

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ім. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО



ПОГОРЕНКО ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 544.6.018.42-16:546.817+546.65

**ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ ПЛЮМБУМУ,
СТАНУМУ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

02.00.05 – електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, член-кореспондент НАН України
Омельчук Анатолій Опанасович,
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач відділу електрохімії та технології неорганічних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Андрійко Олександр Опанасович,
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”
МОН України, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії

доктор хімічних наук, професор,
Зінченко Віктор Федосійович,
Фізико-хімічний інституту ім. О.В. Богатського НАН України,
завідувач відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів

Захист відбудеться «6» липня 2017 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні сесії спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03680, Київ-142, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03680, Київ-142, просп. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «29» травня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г.Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний розвиток науки та техніки вимагає створення нових матеріалів для приладів різного функціонального призначення, зокрема, хімічних джерел струму. Виконані останнім часом дослідження показали, що суттєвого прогресу у вирішенні даної проблеми можна досягнути при використанні твердих фторидпровідних електролітів. Вони успішно можуть бути використані не лише в хімічних джерелах струму, в тому числі і в літєвих, але й в сенсорах, йон-селективних електродах, генераторах фтору тощо.

За оцінками фахівців питома енергія хімічних джерел струму, в яких перенос заряду між електродами реалізують за допомогою йонів фтору, у залежності від комбінації електродних та електролітних матеріалів може бути більшою за питому енергію деяких літєвих джерел струму.

Серед відомих на сьогодні фторидпровідних фаз найкращі електропровідні характеристики властиві фторидам металів із структурами флюориту та тісоніту. Непогану електропровідність мають фториди, що утворюють структурний тип гагариніту, але у порівнянні з першими їх властивості практично не досліджені.

Особливу увагу привертають до себе фторидпровідні фази на основі фторидів плюмбуму (II) та стануму (II). Наявність в йонах цих металів неподіленої електронної пари обумовлює деформацію їх електронної оболонки та високу поляризованість катіонів, що в свою чергу спричинює високу фторид-йонну провідність уже при температурах близьких до кімнатної.

Незважаючи на значну кількість накопиченого на сьогодні матеріалу щодо йонної провідності фторидних сполук флюоритової та тісонітової структури, взаємозв'язок між складом, будовою та структурою таких фаз, зокрема складних фторидів плюмбуму, стануму та рідкісноземельних елементів однозначно не встановлено, практично не досліджені електропровідні властивості фторидпровідних фаз гагаринітової структури. Вкрай обмежена інформація про залежність транспортних властивостей твердих розчинів гетеровалентного заміщення катіонів плюмбуму та стануму катіонами рідкісноземельних елементів від складу та природи замісника, про електронну провідність таких фаз, про рухливість аніонів фтору в залежності від місця розташування в кристалічній ґратці, локального оточення та характеру зв'язку М-Ф.

Із огляду на викладене вище, виявлення взаємозв'язку між складом, структурою та транспортними властивостями фторидпровідних фаз з метою створення на їх основі нових матеріалів з поліпшеними характеристиками для електрофізичних приладів різного функціонального призначення, насамперед хімічних джерел струму, є актуальною не лише науковою, але й прикладною проблемою сьогодення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана відповідно до планів науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України:

“Синтез та транспортні властивості нових сполук з високою іонною провідністю на основі складних фторидів та оксидів свинцю, олова та цирконію” державний реєстраційний номер 0115U002222 (2015-2017 рр.); “Синтез та властивості складних фторидів на основі РЗЕ різних ступенів окиснення для функціональних матеріалів оптичних та електрохімічних пристроїв” державний реєстраційний номер 0114U007081 (2014).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи було вивчення електропровідності складних фторидів плюмбуму (II), стануму (II) та рідкісноземельних елементів і виявлення природи носіїв заряду в залежності від складу та структурних особливостей синтезованих сполук.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- синтезувати полікристалічні зразки фторидпровідних фаз в системах: $\text{MF-PbF}_2\text{-LnF}_3$, $\text{KYF}_4\text{-PbF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-YF}_3\text{-SnF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3\text{-SnF}_2$ ($\text{M} = \text{K, Rb; Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Y}$), визначити області існування твердих розчинів та їх структурні особливості;
- дослідити електропровідність синтезованих фаз, виявити її залежність від складу, структурних особливостей та температури;
- оцінити електронну складову провідності синтезованих фаз;
- визначити природу носіїв заряду, оцінити рухливість аніонів фтору в синтезованих фторидах в залежності від положення в аніонній підґратці та локального оточення;
- виконати порівняльний аналіз електропровідності синтезованих фторидів, виконати оцінку концентрації носіїв заряду в залежності від складу та структурних особливостей.

Об’єкт дослідження: електропровідність та природа носіїв заряду твердих фторидпровідних фаз.

Предмет дослідження: складні фториди, що утворюються в системах $\text{MF-PbF}_2\text{-LnF}_3$, $x\text{KYF}_4\text{-(1-x)PbF}_2$, $(1-x)\text{PbF}_2\text{-xYF}_3\text{-SnF}_2$ та $(1-x)\text{PbF}_2\text{-xLnF}_3\text{-SnF}_2$ ($\text{M} = \text{K, Rb; Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Y}$).

Методи дослідження: імпедансна спектроскопія та зміннострумовий мостовий метод – для дослідження електропровідності полікристалічних зразків синтезованих фаз; поляризаційний метод Хебба-Вагнера – для оцінки електронної складової провідності та чисел переносу йонів фтору; ядерно-магнітний резонанс (ЯМР ^{19}F) – для дослідження рухливості аніонів фтору; рентгенофазовий аналіз (РФА) – для встановлення структури синтезованих фторидпровідних фаз, визначення областей існування твердих розчинів гетеровалентного заміщення.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті виконання даної роботи вперше одержані наступні результати:

- встановлено, що електропровідність всіх синтезованих полікристалічних зразків складних фторидів як гагаринітової, так і флюоритової структур забезпечують міжвузлові (високорухливі) аніони фтору, які в аніонній підґратці відрізняються від інших локальним оточенням

та характером зв'язку М–F. Внесок провідності поверхні кристалітів в загальну електропровідність синтезованих сполук не виявлений;

– показано, що серед складних фторидів флюоритових структур: $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ (структура β - $PbSnF_4$), де $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$ та $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ (структура β - PbF_2), найвищу електропровідність мають складні фториди, ізоструктурні β - $PbSnF_4$, а саме: $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, причому вона тим вища, чим вища поляризуюча сила гетеровалентного замісника;

– виявлено, що електропровідність полікристалічних зразків фторидів гагаринітової структури $MPbLnF_6$ ($M = K, Rb; Ln = La, Nd, Sm$) набагато (майже на два порядки величини) менша за електропровідність фторидів флюоритової структури, причому у фторидів з катіоном рубідію у зовнішній координаційній сфері вона вища, ніж у аналогічних сполук з катіоном калію та практично не залежить від природи РЗЕ;

– методом ЯМР ^{19}F виконано оцінку кількості міжвузлових аніонів фтору, що забезпечують аніонну провідність синтезованих сполук. Концентрація високорухливих аніонів фтору найвища в зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$) та $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$; ізоструктурних β - $PbSnF_4$;

– поляризаційним методом Хебба-Вагнера встановлено, що числа переносу йонів фтору усіх синтезованих фторидів як флюоритової, так і гагаринітової структур не менші за $0,95 \pm 0,04$;

– показано, що електропровідність твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ та граничний вміст x в них гетеровалентного замісника (РЗЕ церієвої групи – La, Ce, Nd, Sm) тим вищі, чим вища поляризуюча сила (менший йонний радіус) катіону РЗЕ;

– виявлено, що при температурах нижчих за 350 К електропровідність синтезованих твердих розчинів практично не залежить від концентрації гетеровалентного замісника, а при температурах, вищих за фарадеївський фазовий перехід, вона зростає зі збільшенням концентрації останнього.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено методики синтезу фторидпровідних фаз в системах: $MPbLnF_6$, $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$, $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$; $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($M = K, Rb; Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$) та встановлено концентраційні інтервали існування твердих розчинів гетеровалентного заміснення. Отримана інформація про залежність електропровідності синтезованих сполук від складу та температури може бути використана для створення нових матеріалів для електрохімічних пристроїв різного призначення.

Дані про електропровідність досліджених фторидів гагаринітової та флюоритової структур мають самостійне значення як довідниковий матеріал для оптимізації умов синтезу фторидпровідних матеріалів електрохімічних пристроїв.

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто виконано аналіз стану досліджень твердих фторидпровідних електролітів, розроблена методика синтезу та синтезовано зразки для досліджень, виконано

експерименти з дослідження електропровідності, визначення чисел переносу та оцінки внеску електронної провідності, проведена обробка експериментальних результатів та зроблені попередні висновки. Спектри ЯМР ^{19}F реєстрували та обговорювали за участю к.х.н. В.В. Трачевського (Центр сканувальної зондової мікроскопії та резонансної спектроскопії Національної академії наук України "SPM&RS-Центр", Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України).

Вибір теми та основних завдань дисертаційної роботи, а також аналіз та інтерпретація отриманих результатів, обговорення заключних висновків виконано спільно з науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д. х. н. А.О. Омельчуком та к. х. н. Р.М. Пшеничним.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації доповідали та обговорювали на 11 вітчизняних та міжнародних конференціях: V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2013» (Харків, 2013); XIV Наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2013» (Львів, 2013); XVI Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2013); II Международная конференция «Прикладная физико-неорганическая химия» (Севастополь, 2013); III Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (Луцьк, 2014); 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry: Materials Science for Energy Related Applications (Belgrad, Serbia, 2014); XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених (Одеса, 2014); Конференція аспірантів та молодих вчених ІЗНХ НАН України (Київ, 2014); VII Український з'їзд з електрохімії «Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво» за участю закордонних вчених (Харків, 2015); XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Київ, 2016); The 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (Miskolc, Hungary, 2016).

