 2×10^{-8} См/см [37] и имеет примесный характер (обусловлена неконтролируемыми примесями).

Известно, что структурный тип флюорита имеет высокую изоморфную емкость кристалли-

ческой решетки по отношению к гетеровалентным примесным катионам. Многочисленные нестехиометрические фазы (гетеровалентные твердые растворы) со структурой типа флюорита в оксидных, фторидных и оксофторидных системах характеризуются сильным примесно-индуцированным беспорядком и высокими характеристиками анионной проводимости. Перспективным направлением поиска хлорпроводящих ТЭЛ может стать исследование анион-дефицитных флюоритовых кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_{2-x}$, допированных однозарядными (щелочными) катионами M^+ , в которых реализуется вакансионный механизм электропроводности.

Флюоритовая структурная форма BaCl_2 устойчива только при $T > 1193$ К ($T_{\text{fus}} = 1233$ К) [69]. Ниже 1193 К устойчива модификация с ромбической ячейкой ($a = 7.823$, $b = 9.333$ и $c = 4.765$ Å), одна-

ко ее проводимость $\sigma_{293\text{ К}}$ не превышает уровня 10^{-9} См/см [70].

Таким образом, при комнатной температуре индивидуальные хлориды $M\text{Cl}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) со структурой флюорита обладают диэлектрическими свойствами и высокой изоморфной емкостью кристаллической решетки по отношению к гетеровалентным примесным ионам. Флюоритовые кристаллы $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}_{2-x}$ с вакансионным механизмом электропроводности — перспективное направление поиска “комнатных” хлорпроводящих ТЭЛ.

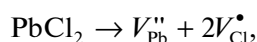
1.3. Хлориды $M\text{Cl}_2$ со структурой котуннита

Дихлорид свинца является родоначальником структурного типа котуннита. Котуннитовые соединения PbCl_2 и SnCl_2 были получены в виде монокристаллов из расплава методом Бриджмена—Стокбаргера [20]. Термическая стабильность котуннитовых кристаллов PbCl_2 и SnCl_2 значительно ниже флюоритового кристалла SrCl_2 (табл. 1). Этот факт связан с сильной поляризующей способностью катионов Pb^{2+} и Sn^{2+} с неподеленной электронной парой по сравнению с щелочноземельным катионом Sr^{2+} .

Кондуктометрические свойства кристаллов PbCl_2 исследовались в [52, 54, 58, 71–74], а кристаллов SnCl_2 — в [68]. В отличие от флюоритового (кубического) кристалла SrCl_2 котуннитовые (ромбические) кристаллы $M\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$) обладают анизотропией ионной проводимости, что требует их кристаллографической ориентировки. Анионная проводимость $\sigma_{\perp c}$ кристаллов PbCl_2 и SnCl_2 , измеренная перпендикулярно кристаллографической оси c , выше, чем проводимость $\sigma_{\parallel c}$ вдоль оси c . Отношения проводимостей $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c}$ при 500 К составляют $\sigma_{\perp c}/\sigma_{\parallel c} \sim 40$ и 10 для кристаллов PbCl_2 и SnCl_2 соответственно.

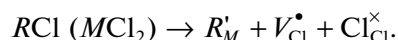
Энергетические характеристики образования и миграции анионных дефектов в котуннитовом кристалле PbCl_2 и для сравнения в котуннитовой (α) и флюоритовой (β) формах PbF_2 приведены в табл. 2. Можно видеть тенденцию: значения энтальпий энергетических процессов в котуннитовой структуре более высокие, чем во флюоритовой.

Собственные термостимулированные дефекты в PbCl_2 образуются в анионной и катионной подрешетках по механизму Шоттки [20, 75]:



где V_{Pb}'' и $V_{\text{Cl}}^{\bullet}$ — вакансии свинца и хлора соответственно. Ионный перенос в PbCl_2 происходит по вакансионному механизму в пределах анионной подрешетки.

