Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національна академія наук України

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

ПОГОРЕНКО ЮЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 544.6.018.42-16:546.817+546.65

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ ПЛЮМБУМУ, СТАНУМУ ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

02.00.05 – електрохімія Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Solvery Ю.В. Погоренко

Науковий керівник: Омельчук Анатолій Опанасович, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2017

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.

У дисертаційній роботі приведені результати досліджень, спрямованих на створення наукових засад синтезу електролітних матеріалів для твердотільних електрохімічних пристроїв різного призначення.

Вперше синтезовані складні фториди гагаринітової структури MPbLnF₆ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) і флюоритових структур Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}, Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (структура β -PbSnF₄) та K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} (структура β -PbF₂), де Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd та досліджена їх електропровідність і її залежність від складу та структурних особливостей, визначена природа носіїв заряду та виконана оцінка їх концентрації.

Показано, що в системі MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = La, Nd, Sm, Y, Gd, Ho, Yb) з катіонами P3E великого радіуса (La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺) утворюються складні фториди зі структурою гагариніту MPbLnF₆. Із катіонами P3E меншого радіусу (Y³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺) утворюються лише тверді розчини гетеровалентного заміщення, електропровідність яких приблизно на порядок величини більша, ніж стехіометричних фторидів. При цьому фторидпровідні фази, що містять у своєму складі катіони Y³⁺ та Ho³⁺ мають найбільшу електропровідність та найменшу енергії активації провідності. Серед фторидів гагаринітової структури, що містять в зовнішній координаційній сфері катіон калію, найвищу електропровідність має фторид KPbLaF₆. Електропровідність фторидів, що містять у зовнішній координаційній сфері катіон рубідію, вища за електропровідність аналогічних сполук з катіоном калію, причому від природи P3E вона практично не залежить.

У системах $PbF_2 - LnF_3 - SnF_2$, $PbF_2 - YF_3 - SnF_2$ та $KYF_4 - PbF_2$, на відміну від попередньої, утворюються лише тверді розчини гетеровалентного

заміщення зі структурою флюориту: $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ (0<x≤0,2), (1-x)PbF₂ - xYF₃ - SnF₂ (0<x≤0,17) – тетрагональна сингонія (структура β -PbSnF₄) та (1-x)KYF₄ - xPbF₂ (0,47≤x≤0,69) – кубічна сингонія (структура β -PbF₂).

Методом високотемпературної ЯМР ¹⁹F спектроскопії встановлено, що аніони фтору в зразках усіх синтезованих сполук як флюоритової, так і гагаринітової структур знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та природою зв'язку з іонами металів. Спектри ЯМР всіх досліджених фторидів при температурах нижчих за 300 К представляють собою суперпозицію трьох складових сигналів з різними хімічними зсувами. Відповідно розрізняють нерухомі, локальнорухомі та високорухомі (міжвузлові) аніони фтору. Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл аніонів фтору між позиціями, які вони займають в структурі синтезованих зразків. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає складова, що характеризує міжвузлові аніони. Це свідчить на користь того, що провідність синтезованих сполук забезпечують міжвузлові аніони фтору. Концентрація міжвузлових аніонів фтору залежить від складу та будови синтезованих сполук і зростає із збільшенням температури. Так, наприклад, якщо в зразку KPbLaF₆ гагаринітової структури концентрація високорухливих іонів фтору при 300 К оцінюється величиною 13%, то в зразку твердого розчину флюоритової структури Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1} вона сягає 40%, а при 600 К – 83%.

Найвища концентрація міжвузлових аніонів фтору в зразках твердих розчинів гетеровалентного заміщення, ізоструктурних β -PbSnF₄. Як за концентрацією міжвузлових аніонів фтору, так із за величиною електропровідності, визначеною з результатів імпедансної спектроскопії, досліджені фториди можна розташувати в наступній послідовності:

 $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} > Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} > K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} > KPbLnF_6.$

Результати імпедансної спектроскопії також свідчать на користь того, що електропровідність синтезованих фторидів забезпечують головним чином

міжвузлові аніони фтору. На імпедансних діаграмах всіх синтезованих та досліджених фторидів в координатах Найквіста реєструється тільки одне деформоване півколо, яке в області низьких частот переходить в прямолінійну залежність. Із підвищенням температури радіус деформованих півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область високих частот. Отримані значення ємності комплексної електропровідності зразків мають порядок величини (10⁻¹¹ Ф) значно менший, ніж порядок ємнісної складової, 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 електропровідність.