Публікації. Основні результати дисертації викладено в 7 статтях, із яких 6 статей опубліковані у фахових журналах, та 11 тезах доповідей на наукових конференціях.

Структура дисертації. Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, що нараховує 231 найменувань, містить 72 рисунки і 14 таблиць, додатки. Загальний обсяг дисертації складає 169 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано її мету, визначено основні завдання дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено аналіз сучасного стану досліджень твердих фторидпровідних електролітів. Приведено модельні уявлення про механізм іонної провідності твердих електролітів (ТЕЛ), а також методи їх

синтезу. Виконано огляд відомих результатів із електропровідності фторидів різного структурного типу та складу (флюорит, тісоніт, гагариніт).

Показано перспективу практичного використання твердих фторидпровідних електролітів в електрохімічних пристроях різного функціонального призначення, таких як хімічні джерела струму, йон-селективні електроди, сенсори, генератори фтору.

На підставі аналізу експериментальних та теоретичних досліджень фторидпровідних електролітів сформульовано мету та основні завдання дисертаційної роботи.

Другий розділ містить перелік використаних у роботі реактивів, опис методів синтезу вихідних речовин та дослідження провідності, виявлення природи носіїв заряду.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ – випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації дифрактограм використовували базу даних JCPDS. Обробку дифрактограм проводили з використанням комп'ютерних програм Match та UnitCell.

Електропровідність синтезованих фторидів досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу в комірці з платиновими електродами за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^6$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ).

Електронну провідність та числа переносу визначали поляризаційним методом Хебба-Вагнера з вольтамперних характеристик комірки



Рухливість аніонів фтору досліджували методом ЯМР ^{19}F спектроскопії на спектрометрі Bruker AVANCE AV 400 (частота 376 МГц) в інтервалі температур $(293-600) \pm 2$ К.

У **третьому розділі** представлено результати досліджень електропровідності та рухливості йонів фтору в складних фторидах, що утворюються в системах $\text{MF} - \text{PbF}_2 - \text{LnF}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}$).

Встановлено, що в системі $\text{KF}-\text{PbF}_2-\text{LnF}_3$ складні фториди KPbLnF_6 гагаринітової структури утворюють лише РЗЕ великих розмірів (La, Nd, Sm). Зразки синтезованих сполук мають кристалічну ґратку гексагональної сингонії (пр. гр. $P6m2$). Із фторидами РЗЕ меншого розміру (Y, Gd, Ho, Yb) в даній системі утворюються фази кубічної сингонії, ізоструктурні PbF_2 (пр. гр. $Fm3m$). На рентгенівських дифрактограмах синтезованих зразків реєструються роздвоєні рефлекси, при цьому величина роздвоєння (різниця 2θ) збільшується зі зростанням дифракційного кута, що може свідчити про утворення суміші двох твердих розчинів з дещо відмінним вмістом катіонів.

У системі $\text{RbF}-\text{PbF}_2-\text{LnF}_3$ складні фториди RbPbLnF_6 гагаринітової структури утворюються з трифторидами Nd, Sm, Gd. Вони також мають кристалічну ґратку гексагональної сингонії, але на відміну від системи з калієм, в іншому структурному типі (пр. гр. $P6/mmm$). При взаємодії

фторидів рубідію та плюмбуму (II) з трифторидами La, Y, Ho, Yb утворюються суміші фторидів на основі RbF–LnF₃ і RbF–PbF₂.

На імпедансних діаграмах в координатах Найквіста всіх однофазних фторидпровідних сполук гагаринітової структури реєструється тільки одне деформоване півколо, яке в області низьких частот переходить в прямолінійну залежність. Із підвищенням температури радіус півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот. Отримані значення ємності комплексної провідності зразків (10^{-11} Ф) мають порядок величини значно менший, ніж ємнісна складова, що характеризує провідність поверхні кристалітів (10^{-9} - 10^{-7}) Ф. Це свідчить про відсутність внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих сполук у їх загальну об'ємну провідність.

Електропровідність фторидів, що містять у зовнішній координаційній сфері катіон рубідію, приблизно на порядок величини вища за електропровідність аналогічних сполук з катіоном калію. Серед фторидів гагаринітової структури з катіоном калію у зовнішній координаційній сфері найвищу провідність має фторид, що містить у своєму складі катіон лантану (найменша поляризуюча сила). Фторидпровідні фази, що містять у своєму складі ітрій та гольмій, мають найменшу енергію активації йонної рухливості та найвищу електропровідність. (Табл.1).

Таблиця 1 – Характеристики електропровідності полікристалічних зразків фторидів, що утворюються в системах MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb)

Зразок	T, K	σ , См/см	ΔE_a $\pm 0,01$, еВ	Зразок	T, K	σ , См/см	ΔE_a $\pm 0,01$, еВ
KPbLaF ₆	357 773	$3,4 \cdot 10^{-7}$ $6,1 \cdot 10^{-3}$	0,66	RbPbNdF ₆	333 773	$3,4 \cdot 10^{-6}$ $1,3 \cdot 10^{-2}$	0,49
KPbNdF ₆	361 773	$1,2 \cdot 10^{-7}$ $1,4 \cdot 10^{-3}$	0,65	RbPbSmF ₆	343 763	$5,9 \cdot 10^{-6}$ $1,2 \cdot 10^{-2}$	0,50
KPbSmF ₆	342 773	$1,4 \cdot 10^{-7}$ $3,7 \cdot 10^{-3}$	0,64	RbPbGdF ₆	334 773	$2,7 \cdot 10^{-6}$ $3,8 \cdot 10^{-3}$	0,47
K _{3/2-x} Pb _{2x} Gd _{3/2-x} F ₆	329 773	$4,4 \cdot 10^{-7}$ $4,9 \cdot 10^{-2}$	0,70	K _{3/2-x} Pb _{2x} Yb _{3/2-x} F ₆	356 773	$1,2 \cdot 10^{-6}$ $9,1 \cdot 10^{-3}$	0,61
K _{3/2-x} Pb _{2x} Ho _{3/2-x} F ₆	308 773	$1,0 \cdot 10^{-6}$ $5,6 \cdot 10^{-2}$	0,55	K _{3/2-x} Pb _{2x} Y _{3/2-x} F ₆	314 773	$1,2 \cdot 10^{-6}$ $5,3 \cdot 10^{-2}$	0,55

Залежність електропровідності синтезованих зразків від температури в температурному інтервалі 293–773 К задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля в координатах $\lg \sigma T - 10^3/T$, за допомогою якого були визначені енергії активації провідності (Табл.1).

За результатами ЯМР ¹⁹F – спектроскопії встановлено, що у фторидній підгратці даних сполук аніони фтору займають три структурно-нееквівалентні позиції. Спектр ЯМР таких фторидів можна представити як суперпозицію трьох складових: P₁ і P₂ гауссової форми та P₃ лоренцової форми з різними хімічними зсувами ~ 9, -39 і -12 м.ч. відповідно (Рис. 1).

Із підвищенням температури відбувається перерозподіл площ

складових сигналів-компонентів, що свідчить про динамічну неоднорідність в системі резонуючих ядер фтору: нерухомі (P_1), локально-рухомі (P_2) та міжвузлові (P_3) йони фтору та зміну їх кількості в кожній позиції. Провідність забезпечують міжвузлові йони фтору, про що свідчать значення енергії активації провідності (Табл. 1) та трансформація спектрів ЯМР ^{19}F (Рис. 1).

При температурах вищих за 500 К домінуючою складовою спектрів ЯМР є компонент (P_3), що характеризує високорухливі йони фтору. Їхня концентрація пропорційна площі компоненту P_3 і зростає при збільшенні температури за рахунок локально рухливих аніонів фтору. Так, наприклад, при 300 К концентрація міжвузлових аніонів фтору у фториді KPbLaF_6 оцінюється величиною $\sim 13\%$, а при 510 К набуває значень 48-50%. Концентрація нерухомих йонів (позиція P_1) залишається майже незмінною.

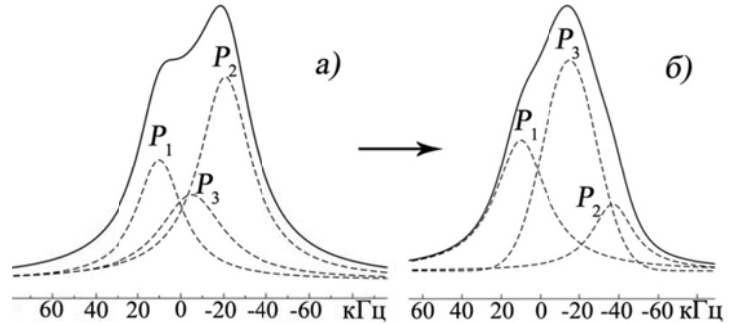


Рисунок 1 – Трансформація спектру ЯМР F^{19} фториду KPbLaF_6 при збільшенні температури від 300 К (а) до 510 К (б).

Четвертий розділ містить результати досліджень транспортних властивостей твердих розчинів в системі $\text{KYF}_4\text{-PbF}_2$.

Однофазні тверді розчини $\text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2}$ кубічної сингонії, ізоструктурні $\beta\text{-PbF}_2$, утворюються в інтервалі концентрацій KYF_4 від 47,0 до 69,0 мол. %. Залежність параметрів елементарних комірок, визначених за результатами РФА, від концентрації гетеровалентного замісника задовільно апроксимується параболічною залежністю, що не суперечить правилу Вегарда і може бути обумовлена вбудовуванням катіонів калію та ітрію, які за розмірами відрізняються від катіонів п्लумбуму, у структуру твердого розчину.

Годографи імпедансу всіх досліджених зразків твердих розчинів даної системи в комплексній площині $Z'-Z''$ мають вигляд, характерний для переважної більшості розупорядкованих фаз (Рис. 2).