Одним из способов достижения высоких значений электропроводности σ анионпроводящих ТЭЛ являются контролируемые нарушения стехиометрии кристаллов. Увеличения анионной проводимости в котуннитовых матрицах $M\text{Cl}_2$ ($M^{2+} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$) можно достичь путем изменения их химического состава и получения аниондефицитных твердых растворов $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ (R^+ — однозарядные катионы). Как уже отмечалось, вакансионный механизм ионного переноса в кристаллической решетке хлоридов (или фторидов) более предпочтителен. Образующиеся в результате изоморфных замещений структурные дефекты в твердых растворах $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ затрагивают катионную и анионную подрешетки. При замещениях матричных катионов M^{2+} на примесные катионы R^+ возникают катионные дефекты R'_M и анионные вакансии $V_{\text{Cl}}^{\bullet}$, компенсирующие недостаток заряда R^+ по отношению M^{2+} :



Для проведения синтеза твердых растворов $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ с высокой анионной проводимостью и оценки их термической стабильности важную информацию дают исследования фазовых диаграмм хлоридных систем. В системе $\text{PbCl}_2\text{—KCl}$ [76, 77] не было обнаружено области котуннитовых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$. Однако исследование этой системы велось с шагом по составам 5–7.5 мол. % ($\Delta x = 0.05\text{—}0.075$), поэтому, возможно, область гомогенности твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ не превышает 5 мол. % KCl ($x < 0.05$). Введение только 0.45 мол. % KCl в котуннитовую матрицу PbCl_2 приводит к высокому значению проводимости $\sigma_{293\text{ К}} = 3 \times 10^{-5}$ См/см [20].

В [13] предложена полностью твердотельная хлор-ионная батарея на остоле твердого электролита $\text{Pb}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{Cl}_{1.98}$ с анодом Pb и катодом BiCl_3 . Ее начальная разрядная емкость составила 187 мА ч/г (73% от теоретической емкости BiCl_3).

Электропроводность котуннитовых твердых растворов $\text{Sn}_{0.94}\text{M}_{0.06}\text{Cl}_{1.94}$, где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$ и Tl (состав $x = 0.06$ приводится по шихте, поэтому требует уточнения), изучена в [20]. Среди них максимальной проводимостью обладает состав $\text{Sn}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{Cl}_{1.94}$: экстраполяция к 293 К дает значение $\sigma_{293\text{ К}} \approx 1 \times 10^{-4}$ См/см.

Другим способом увеличения ионной проводимости котуннитовой матрицы PbCl_2 является введение в нее дисперсных оксидных добавок с целью получения композитных (гетерофазных) материалов $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{M}_n\text{O}_m$, где M — металлы. Этот технологический прием широко применялся в исследованиях катионпроводящих ТЭЛ [78]. Высокая ионная проводимость композитных

электролитов обусловлена образованием в их объеме развитой сети межфазных границ, содержащих подвижные дефекты. Температурные измерения $\sigma(T)$ композитов $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ выполнены в [20] при концентрации диэлектрической оксидной добавки 0, 5, 15 и 25 мол. % Al_2O_3 и в [79] при 0, 10, 20 и 30 мол. % Al_2O_3 . Максимальная проводимость $\sigma = 3 \times 10^{-5}$ См/см при 393 К [20] наблюдается у композита $95\text{PbCl}_2 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$. С дальнейшим увеличением Al_2O_3 проводимость композитов $(1-x)\text{PbCl}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ падает на ~ 2 порядка (при 373 К) [79].

Таким образом, максимальные значения $\sigma_{293\text{ К}}$ обнаружены для котуннитовых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (3×10^{-5} См/см) и $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (1×10^{-4} См/см). Контролируемые нарушения стехиометрии и введение дисперсных оксидных добавок — перспективные способы увеличения ионной проводимости котуннитовых материалов.

1.4. Хлориды MRCl_3 со структурой перовскита

Обнаружена анионная проводимость у кристаллов MPbCl_3 ($M = \text{Cs}, \text{Rb}$) [80–82], KMnCl_3 [82] и CsSnCl_3 [83, 84] со структурой перовскита. Для RbPbCl_3 и CsSnCl_3 полиморфные фазовые переходы в высокотемпературные перовскитовые модификации происходят при 583 и 380–400 К соответственно. Хлор-ионная проводимость в перовскитовых соединениях осуществляется по вакансионному механизму, энтальпия активации движения вакансий $V_{\text{Cl}}^\bullet$ равна 0.15–0.55 эВ. Проводимость перовскитовых кристаллов CsPbCl_3 и KMnCl_3 составляет 10^{-6} – 10^{-5} См/см при 500 К [82]. При комнатной температуре проводимость моноклинной модификации CsSnCl_3 равна 3×10^{-9} См/см [83]. При фазовом переходе электропроводность этого соединения увеличивается от 10^{-6} до 10^{-3} См/см [84]. В [83] показано, что CsSnCl_3 при охлаждении в вакууме или атмосфере сухого азота может сохранять перовскитовую модификацию с высокой ионной проводимостью 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре.