Поляризаційним методом Хебба-Вагнера встановлено, що числа переносу аніонів фтору в синтезованих фторидах не менші за 0,95±0,04, а електронна складова провідності на два порядки величини менша за йонну.

На залежностях електропровідності від температури кожного із синтезованих зразків фторидпровідних фаз флюоритової структури в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля в температурному інтервалі 435-475 К (для твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} і Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}) та 530-580 К (для розчинів $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$) реєструється перегин (так твердих званий фазовий перехід»), притаманний більшості «фарадеївський твердих електролітів з флюоритовою та антифлюоритовою структурою, обумовлений збільшенням рухливості аніонів фтору при збільшенні температури. Отримані результати співпадають з даними високотемпературної ЯМР ¹⁹F спектроскопії. Ширина спектральних смуг досягає граничних мінімальних значень (3,20-3,25 кГц) в цьому ж температурному інтервалі.

Встановлено, що при температурах, нижчих за 350 K, електропровідність твердих розчинів в системах $(1-x)KYF_4 - xPbF_2$ $(0,47 \le x \le 0,69)$, $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ ($0 \le x \le 0,17$) та $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ ($0 \le x \le 0,2$) 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 іонної провідності при цьому зменшується, що свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору.

Заміщення катіонів плюмбуму кількістю невеликою LnF₃ ($x \le 0,07$) 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 РЗЕ. При однаковому вмісті РЗЕ електропровідність твердих розчинів, за винятком тих, що містять трифторид гадолінію, зростає зі зменшенням радіуса Ln³⁺, а енергія активації обернено пропорційно зменшується. 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.

Аналіз залежностей електропровідності досліджених зразків від частоти в координатах lg σ – lg f та в системі приведених безрозмірних координат: lg σ_{f}/σ_{0} – lg f/f_{0} , де σ_{0} – власна об'ємна провідність полікристалічного зразку, f_{0} – частота, що характеризує перехід в частотнозалежну область, показав, що вони мають вигляд, типовий для переважної більшості твердих електролітів і задовільно апроксимуються модельними уявленнями про стрибковий механізм переносу заряду.

Встановлено, що в системі (1-x)КУF₄ – xPbF₂ $(0,47 \le x \le 0,69)$ ні вміст гетеровалентного замісника, ні температура практично не впливають на механізм переносу заряду. Частотні спектри електропровідності зразків різного складу при різних температурах в приведеній системі координат описуються однією й тією ж функціональною залежністю. У системах (1x)PbF₂ – xYF₃ – SnF₂ (0<x \leq 0,17) та (1-x)PbF₂ – xLnF₃ – SnF₂ $(0 \le x \le 0.2)$ збільшення температури обумовлює додаткових каналів появу електропровідності. Ha користь свідчать різні залежності цього електропровідності від частоти в приведені системі координат.

Практичне значення одержаних результатів дисертаційної роботи визначають інформація про природу носіїв заряду, залежність

електропровідності синтезованих складних фторидів: MPbLnF₆, $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$, $Pb_{1-x} Y_x SnF_{4+x}$; $Pb_{1-x} Ln_x SnF_{4+x}$ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) від складу, структурних особливостей та температури, а також виявлені умови синтезу та концентраційні інтервали існування твердих розчинів гетеровалентного заміщення, що необхідні для створення нових електродних та електролітних матеріалів для електрохімічних пристроїв різного призначення.

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

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 present results of research aimed at creating scientific principles of the synthesis of electrolyte materials for solid-state electrochemical devices for various purposes.