Аналіз залежностей електропровідності досліджуваних зразків від частоти в координатах $\lg \sigma - \lg f$ (Рис. 3) показав, що вони характерні для переважної більшості твердих електролітів і задовільно апроксимуються модельними уявленнями про стрибковий механізм переносу заряду, згідно якому виконується наступна залежність:

$$\sigma_f = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right],$$

де σ_0 – власна об'ємна провідність полікристалічного зразку, f_0 – частота, що характеризує перехід в частотнозалежну область, n – показник ступеню, що набуває значень від 0,5 до 1,0. При $f = f_0$ $\sigma_f = 2\sigma_0$.

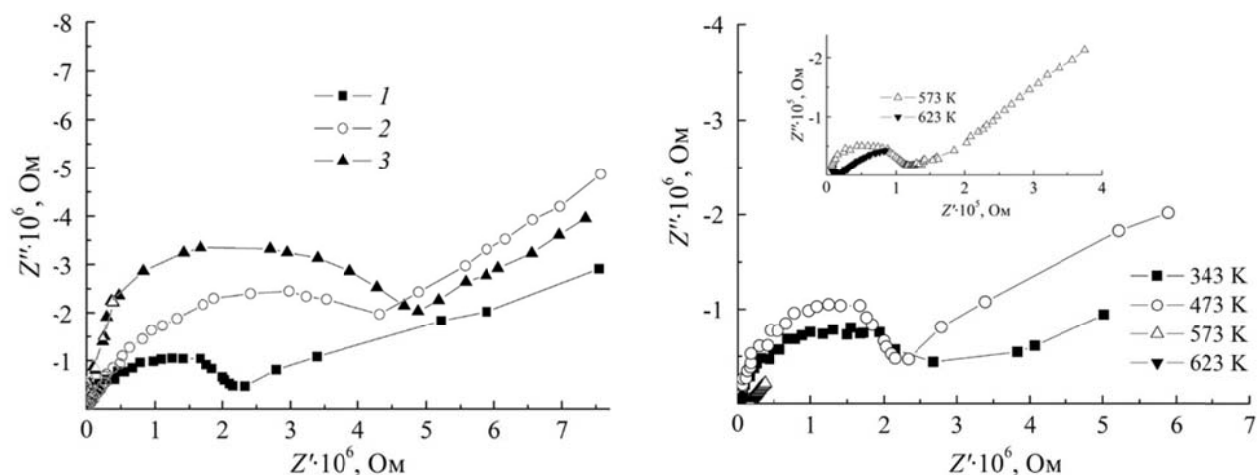


Рисунок 2 – Імпедансні діаграми полікристалічних зразків твердих розчинів $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ (1), $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ (2), $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ (3) при 300 К та $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ при різних температурах в координатах Найквіста.

Аналіз отриманих результатів в системі приведених безрозмірних координат: $\lg \sigma_f / \sigma_0 - \lg f / f_0$ дозволив отримати додаткову інформацію про перенос заряду в досліджуваних зразках фторид-провідних фаз. Відомо, якщо електропровідність та механізм релаксаційних процесів не залежать ні від концентрації носіїв заряду, ні від температури, то в приведеній системі координат частотні спектри зразків різного складу при різних температурах описуються однією й тією ж функціональною залежністю. Якщо ця умова не виконується, то й функціональні залежності електропровідності від частоти в системі безрозмірних координат різні.

Отримані результати (Рис. 4) свідчать на користь того, що механізм електропровідності та релаксаційних процесів у досліджених фторидпровідних фазах не залежить від температури та вмісту гетеровалентного замісника. Частотні спектри синтезованих зразків твердих розчинів різного складу при різних температурах задовільно описуються однією й тією ж функціональною кривою.

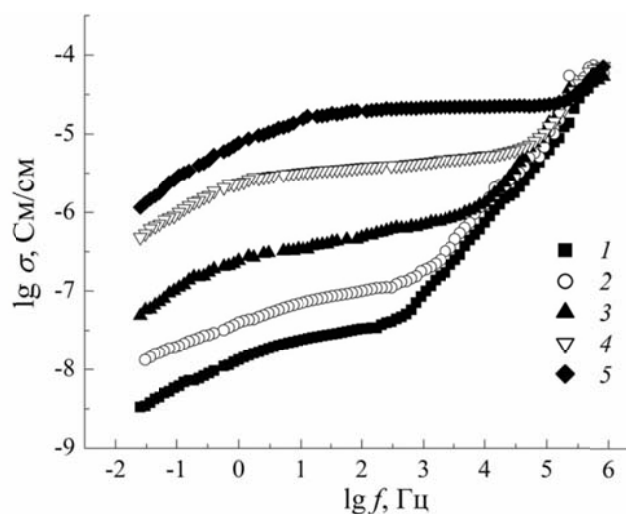


Рисунок 3 – Залежність дійсної складової електропровідності твердого розчину $K_{0.55}Pb_{0.45}Y_{0.55}F_{3.1}$ при різних температурах: 1 – 343 К; 2 – 423 К; 3 – 493 К; 4 – 573 К; 5 – 623 К.

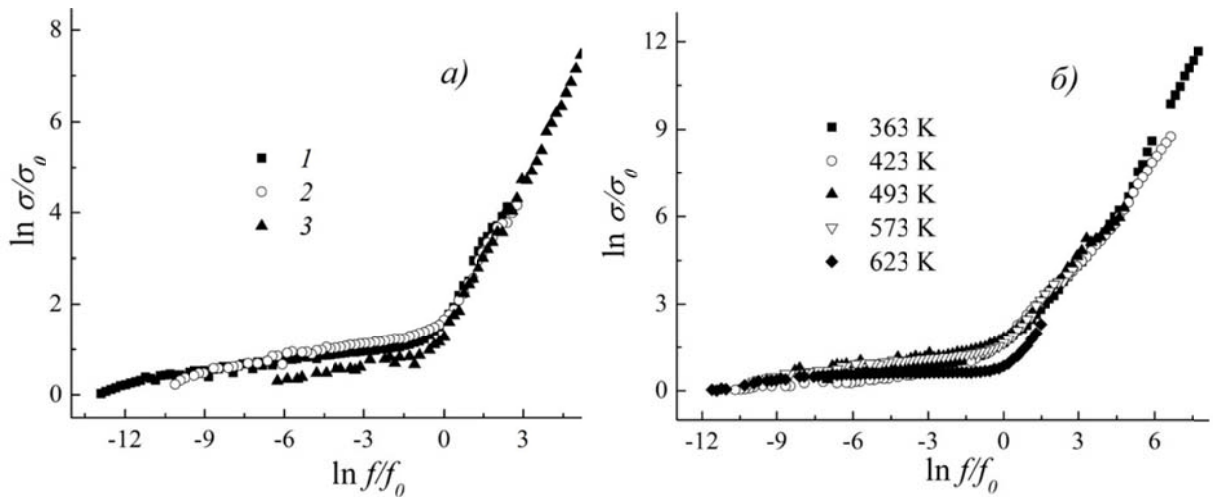


Рисунок 4 – Частотні спектри електропровідності полікристалічних зразків $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ при 673 K (а) та різному вмісті гетеровалентного замісника $x = 0,50$ (1); 0,55 (2); 0,65 мол. ч. (3) і зразку $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$ (б) при різних температурах в приведеній системі координат.

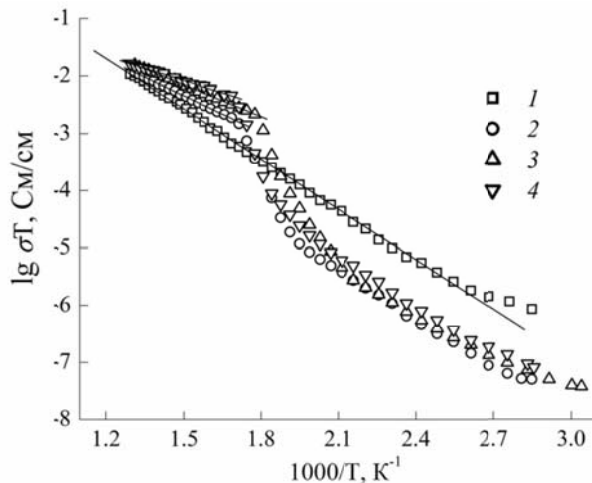


Рисунок 5 – Залежність електропровідності синтезованих фаз від температури: 1 – $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$; 2 – $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$; 3 – $K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$; 4 – $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$.

Залежність електропровідності зразків із вмістом гетеровалентного замісника (KYF_4), що не перевищує 50,0 мол.%, від температури задовільно описується рівнянням Ареніуса-Френкеля (Рис. 5). Залежності зразків з більшим вмістом KYF_4 мають складніший характер. При температурах, вищих за 500 K, у вузькому інтервалі температур (500–570 K) реєструється різке зростання електропровідності. Характер отриманих залежностей обумовлений збільшенням

концентрації дефектів фторидної підґратки флюоритової структури за рахунок компенсації різниці зарядів Pb^{2+} і гетеровалентних катіонів K^+ та Y^{3+} . Розупорядкування аніонної підґратки та збільшення концентрації рухливих дефектів сприяють збільшенню рухливості аніонів фтору.

Залежності електропровідності та енергії активації провідності синтезованих фаз від концентрації KYF_4 наведено на рис. 6. Зі збільшенням вмісту KYF_4 в синтезованих зразках провідність в високотемпературній області зростає, а енергія активації оберненопропорційно зменшується (Рис. 6). Такий характер залежності дає підстави вважати, що електропровідність синтезованих фаз забезпечують переважно міжвузлові аніони фтору.

Вклад електронної провідності синтезованих фторидпровідних фаз визначали методом Хебба-Вагнера з вольтамперних характеристик електрохімічної комірки $(-)Ni+NiF_2+CaF_2 | K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} | Pt(+)$. За одних і

тих же умов електронна провідність синтезованих фаз даної системи на 2 порядки величини менша за іонну. Числа переносу йонів фтору близькі до 1,0 і практично не залежать від концентрації KYF_4 (Табл. 2).