Таким образом, соединения сложных хлоридов со структурой перовскита обладают невысокой термической стабильностью (наличие полиморфных фазовых переходов). “Закаленная” перовскитовая модификация CsSnCl_3 сохраняет высокую ионную проводимость 2×10^{-4} См/см при комнатной температуре.

1.5. Другие хлориды

Исследовалась ионная электропроводность простого хлорида LaCl_3 и сложных хлоридов

K_2BaCl_4 , MSn_2Cl_5 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$ [20]. Однако их значения проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$ не превышают уровня 10^{-5} См/см. Соединения сложных хлоридов обладают фазовыми переходами, что указывает на их низкую термическую стабильность.

Анионная проводимость редкоземельного оксохлорида $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{OCl}_{1-x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Mg}$), устойчивого при нагреве до 1000°C , активно исследовалась в [8, 85–87]. Гетеровалентные замещения La^{3+} на Ca^{2+} с образованием вакансий хлора приводят к более высокой электропроводности оксохлорида. Величина проводимости $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{OCl}_{0.8}$ достигает 7×10^{-4} См/см при 973 К, число переноса по хлору равно $t_{\text{Cl}} = 1$, что позволило использовать этот оксохлорид в качестве функционального материала для высокотемпературных газовых сенсоров на хлор.

В [88, 89] проведены исследования электропроводности хлорпроводящих стекол системы $\text{PbCl}_2\text{—PbO—SiO}_2$. При концентрации выше 20 мол. % PbCl_2 проводимость стекол определяется анионами Cl^- . Полученные значения электропроводности низкие: при 373 К они равны 10^{-13} – 10^{-12} См/см по данным [88] и 2×10^{-8} – 4×10^{-7} См/см по данным [89].

1.6. Сравнение хлорпроводящих ТЭЛ по проводимости $\sigma_{293\text{ К}}$

На рис. 1 показаны наиболее проводящие по анионам Cl^- ТЭЛ, расположенные на температурной шкале при их попадании на уровни проводимости $\sigma = 10^{-5}$ и 10^{-3} См/см. Горизонтальные линии $\lg \sigma = -5$ (химические сенсоры) и $\lg \sigma = -3$ (химические источники тока) являются условными границами для практического применения ТЭЛ. Применение ТЭЛ с проводимостью ниже границы $\lg \sigma = -5$ в устройствах ионники твердого тела считается нежелательным из-за их неудовлетворительных эксплуатационных характеристик. Граница $\lg \sigma = -3$ соответствует уровню для “комнатных” хлор-ионных источников тока [17].

Номинально чистые кристаллы хлоридов свинца, олова и стронция имеют значения $\sigma_{293\text{ К}}$ ниже условного предела $\sigma_{293\text{ К}} = 10^{-5}$ См/см. Наибольший интерес представляют твердые растворы и композитные материалы на основе кристаллов со структурами флюорита и котуннита. Хлорпроводящих ТЭЛ со значениями проводимости $\sigma_{293\text{ К}} > 10^{-3}$ См/см не обнаружено.