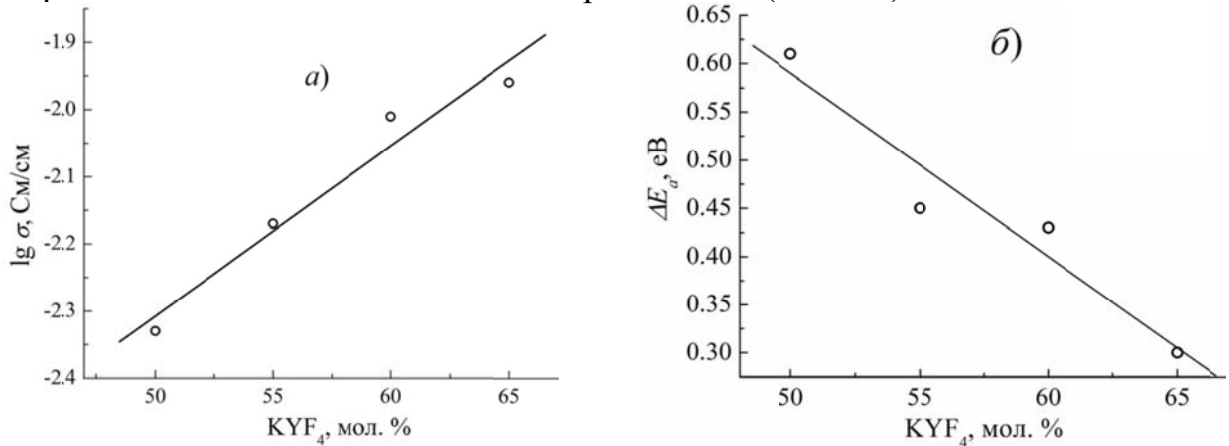


Рисунок 6 – Залежність електропровідності (а) і енергії активації (б) твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ від концентрації KYF_4 при 700 К.

Таблиця 2 – Характеристики провідності твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ при 573 К

Зразок	$I_s, \mu A$	$\sigma_{F^-}, Cm/cm$	$\sigma_{ел}, Cm/cm$	t_{F^-}
$K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$	18.7	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0.99
$K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$	14.9	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.94
$K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$	10.8	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$8.8 \cdot 10^{-5}$	0.97
$K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$	5.8	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	0.93

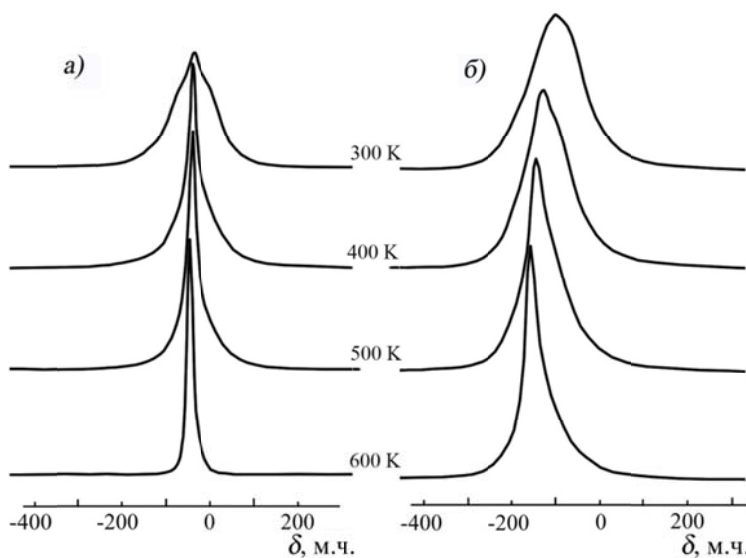
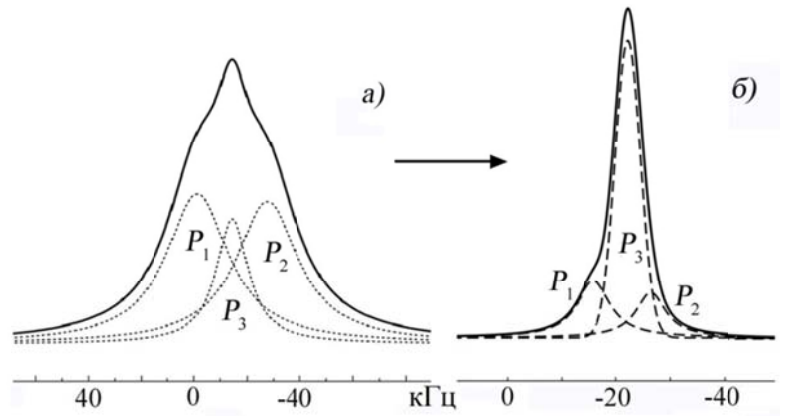


Рисунок 7 – Трансформація спектрів ЯМР ^{19}F твердих розчинів $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ (а) і $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ (б) при зміні температури.

Методом високої температурної ЯМР ^{19}F спектроскопії встановлено, що в структурі синтезованих фторидпровідних фаз аніони фтору займають три структурно-неоднорідні позиції, які відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку М–F. Такий характер розподілу аніонів фтору притаманний переважній більшості фторидпровідних фаз флюоритової структури. При низьких температурах спектри ЯМР ^{19}F

досліджених твердих розчинів $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ представлені широкими асиметричними лініями з ΔH (ширина на половині висоти) ~ 21 і 26 кГц для $x = 0,5$ і $0,65$ відповідно (Рис. 7). Спектр ЯМР зразку $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ при 300 К, наприклад, можна представити як комбінацію трьох складових: P_1 і P_2 гауссової форми і P_3



лоренцевої форми з хімічним зсувом ~ 0 , -71 і -31 м. ч. відповідно (рис. 8а). Аналогічний вигляд має спектр зразку $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ ($\delta \sim 2$, -74 і -33 м.ч. для P_1 , P_2 і P_3 відповідно). Із підвищенням температури відбувається перерозподіл інтегральних інтенсивностей сигналів $I_{P_1} + I_{P_2} \rightarrow I_{P_3}$ (рис. 8б). Отримані результати свідчать, що в кристалічній ґратці синтезованих зразків вже при температурах, близьких до кімнатних (300 К), існують нерухомі (F_1), локально рухомі (F_2) та високо рухливі (F_3 , міжвузлові) аніони фтору. При температурах вищих за 500 К в структурі досліджених зразків домінують переважно міжвузлові аніони фтору (Рис. 8). Концентрація аніонів фтору, що знаходяться в кожній позиції, пропорційна площі відповідного компоненту. При температурі 300 К концентрація міжвузлових аніонів фтору в залежності від вмісту гетеровалентного замісника складає $\sim 15\%$, а при 600 К сягає $64-67\%$.

У п'ятому розділі приведено результати досліджень електропровідності твердих розчинів гетеровалентного заміщення в системі $(1-x)PbF_{2-x}YF_3-SnF_2$.

Тверді розчини $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ тетрагональної сингонії (пр. гр. $P4/nmm$), ізоструктурні β - $PbSnF_4$, утворюються в концентраційному інтервалі $0 < x \leq 0,17$ мол. част. YF_3 . При заміщенні частини іонів Pb^{2+} іонами Y^{3+} розміри елементарної комірки синтезованих фторидів збільшуються.

На імпедансних діаграмах Найквіста всіх досліджених зразків в області високих частот реєструється тільки одне півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність, що свідчить про концентраційні зміни в приелектродному шарі твердого електроліту під дією зовнішнього електричного поля. Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для неупорядкованих йонпровідних електролітів з релаксаційними процесами, зумовленими структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду – аніонів фтору. Форма отриманих імпедансних діаграм свідчить про відсутність істотного внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих фаз в їхню об'ємну провідність. Із імпедансних діаграм в координатах Боде методом найменших квадратів була виконана оцінка параметрів f_0 , σ_0 і n (модельне рівняння

провідності), які були використані для аналізу впливу концентрації та температури на механізм електропровідності синтезованих фаз. Залежність об'ємної провідності досліджених зразків від температури задовільно описується рівнянням Арреніуса-Френкеля, причому на кожній з них, у тому числі й для β -PbSnF₄, у температурному інтервалі 435–475 К реєструється перегин (Рис. 9), так званий «фарадеївський фазовий перехід», притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою та антифлюоритовою структурою.

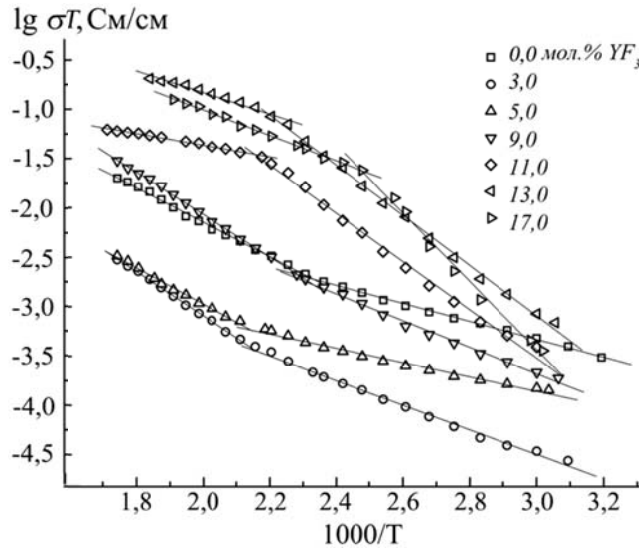


Рисунок 9 – Залежність питомої електропровідності полікристалічних зразків Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} від температури.

подальшому збільшенні температури концентрація носіїв заряду практично не змінюється, а збільшення загальної електропровідності обумовлено

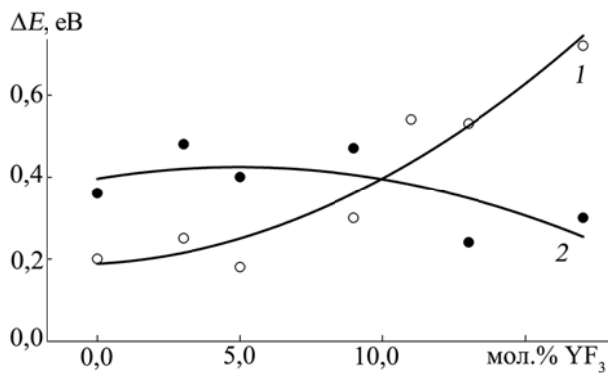


Рисунок 10 – Залежність енергії активації електропровідності твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} від вмісту YF₃ до (1) та після (2) «фарадеївського фазового переходу».

Електропровідність синтезованих зразків при невисокому вмісті йонів ітрію ($x \leq 0,07$) значно нижча, ніж у вихідного β -PbSnF₄. Зразок складу

Вважають, що його поява обумовлена енергетично активованими структурними змінами твердого електроліту, завдяки яким збільшується кількість додаткових каналів електропровідності аніонів фтору між місцями їх локалізації. При певній температурі T_K практично всі мобільні іони набувають енергії, достатньої для подолання енергетичного бар'єру, що розділяє місця їх локалізації. Разом з цим внаслідок теплових коливань катіонів плюмбуму та стану з'являються додаткові канали електропровідності для іонів фтору ("gate model"). При переважно структурними змінами твердого електроліту.

На рис. 10 представлено залежність енергії активації електропровідності синтезованих зразків до та після «фарадеївського фазового переходу» від концентрації гетеровалентного замісника. До температури T_K при вмісті YF₃ 9–10 мол. % домінуючим фактором, що визначає загальну електропровідність, є концентраційний. Вище цієї температури енергії активації провідності мають тенденцію зменшуватись при збільшенні концентрації замісника.

$\text{Pb}_{0.91}\text{Y}_{0.09}\text{SnF}_{4.09}$ має практично однакові значення електропровідності зі стехіометричною фазою $\beta\text{-PbSnF}_4$ у високотемпературній області. У зразках, що містять більше 10,0 мол.% YF_3 , істотний внесок у загальну електропровідність вносять структурні зміни твердого електроліту при нагріванні (Рис. 11). Найвищу електропровідність має зразок складу $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$. У високотемпературній області вона на порядок величини більша, ніж у $\beta\text{-PbSnF}_4$.

Для оцінки впливу концентрації гетеровалентного замісника та температури на електропровідність твердих електролітів частотні спектри провідності проаналізовано в системі наведених безрозмірних координат (Рис. 12). Із наведених даних видно, що в координатах $\lg \sigma_f / \sigma_0 - \lg f/f_0$ залежність електропровідності зразків різного складу від частоти задовільно апроксимується однією й тією ж функціональною залежністю. Це дає підстави вважати, що концентрація гетеровалентного замісника істотно не впливає на електропровідність і її механізм в даній системі.

Вище, на підставі аналізу залежності електропровідності синтезованих твердих розчинів від температури та концентрації замісника (Рис. 9, 11) було відзначено, що електропровідність зразків, що містять більше 10,0 мол.% YF_3 , істотно залежить від рухливості аніонів фтору, яка зростає зі збільшенням температури. Аналіз частотних спектрів електропровідності зразка $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$ у безрозмірних координатах підтверджує цей висновок (Рис. 12). При різних температурах частотні спектри електропровідності не апроксимуються однією й тією ж функціональною залежністю.

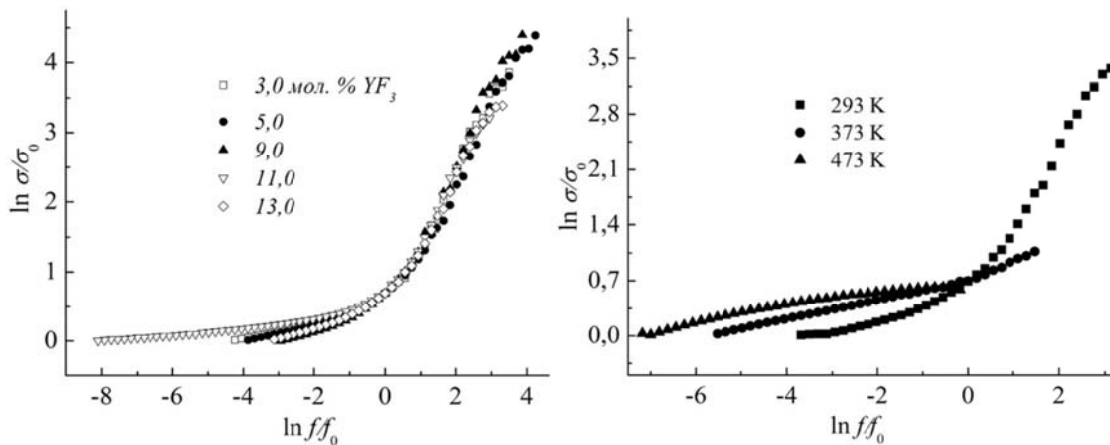


Рисунок 12 – Частотні спектри електропровідності зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ різного складу при 298 К та зразку $\text{Pb}_{0.87}\text{Y}_{0.13}\text{SnF}_{4.13}$ при різних температурах в приведених координатах.

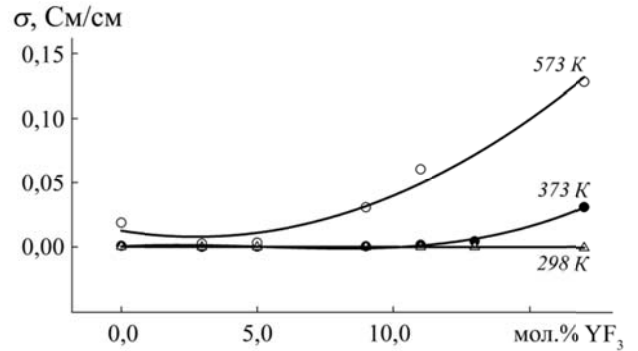


Рисунок 11 – Ізотерми провідності синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ з різним вмістом гетеровалентного замісника.

Методом Хебба-Вагнера із вольтамперних кривих електрохімічної комірки $(-)\text{Ni}+\text{NiF}_2+\text{CaF}_2|\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}|\text{Pt}(+)$ виконана оцінка вкладу електронної складової в загальну електропровідність отриманих фторидів. Із даних, представлених на рис. 13, видно, що числа переносу аніонів фтору в твердих розчинах близькі до 1,0 та практично не залежать від концентрації гетеровалентного замісника, а електронна провідність на два порядки величини менша за йонну.

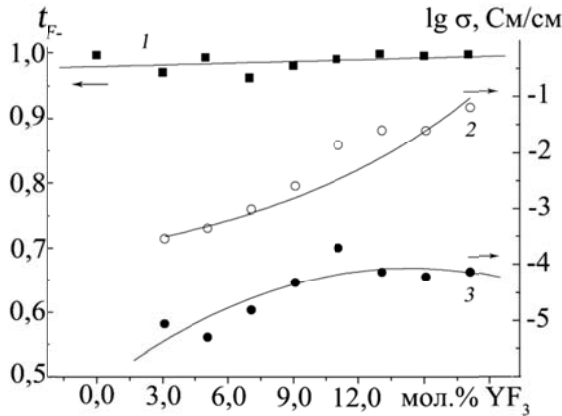


Рисунок 13 – Залежність чисел переносу (1), іонної (2) та електронної (3) провідності твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ при 453 К.

структурі синтезованих зразків. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає вузька компонента (P_3), що характеризує міжвузлові аніони. При температурах вищих за 450 К ширина смуги (ΔH), що відповідає цій компоненті, зменшується при збільшенні вмісту гетеровалентного замісника Так, при $T=523$ К та $x = 0,03 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,09 \rightarrow 0,11 \rightarrow 0,13$ мол. ч. ΔH набуває значень відповідно: $5,63 \rightarrow 5,12 \rightarrow 4,94 \rightarrow 4,24 \rightarrow 3,2$ кГц. Це свідчить на користь міжвузлового механізму дифузії йонів фтору в кристалічній ґратці.

Методом ЯМР ^{19}F спектроскопії встановлено, що в кристалічній ґратці синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ аніони фтору займають три різні позиції. Спектри ЯМР ^{19}F твердих розчинів представляють собою широкі смуги (суперпозицію складових сигналів P_1 , P_2 , P_3), ширина яких зменшується при збільшенні температури (Рис. 14). Величина хімічного зсуву при цьому практично не змінюється. Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл аніонів фтору між позиціями, які вони займають в

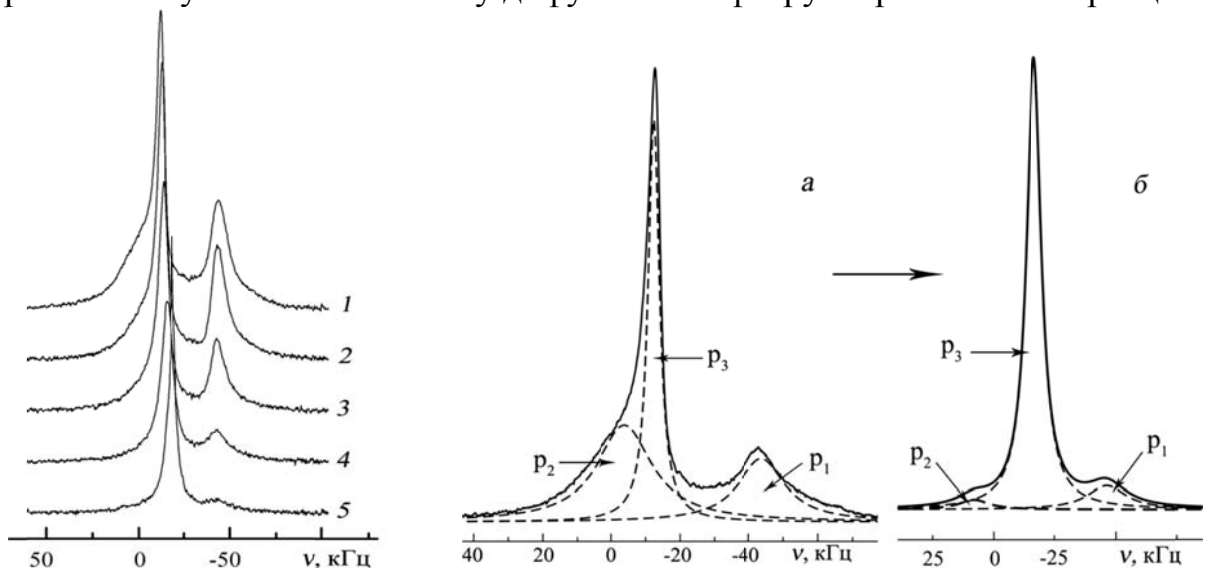


Рисунок 14 – Спектри ЯМР ^{19}F зразків твердого розчину $\text{Pb}_{0,97}\text{Y}_{0,03}\text{SnF}_{4,03}$ при температурах: 300(1), 373 (2), 423 (3), 473 (4),– 523 К (5) та $\text{Pb}_{0,89}\text{Y}_{0,11}\text{SnF}_{4,11}$ при 300 (а) і 523 К (б).