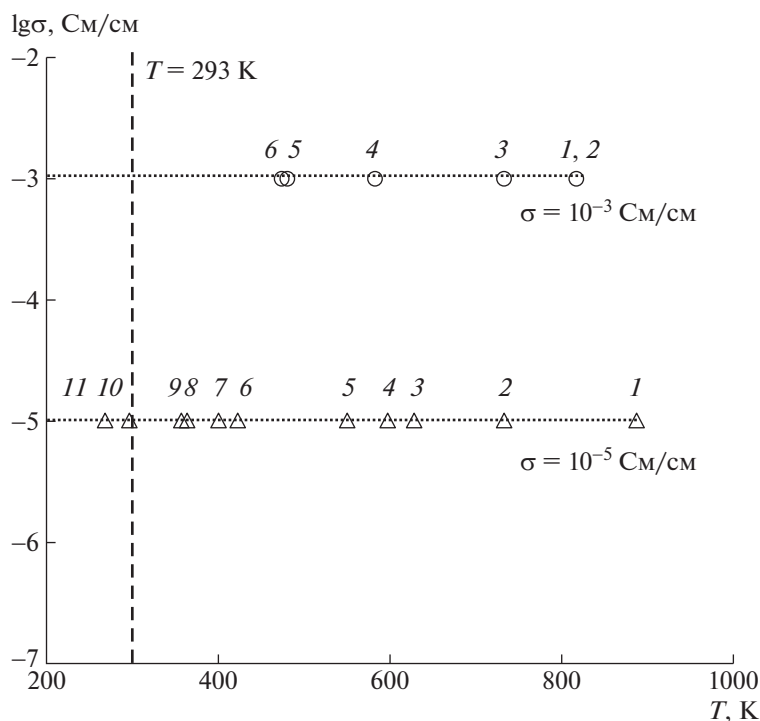


Рис. 1. Расположение хлорпроводящих ТЭЛ на температурной шкале: 1 – SrCl_2 , 2 – K_2BaCl_4 , 3 – PbCl_2 ($\parallel c$), 4 – TlCl , 5 – $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$, 6 – SnCl_2 ($\perp c$) ($\sigma = 10^{-3}$ См/см); 1 – LaCl_3 , 2 – SrCl_2 , 3 – CdCl_2 , 4 – BaCl_2 , 5 – PbCl_2 ($\parallel c$), 6 – RbSn_2Cl_5 ($R = \text{Tl}, \text{Rb}, \text{Cs}$), 7 – PbCl_2 ($\perp c$), 8 – SnCl_2 ($\parallel c$), 9 – $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$, 10 – SnCl_2 ($\perp c$), 11 – $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ ($\sigma = 10^{-5}$ См/см).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анионную электропроводность большинства изученных хлоридов исследовали на поликристаллических (керамических) образцах. При использовании в кондуктометрических экспериментах поликристаллических образцов для получения “истинной” ионной проводимости вещества требуется разделять вклады в общую электропроводность внутри- и межзеренной проводимостей. Как правило, такая процедура не проводилась. Электрофизические свойства лишь небольшого числа простых хлоридов $M\text{Cl}_2$ ($M = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Sn}$) изучены с использованием монокристаллов, для которых определяется ионная проводимость вещества.

Термическая стабильность флюоритового кристалла SrCl_2 ($T_{\text{fus}} = 1147$ К) значительно выше стабильности котуннитовых кристаллов PbCl_2 ($T_{\text{fus}} = 774$ К) и SnCl_2 ($T_{\text{fus}} = 520$ К). Низкая термическая стабильность котуннитовых кристаллов связана с сильной поляризующей способностью катионов Pb^{2+} и Sn^{2+} с неподеленной электронной парой по сравнению со щелочноземельным катионом Sr^{2+} . Сложные хлориды RbPbCl_3 , CsSnCl_3 , K_2BaCl_4 , MSn_2Cl_5 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) и $\text{KPbSn}_2\text{Cl}_7$ с полиморфными фазовыми переходами обладают низкой термической стабильностью.

При поиске хлорпроводящих ТЭЛ с высокими значениями $\sigma_{293 \text{ К}}$ успешно использовался кристаллохимический метод изоморфных гетеровалентных замещений. Гетеровалентный изоморфизм приводит к нарушениям стехиометрического состава и образованию твердых растворов с изменением числа атомов в элементарной ячейке при сохранении однофазности и типа структуры образцов.

Достигнутые значения $\sigma_{293 \text{ К}}$ для котуннитовых твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (0.45 мол. % KCl) и $\text{Sn}_{1-x}\text{K}_x\text{Cl}_{2-x}$ (6 мол. % KCl по шихте) превышают уровень проводимости 10^{-5} и 10^{-4} См/см соответственно. Кристаллы $M_{1-x}R_x\text{Cl}_{2-x}$ ($M = \text{Pb}, \text{Sn}$; R – однозарядные катионы) являются удобными модельными средами для изучения связи хлор-ионного переноса с дефектной структурой ТЭЛ.

В настоящее время задача создания хлорпроводящих ТЭЛ со значениями проводимости $\sigma_{293 \text{ К}} > 10^{-3}$ См/см, необходимыми для работы хлор-ионных твердотельных источников тока в стандартных условиях (без нагрева), не решена. Наибольший интерес в качестве прототипов для поиска таких ТЭЛ представляют твердые растворы и композиты на основе котуннитовой (PbCl_2 , SnCl_2) и флюоритовой (SrCl_2) матриц.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
2. *Hussain S., Yangping L.* // *Energy Transitions*. 2020. V. 4. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s41825-020-00029-8>
3. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* // *J. Power Sources*. 2021. V. 481. P. 228877.
4. *Mohammad I., Witter R., Fichtner M., Anji Reddy M.* // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. V. 1. P. 4766.
5. *Gschwind F., Rodrigues-Garcia G., Sandbeck J.S. et al.* // *J. Fluor. Chem.* 2016. V. 182. P. 76.
6. *Anji Reddy M., Fichtner M.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17059.
7. *Потанин А.А.* // *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева*. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
8. *Okamoto K., Imanaka N., Adachi G.* // *Solid State Ionics*. 2002. V. 154–155. P. 577.
9. *Gao P., Reddy M.A., Mu X. et al.* // *Angew. Chem.* 2016. V. 128. P. 4357.
10. *Gschwind F., Steinle D., Sandbeck D. et al.* // *ChemistryOpen*. 2016.
<https://doi.org/10.1002/open.201600109>
11. *Zhao X., Ren S., Bruns M., Fichtner M.* // *J. Power Sources*. 2014. V. 245. P. 706.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.001>
12. *Liu J., Zhang J., Chen X. et al.* // *ChemElectroChem*. 2022.
<https://doi.org/10.1002/celec.202200332>
13. *Sakamoto R., Shirai N., Inoishi A., Okada S.* // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8. P. 4441.
<https://doi.org/10.1002/celec.202101017>
14. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. P. 751.
15. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // *Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials* / Eds. Tressaud A., Roepelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
16. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
17. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 3. С. 431.
18. *Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 4. С. 609.
19. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
20. *Мурин И.В., Глумов О.В., Мельникова Н.А.* // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 4. С. 438.
21. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2016. Т. 61. № 2. С. 314.
22. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
23. *Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П.* // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 2. С. 286.
24. *Beniere M., Chemla M., Beniere F.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1979. V. 40. P. 729.
25. *Carr V.M., Chadwick A.V., Saghaian R.* // *J. Phys. C*. 1978. V. 11. P. L637.
26. *Hood G.M., Morrison J.A.* // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. P. 4796.
27. *Berardan D., Frangez S., Meena A.K., Drago N.* // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. P. 9536.
<https://doi.org/10.1039/c6ta03249d>
28. *Takahashi T.* // *Mater. Sci. Eng. B*. 1992. V. 13. P. 199.
29. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 223 с.
30. *Yoon D.M., Lazarus D.* // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. № 10. P. 4935.
31. *Мурин А.Н., Мурин И.В., Сивков В.П.* // *ФТТ*. 1973. Т. 15. № 1. P. 142.
32. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
33. *Samara G.A.* // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 22. № 12. P. 6476.
34. *Samara G.A.* // *Solid State Physica: advance research and applications* / Eds. Ehrenreich H., Furnball D. Orlando, USA. 1984. P. 454.
35. *Chadwick A.V., Kirkwood F.G., Saghaian R.* // *J. Phys. (Paris)* 1976. V. 37. P. C7-337.
36. *Chadwick A.V.* // *Solid State Ionics*. 1983. V. 8. P. 209.
37. *Oberschmidt J., Lazarus D.* // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. P. 2952.
38. *Schoonman J.* // *Solid State Ionics*. 1980. V. 1. P. 121.
39. *Schroter W., Nolting J.* // *J. Phys. (Paris)* 1980. V. 41. P. C6-20.
40. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
41. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P.* // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 28. № 1. P. 51.
42. *Haines J., Leger J.M., Schulte O.* // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 57. № 13. P. 7551.
43. *Bendall P.J., Catlow C.R.A., Fender B.E.F.* // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1984. V. 17. № 5. P. 797.
44. *Нозик Ю.З., Фыкин Л.Е., Мурадян Л.А.* // *Кристаллография*. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 76.
45. *Van Berg J.M.* // *Acta Cryst.* 1961. V. 14. P. 1002.
46. *Shand M., Hanson R.C., Dirrington C.E., O'Keeffe M.* // *Solid State Commun.* 1976. V. 18. № 7. P. 769.
47. *Белослудов В.Р., Ефремова Р.И., Матизен Э.В.* // *ФТТ*. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
48. *Voronin B.M., Volkov S.V.* // *J. Phys. Chem. Solids* 2001. V. 62. P. 1349.
49. *Derrington C.E., Lindner A., O'Keeffe M.* // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 15. P. 171.
50. *Hull S., Norberg S.T., Ahmed I. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 2925.
51. *Gillan M.J., Dixon M.* // *J. Phys. C*. 1980. V. 13. P. 1901.
52. *Barsis E., Taylor A.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 1154.
53. *Bollmann W.* // *Kristall Technik*. 1980. B. 15. S. 197.
54. *Мурин И.В.* // *Дисс. ... докт. хим. наук. ЛГУ*. 1984.
55. *Kirkwood F.G.* // *Ph. D. Thesis. University of Kent*. 1980.