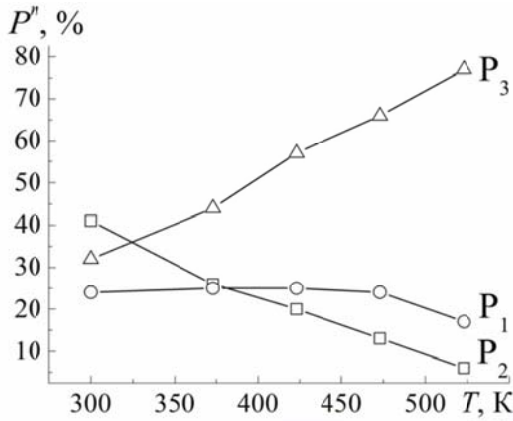


Рисунок 15 – Розподіл аніонів фтору в кристалічній ґратці зразку $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ при різних температурах: нерухомі (P_1), локально рухомі (P_2) та рухливі (P_3) аніони.

ізоstrukturні β - $PbSnF_4$. Чим більший радіус катіонів Ln^{3+} (менша поляризуюча сила), тим менша їх кількість може заміщувати іони плумбуму (Табл. 3). Дещо випадає з цієї послідовності гадоліній, але він входить уже до ітрієвої підгрупи РЗЕ і має іншу будову зовнішньої електронної оболонки ($4f^75d^1$).

На імпедансних діаграмах синтезованих зразків в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність. Зі збільшенням температури радіус півкіла зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот. Відсутність другого високочастотного півкола на комплексній імпедансній площині свідчить про відсутність провідності поверхні кристалітів синтезованих зразків. Підтвердженням цього є розраховані значення ємності комплексної електропровідності зразків при частотах f_m , що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл. Їх значення складають $(1,0-4,0) \cdot 10^{-11}$ і значно менші за ємність, що характеризує провідність поверхні кристалітів ($10^{-9} - 10^{-7}$) Ф.

Типові імпедансні діаграми на прикладі полікристалічного зразку $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ приведені на рис. 16.

Оцінка кількості аніонів фтору за площею складових компонентів спектру ЯМР ^{19}F при різних температурах показала, що вже при температурі 300 К концентрація високорухливих міжвузлових аніонів фтору в зразку $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ складає 32 %, а при 523 К – 77 % (Рис. 15).

У шостому розділі представлено результати досліджень електропровідності твердих розчинів заміщення $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln=La, Ce, Nd, Sm, Gd$). У системі $(1-x)PbF_{2-x}LnF_3-SnF_2$ вони утворюються у вузькому інтервалі концентрацій LnF_3 $0 < x \leq 0,2$ і мають кристалічну ґратку тетрагональної сингонії (пр. гр. $P4/nmm$),

Таблиця 3 – Граничний вміст LnF_3 в зразках твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$

Ln^{3+}	$r, \text{Å}$	x_{\max}	Поляризуюча сила, Z/r^2
La	0,1032	0,05	2,184
Ce	0,101	0,05	2,268
Nd	0,0983	0,17	2,379
Sm	0,0958	0,2	2,488
Gd	0,0938	0,12	2,582

Залежність питомої електропровідності, що відповідає власній об'ємній провідності досліджених зразків твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, від температури задовільно описується рівнянням Арреніуса-Френкеля. На залежності кожного зразка у температурному інтервалі 450-480 К реєструється перегин («фарадеївський фазовий перехід»), притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою. Параметри електропровідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ наведені в табл. 4.

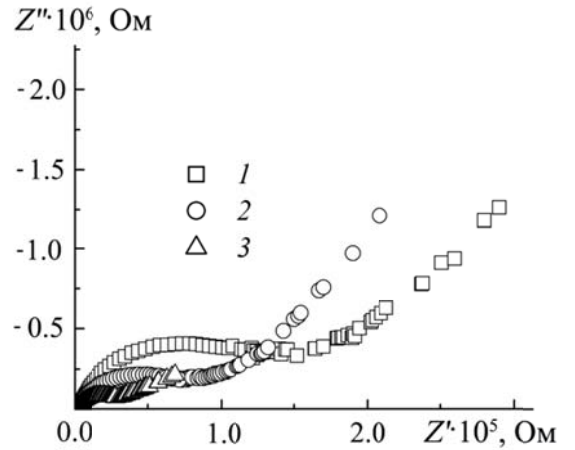


Рисунок 16 – Імпедансні діаграми зразку $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ при температурах: 1 – 300; 2 – 373; 3 – 473 К.

Таблиця 4 – Характеристики провідності полікристалічних зразків фторидів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$)

Зразок	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T , К
β -PbSnF ₄	0,2	2,27	$1,88 \cdot 10^{-2}$	573
	0,36	4,19	$9,02 \cdot 10^{-4}$	353
Pb _{0,96} La _{0,04} SnF _{4,04}	0,6	6,21	$2,99 \cdot 10^{-3}$	573
	0,39	3,93	$3,46 \cdot 10^{-5}$	353
Pb _{0,96} Ce _{0,04} SnF _{4,04}	0,45	4,64	$8,79 \cdot 10^{-3}$	573
	0,30	2,81	$9,49 \cdot 10^{-5}$	353
Pb _{0,95} Nd _{0,05} SnF _{4,05}	0,54	5,92	$6,47 \cdot 10^{-2}$	573
	0,31	3,30	$1,8 \cdot 10^{-4}$	353
Pb _{0,9} Nd _{0,1} SnF _{4,1}	0,35	3,28	$4,08 \cdot 10^{-2}$	573
	0,19	1,42	$4,8 \cdot 10^{-3}$	353
Pb _{0,85} Nd _{0,15} SnF _{4,15}	0,79	8,22	$4,21 \cdot 10^{-2}$	573
	0,35	3,69	$1,32 \cdot 10^{-4}$	353
Pb _{0,95} Sm _{0,05} SnF _{4,05}	0,39	4,92	$4,21 \cdot 10^{-2}$	573
	0,55	6,44	$1,32 \cdot 10^{-4}$	353
Pb _{0,9} Sm _{0,1} SnF _{4,1}	0,35	4,68	$5,51 \cdot 10^{-2}$	573
	0,41	5,45	$1,07 \cdot 10^{-4}$	353
Pb _{0,85} Sm _{0,15} SnF _{4,15}	0,36	4,9	$7,97 \cdot 10^{-2}$	573
	0,48	6,25	$8,43 \cdot 10^{-4}$	353
Pb _{0,95} Gd _{0,05} SnF _{4,05}	0,88	8,15	$2,9 \cdot 10^{-3}$	573
	0,24	1,53	$3,27 \cdot 10^{-5}$	353
Pb _{0,9} Gd _{0,1} SnF _{4,1}	0,36	4,63	$4,47 \cdot 10^{-2}$	573
	0,5	6,13	$2,52 \cdot 10^{-4}$	353

Заміщення катіонів плюмбуму невеликою кількістю LnF_3 ($x \leq 0,07$) зменшує електропровідність твердих розчинів майже на порядок величини у порівнянні з β -PbSnF₄. Більш високу електропровідність мають зразки з високим (10,0 – 15,0 мол. %) вмістом LnF_3 . При однаковому вмісті LnF_3

електропровідність твердих розчинів, за винятком тих, що містять трифторид гадолінію, зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} (Рис. 18).

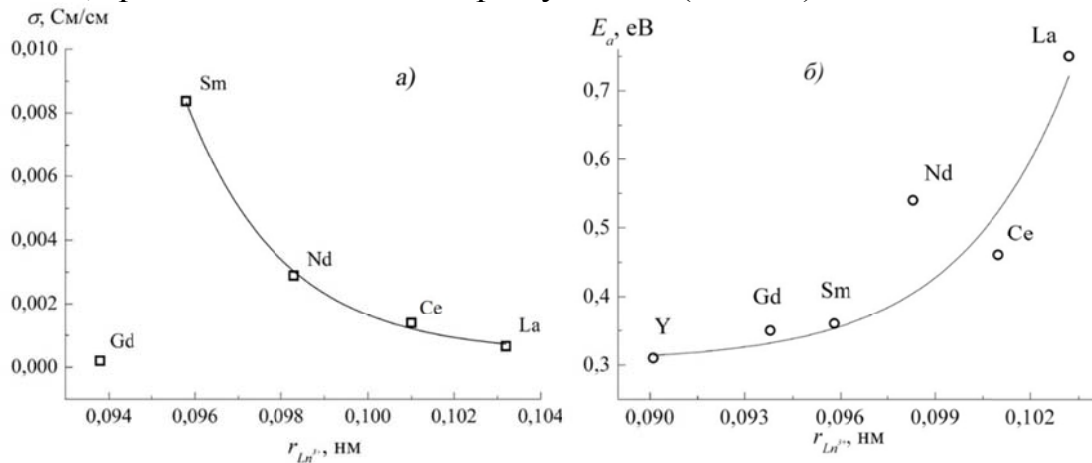


Рисунок 18 – Залежність питомої електропровідності (а) та енергії активації (б) твердих розчинів $\text{Pb}_{0.95}\text{Ln}_{0.05}\text{SnF}_{4.05}$ при 473 К від радіуса катіона РЗЕ.