56. *Ong S.H., Jacobs P.W.* // J. Solid State Chem. 1980. V. 32. P. 193.
57. *Schoonman J., Hartog H.W.* // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
58. *Pansare A.K., Patankar A.V.* // Pramana. 1974. V. 2. № 5. P. 282.
59. *Oberschmidt J., Lazarus D.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5813.
60. *De Vries K.J., Van Santen J.H.* // Physica. 1963. V. 29. P. 482.
61. *Kennedy J.H., Miles R.S.* // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 47.
62. *Bollmann W.* // Phys. Status Solidi. A. 1973. V. 18. P. 313.
63. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 28.
64. *Samara G.A.* // J. Phys. Chem. Solids. 1979. V. 40. P. 509.
65. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Неорг. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
66. *Azimi A., Carr V.M., Chadwick A.W. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. P. 23.
67. *Liang C.C., Joshi A.V.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 446.
68. *Kimura N., Niizeki Y.* // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 385.
69. *Derrington C.E., O'Keeffe M.* // Solid State Commun. 1974. V. 15. P. 1175.
70. *Hiromichi A., Ayako Y., Eisuke S. et al.* // Sens. Actuators B. 1997. V. 40. P. 7.
71. *Hoshino H., Yamazaki M., Nakamura Y., Shimoji M.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 26. № 6. P. 1422.
72. *Plekhanov V.G.* // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. P. 787.
73. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89. P. 289.
74. *Bonne R.W., Schoonman J.* // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 89. P. 301.
75. *Schoonman J.* // J. Solid State Chem. 1972. V. 4. P. 466.
76. *Gabrial A., Pelton A.D.* // Can. J. Chem. 1985. V. 63. P. 3276.
77. *Узай Я.А., Шатило В.А.* // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. С. 744.
78. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
79. *Kumar A., Shahi K.* // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4407.
80. *Busmundrud O., Feder J.* // Solid State Commun. 1971. V. 9. P. 1575.
81. *Nizeki Y.* // Solid State Ionics. 1993. V. 66. P. 49.
82. *Mizusaki J., Agai K., Fueki K.* // Solid State Ionics. 1983. V. 11. P. 203.
83. *Мельникова Н.А., Глумов О.В., Глумов А.В., Мулин И.В.* // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 598.
84. *Yamado K., Kuranaga Y., Veda K. et al.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998. V. 71. P. 127.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.71.127>
85. *Shitara K., Kuwabara A., Hibino K. et al.* // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 151.
<https://doi.org/10.1039/D0DT02502>
86. *Nunotani N., Misran M.R.I.B., Inada M. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 297.
<https://doi.org/10.1111/jace.16727>
87. *Imanaka N., Okamoto K., Adachi G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 3890.
88. *Sokolov I.A., Murin I.V., Wimhofer H.D., Pronkin A.A.* // Glass Phys. Chem. 2000. V. 26. № 2. P. 148.
89. *Aono H., Sugimoto E., Sadaoko Y.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1998. V. 106. № 7. P. 645.