Свідченням впливу природи катіону Ln^{3+} на електропровідність твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ може бути й те, що в безрозмірній системі координат $\lg \sigma_f / \sigma_0 - \lg f/f_0$ їх частотні спектри провідності не описуються однією функціональною залежністю.

Спектри ЯМР ^{19}F синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ представляють собою набір широких смуг, ширина яких зменшується зі збільшенням температури, сягаючи граничних значень 3,10–3,25 кГц при 450–480 К (Рис. 19), що відповідає температурному інтервалу, в якому реєструється злом на температурних залежностях провідності в координатах рівняння Ареніуса–Френкеля. Це свідчить на користь того, що аніони фтору в кристалічній ґратці займають різні позиції, які відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку М–F.

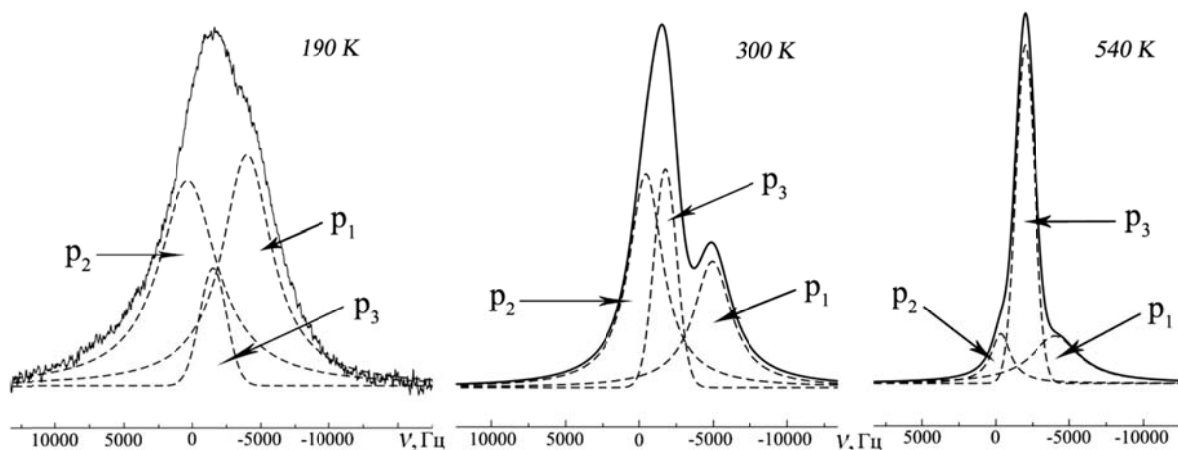


Рисунок 19 – Трансформація спектрів ЯМР ^{19}F полікристалічного зразку твердого розчину $\text{Pb}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{SnF}_{4.15}$ при зростанні температури.

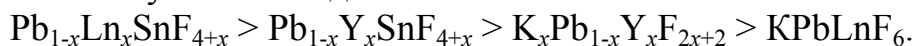
Частка міжвузлових аніонів фтору для зразку твердого розчину $\text{Pb}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{SnF}_{4.1}$ при 190 К складає 8%, при 300 К перевищує 30% та зростає зі збільшенням температури, досягаючи 84–85% при 623 К.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене актуальне наукове завдання, необхідне для створення наукових засад синтезу матеріалів твердотільних електрохімічних пристроїв різного призначення. Вперше синтезовано фториди гагаринітової структури $MPbLnF_6$ ($M = K, Rb$; $Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$) і флюоритових структур $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ (структура β - PbF_2) та $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$, $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (структура β - $PbSnF_4$), де $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd$ і досліджено їх електропровідні властивості, виявлено взаємозв'язок між електропровідністю, складом та структурними особливостями, визначена природа та кількісна оцінка концентрації носіїв заряду.

1. Встановлено, що фториди плюмбуму, стануму та рідкісноземельних елементів утворюють низку складних сполук зі структурою гагариніту (гексагональна сингонія) та твердих розчинів гетеровалентного заміщення із структурою флюориту, в яких аніони фтору знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях, що відрізняються локальним оточенням та природою зв'язку з іонами металів. Відповідно розрізняють нерухомі, локально-рухомі та високорухомі (міжвузлові) аніони фтору. Електропровідність синтезованих сполук визначається міжвузловими фторидними аніонами. Внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих сполук в загальну об'ємну провідність не виявлено.

2. Показано, що концентрація міжвузлових аніонів фтору залежить від складу та будови синтезованих сполук і зростає із збільшенням температури. Найвища вона в зразках твердих розчинів, ізоструктурних β - $PbSnF_4$. За величиною електропровідності досліджені фториди можна розташувати в наступній послідовності:



3. Встановлено, що в твердих розчинах гетеровалентного заміщення числа переносу аніонів фтору не менші за $0,95 \pm 0,04$ і практично не залежать від концентрації замісників. Електронна провідність синтезованих сполук на декілька порядків величини менша за йонну.

4. Виявлено, що на залежностях електропровідності від температури кожного із синтезованих фторидпровідних зразків, окрім сполук гагаринітової структури, в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля в температурному інтервалі 435-475 К реєструється перегин (так званий «фарадеївський фазовий перехід»), притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою та антифлюоритовою структурою і обумовлений збільшенням рухливості аніонів фтору при збільшенні температури. Отримані результати співпадають з даними високо-температурної ЯМР ^{19}F спектроскопії. Ширина спектральних смуг досягає граничних мінімальних значень (3,20-3,25 кГц) в цьому ж температурному інтервалі.

5. Встановлено, що при температурах, нижчих за 350 К, електропровідність твердих розчинів в системах $(1-x)KYF_4 - xPbF_2$ ($0,47 \leq x \leq 0,69$), $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ ($0 < x \leq 0,17$) та $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ ($0 < x \leq 0,2$) практично не залежить від концентрації гетеровалентного

замісника (фториду РЗЕ), а при температурах, вищих за фарадеївський фазовий перехід, вона зростає зі збільшенням його вмісту. Енергія активації йонної провідності при цьому зменшується, що свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору.

6. Показано, що у системі $\text{MF-PbF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{M} = \text{K, Rb}$; $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Y, Gd, Ho, Yb}$) сполуки із структурою гагариніту утворюються лише з катіонами РЗЕ великого радіуса (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}). Із катіонами РЗЕ меншого радіусу (Y^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}) утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення, електропровідність яких приблизно на порядок величини більша, ніж стехіометричних фторидів. При цьому фторидпровідні фази, що містять у своєму складі катіони Y^{3+} та Ho^{3+} мають найбільшу електропровідність та найменшу енергії активації провідності. Серед фторидів, що містять в зовнішній координаційній сфері катіон калію, найвищу електропровідність має фторид KPbLaF_6 . Електропровідність фторидів, що містять у зовнішній координаційній сфері катіон рубідію, вища за електропровідність аналогічних сполук з катіоном калію.

7. Виявлено, що залежність електропровідності твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$; $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd}$), ізоструктурних $\beta\text{-PbSnF}_4$, від концентрації замісника має екстремальний характер з максимумом, що знаходиться в інтервалі концентрацій 10-15 мол. % LnF_3 . Електропровідність твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x}$ та граничний вміст x в них гетеровалентного замісника (РЗЕ церієвої групи – La, Ce, Nd, Sm) тим вищі, чим вища поляризуюча сила (менший йонний радіус) катіону РЗЕ.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пшеничний Р.М. Синтез та електропровідність складних фторидів KPbLnF_6 ($\text{Ln} = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb}$) / Р.М. Пшеничний, Ю.В. Погоренко, А.О. Омельчук, В.В. Трачевський // *Укр. хім. журн.*, 2013. – Т.79, № 10. – С. 71-75. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису).

2. Погоренко Ю.В. Провідні властивості тетрафлуоростанату (II) плюмбуму / Ю.В. Погоренко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // *Укр. хім. журн.*, 2015. – Т.81, №2. – С.106-110. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису).

3. Погоренко Ю.В. Провідність твердих розчинів гетеровалентного заміщення на основі фторидів плюмбуму (II) та стануму (II) / Ю.В. Погоренко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // *Укр. хім. журн.*, 2015. – Т.81, №4. – С.73-78. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису).

4. Погоренко Ю.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ / Ю.В. Погоренко, Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук, В.В. Трачевский //

Электрохимия, 2016. – Т. 52, № 4. – С. 427–437. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження провідних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису).

5. *Погоренко Ю.В.* Механізм дифузії іонів фтору в твердих розчинах $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ ($0 < x \leq 0,17$) / *Ю.В. Погоренко*, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук, В.В. Трачевський // *Укр. хім. журн.*, 2016. – Т.82, №3. – С. 3-7. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електрофізичних властивостей, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису).

6. *Погоренко Ю.В.* Провідність та іонна рухливість твердих розчинів $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ / *Ю.В. Погоренко*, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук, В.В. Трачевський // *Укр. хім. журн.*, 2016. – Т.82, №5. – С.3-9. (Особистий внесок здобувача: синтез зразків, дослідження електропровідності та іонної рухливості, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису).

7. *Pogorenko Yu.V.* Transport Properties of Aliovalent Substitution Solid Solutions of the System $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ / *Yu.V. Pogorenko*, R.M. Pshenychnyi, A.O. Omelchuk, V. I. Lutsyk // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2017. – V. 175, 012039 (doi:10.1088/1757-899X/175/1/012039).

8. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Електрохімічні властивості твердих електролітів складу $KPbLnF_6$ ($Ln=PЗЕ$) // *Збірник наукових праць: XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2013»*. – Львів: Видавничий центр Львівського національного університету ім. Івана Франка, 2013. – У63.

9. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Електропровідність складних фторидів на основі РЗЕ / // V Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання - 2013» (ХКЧ'13), 22-25 квітня 2013 року: тези доповідей. – Х.: ФОП Бровін О.В., 2013. – С.55.

10. Пшеничний Р.Н., *Погоренко Ю.В.*, Омельчук А.А. Электропроводность твердых электролитов на основе твердых фторидов РЗЭ // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Рос. конф. (с междунар. участием)* : В 2-х т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013, Т.І. – С.281-282.

11. Пшеничний Р.Н., *Погоренко Ю.В.*, Омельчук А.А., Трачевский В.В. Синтез и проводимость сложных фторидов состава $MPbLnF_6$ ($M - K, Rb; Ln - La, Nd, Sm, Gd$) // II Международная конференция «Прикладная физико-неорганическая химия». – Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. – С. 174-175.

12. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Провідність твердих розчинів флюоритової структури в системі $KYF_4 - PbF_2$ // *Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи: Матеріали III Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів, 24-25 жовтня, 2014 р., м. Луцьк*. – Луцьк: РВВ Луцького НТУ, 2014. – С. 92-93.

13. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Провідність нестехіометричних фторидів системи $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ // XIX

Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних вчених. – Одеса, 2014. – С. 228.

14. *Pogorenko Yu.V.*, Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Lutsyk V. I. Novel fluorine-conducting solid electrolytes of fluorite structure in the $KYF_4 - PbF_2$ system // 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry: 1st Workshop on Materials Science for Energy Related Applications. – Belgrade, Serbia. – 2014. – P. 18-20.

15. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Провідність та іонна рухливість твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ ($Ln - La, Ce, Nd, Sm, Gd$) // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 62-63.

16. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Транспортні властивості складних фторидів в системах $MF-PbF_2-LnF_3$ ($M - K, Rb; Ln - PЗЕ$) // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 167-168.

17. *Погоренко Ю.В.*, Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Іонна рухливість складних фторидів на основі дифториду плюмбуму та лантанодів за даними ЯМР ^{19}F // XVIII Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії»: Збірник тез доповідей. – Київ: ТОВ НВП «Інтерсервіс», 2016. – С.124.

18. *Pogorenko Yu.V.*, Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Lutsyk V.I. Transport properties of aliovalent substitution solid solutions of the system $(1 - x) PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ // The 4th International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (October 3-7, 2016): Book of Abstract. – Miscolz-Lillafüred, Hungary. Edited by: Prof. Dr. László A. Gömze. – P.163.

АНОТАЦІЯ

Погоренко Ю.В. Електропровідність складних фторидів плюмбуму, стануму та рідкісноземельних елементів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена дослідженню електропровідності полікристалічних зразків фторидпровідних фаз в системах: $MF-PbF_2-LnF_3$, KYF_4-PbF_2 , $PbF_2-YF_3-SnF_2$, $PbF_2-LnF_3-SnF_2$ ($M = K, Rb; Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Y$) та встановленню характеру впливу структури та складу на їх транспортні властивості.

Встановлено, що аніони фтору в синтезованих фторидпровідних фазах займають три структурно-нееквівалентні позиції, які відрізняються локальним оточенням та природою зв'язку з йонами металів. Електропровідність синтезованих сполук визначається міжвузловими фторидними аніонами, концентрація яких залежить від складу та будови синтезованих сполук і зростає із збільшенням температури. Виконана оцінка концентрації міжвузлових аніонів фтору. Найвища вона в зразках твердих

розчинів, ізоструктурних β -PbSnF₄. За величиною електропровідності досліджені фториди можна розташувати в наступній послідовності: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2} > \text{KPbLnF}_6$.

На залежностях електропровідності від температури кожного із синтезованих зразків, окрім сполук гагаринітової структури MPbLnF_6 , у координатах рівняння Ареніуса-Френкеля в температурному інтервалі 435-475 К реєструється перегин (так званий «фарадеївський фазовий перехід»). При температурах, нижчих за 350 К, електропровідність твердих розчинів в системах $(1-x)\text{KYF}_4 - x\text{PbF}_2$ ($0,47 \leq x \leq 0,69$), $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ ($0 < x \leq 0,17$) та $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{LnF}_3 - \text{SnF}_2$ ($0 < x \leq 0,2$) практично не залежить від концентрації фториду РЗЕ, а при температурах, вищих за фарадеївський фазовий перехід, вона зростає зі збільшенням вмісту трифториду РЗЕ. Енергія активації йонної провідності при цьому зменшується, що свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору.

Виконано оцінку внеску електронної складової провідності синтезованих фаз. Встановлено, що числа переносу аніонів фтору близькі до теоретичних і практично не залежать від концентрації замісників. Електронна провідність синтезованих сполук на декілька порядків менша за йонну.

Ключові слова: тверді фторидпровідні електроліти; фториди плумбуму, стануму та рідкісноземельних елементів; електропровідність; числа переносу; йонна рухливість.

АННОТАЦІЯ

Погоренко Ю.В. Электропроводность сложных фторидов свинца, олова и редкоземельных элементов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена исследованию электропроводности поликристаллических образцов фторидпроводящих фаз в системах: $\text{MF-PbF}_2\text{-LnF}_3$, $\text{KYF}_4\text{-PbF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-YF}_3\text{-SnF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3\text{-SnF}_2$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Y}$) и установлению характера влияния структуры и состава на их транспортные свойства.

Установлено, что анионы фтора в синтезированных фторидпроводящих фазах занимают три структурно-неэквивалентные позиции, которые отличаются локальным окружением и природой связи с ионами металлов. Электропроводность синтезированных соединений определяется междуузловыми фторидными анионами, концентрация которых зависит от состава и строения синтезированных соединений и растет с увеличением температуры. Выполнена оценка концентрации междуузловых анионов фтора. Самая высокая она в образцах твердых растворов, изоструктурных β -PbSnF₄. По величине электропроводности исследованные фториды можно

расположить в следующей последовательности: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2} > \text{KPbLnF}_6$.

На зависимостях электропроводности от температуры каждого из синтезированных образцов, кроме соединений гагаринитовой структуры MPbLnF_6 , в координатах уравнения Аррениуса-Френкеля в температурном интервале 435-475 К регистрируется излом (так называемый «фарадеевский фазовый переход»). При температурах ниже 350 К электропроводность твердых растворов в системах $(1-x)\text{KYF}_4 - x\text{PbF}_2$ ($0,47 \leq x \leq 0,69$), $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ ($0 < x \leq 0,17$) и $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{LnF}_3 - \text{SnF}_2$ ($0 < x \leq 0,2$) практически не зависит от концентрации фторида РЗЭ, а при температурах, превышающих фарадеевский фазовый переход, она возрастает с увеличением содержания трифторида РЗЭ. Энергия активации ионной проводимости при этом уменьшается, что свидетельствует в пользу переноса заряда межузловыми анионами фтора.

Выполнена оценка вклада электронной составляющей проводимости синтезированных фаз. Установлено, что числа переноса анионов фтора близки к теоретическим и практически не зависят от концентрации заместителей. Электронная проводимость синтезированных соединений на несколько порядков величины меньше ионной.

Ключевые слова: твердые фторидпроводящие электролиты; фториды свинца, олова и редкоземельных элементов; электропроводность; числа переноса; ионная подвижность.

SUMMARY

Pogorenko Yu.V. Electrical conductivity of complex fluorides of lead, tin and rare earth elements. – Manuscript.

Thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences in speciality 02.00.05 – electrochemistry. – V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, Kyiv, 2017.

The thesis deals with the study of the conductivity of polycrystalline samples of fluoride-conducting phases in the systems: $\text{MF-PbF}_2\text{-LnF}_3$, $\text{KYF}_4\text{-PbF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-YF}_3\text{-SnF}_2$, $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3\text{-SnF}_2$ ($\text{M} = \text{K, Rb}$; $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Y}$) and with the ascertainment of the nature of the effect of structure and composition on their transport properties.

It has been found the fluorine anions in the synthesized fluoride-conducting phases occupy three structurally non-equivalent positions, which differ in local environment and the nature of bonding to metal ions. The conductivity of the synthesized compounds is determined by interstitial fluorine anions, whose concentration depends of the composition and structure of the synthesized compounds and increases with temperature. The concentration of interstitial fluorine anions has been estimated. It is the highest in samples of solid solutions isostructural with $\beta\text{-PbSnF}_4$. The investigated fluorides can be arranged in the following order according to conductivity: $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x} > \text{K}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2x+2} > \text{KPbLnF}_6$.

The plots of electrical conductivity against temperature in the coordinates of

Arrhenius-Frenkel equation in the temperature range 435-475 K for each of the synthesized samples show a kink (the so-called “faradaic phase transition”).

At temperature below 350 K, the conductivity of solid solutions in the systems $(1-x)\text{KYF}_4 - x\text{PbF}_2$ ($0,47 \leq x \leq 0,69$), $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{YF}_3 - \text{SnF}_2$ ($0 < x \leq 0,17$) та $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{LnF}_3 - \text{SnF}_2$ ($0 < x \leq 0,2$) is practically independent of REE fluoride concentration, and at temperatures above the faradaic phase transition, it increases with REE trifluoride content. In this case, the activation energy of ionic conduction decreases, which speaks for charge transfer by interstitial fluorine anions.

The contribution of the electronic component of conductivity of the synthesized phases has been estimated. It has been found that the transport numbers of fluorine anions are close to the theoretical ones and are practically independent of the concentration of substituents. The electronic conductivity of the synthesized compounds is by several orders of magnitude lower than the ionic one.

Key words: fluoride ion solid electrolytes; lead, tin and rare earth elements fluorides; electrical conductivity; transport numbers; ion mobility.