Complex fluorides with gagarinite structure, MPbLnF₆ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb), and fluorite structures, Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}, Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (structure β -PbSnF₄) and K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} (structure β -PbF₂), β Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd, have been synthesized for the first time; their electrical conductivity and their dependence on composition and structure peculiarities have been studied, the nature of charge carriers has been determined, their concentration has been estimated.

It has been shown that in the system MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = La, Nd, Sm, Y, Gd, Ho, Yb), complex fluorides with gagarinite structure, MPbLnF₆,

are formed with REE cations of large radius (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+}). Only heterovalent substitution solid solutions, whose conductivity is by about an order of magnitude higher than that of stoichiometric fluorides, are formed with REE cations of smaller radius (Y^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}). In this case, the fluoride ion conducting phases which contain Y^{3+} and Ho^{3+} cations have the highest conductivity and the lowest activation energy of conductivity. Among the fluorides with gagarinite structure, which contain a potassium cation in the second coordination sphere, the fluoride KPbLaF₆ has the highest conductivity. The conductivity of fluorides containing a rubidium cation in the second coordination sphere is higher than that of analogous compounds with potassium cation, it being practically independent of the nature of REE.

In the system $PbF_2 - LnF_3 - SnF_2$, $PbF_2 - YF_3 - SnF_2$ and $KYF_4 - PbF_2$, unlike the previous system, only heterovalent substitution solid solutions with fluorite structures are formed: $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ (0<x≤0,2), (1-x)PbF_2 $xYF_3 - SnF_2$ (0<x≤0,17) – tetragonal system (structure β -PbSnF₄) Ta (1-x)KYF₄ – $xPbF_2$ (0,47≤x≤0,69) – cubic system (structure β -PbF₂).

It has been found by high-temperature ¹⁹F NMR spectroscopy that the fluorine anions in the samples of all synthesized compounds with both fluorite and gagarinite structures are in three structurally non-equivalent positions, which differ in local environment and the nature of bonding to metal ions. The NMR spectra of all investigated fluorides at temperatures below 300 K are a superposition of three components of signals with different chemical shifts. Accordingly, there are immobile, locally mobile and highly mobile (interstitial) fluorine anions. As the temperature rises, a redistribution of fluorine anions between the positions occupied by them in the structure of synthesized samples takes place. The components characterizing interstitial anions becomes predominant in terms of integral intensity in the superposition. This speaks for the fact that the conductivity of synthesized compounds is provided by interstitial fluorine anions. The concentration of interstitial fluorine anions depends of the composition and structure of synthesized compounds and increases with temperature. For instance,

whereas the concentration of highly mobile ions in a KPbLaF₆ sample with gagarinite structure at 300 K is estimated to be 13%, it reaches 40% and 83% at 600 K in a sample of solid solutions with fluorite structure, $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$.

The concentration of interstitial fluorine anions has been estimated is the highest in samples of heterovalent substitution solid solutions isostructural with β -PbSnF₄. According both to the concentration of interstitial fluorine anions and to the conductivity value determined from the results of impedance spectroscopy, the investigated fluorides can be arranged in the following order:

 $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} > Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} > K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} > KPbLnF_6.$

The results of impedance spectroscopy also speak for the fact that the conductivity of the synthesized fluorides is provided mainly by interstitial fluorine anions. The impedance diagrams of all synthesized and investigated fluorides in the Nyquist coordinates exhibit only one deformed semicircle, which changes into a straight-line dependence in the low-frequency region. The radius of the deformed semicircles decreases with rising temperature, and they shift to the high-frequency region. The obtained values of the conductivity capacity of samples have an order of magnitude (10⁻¹¹ F) which is much smaller than that of the capacitive component that characterizes the surface conductivity of crystallites (10⁻⁹-10⁻⁷ F). This indicates that there is no contribution of the surface conductivity.

It has been found by the Hebb-Wagner polarization method that the transport numbers of fluorine anions in the synthesized fluorides are not under 0.95 ± 0.04 , and the electronic component of conductivity is by several orders of magnitude smaller than the ionic one.

The plots of electrical conductivity against temperature for each of the synthesized samples of fluoride ion conducting phases with fluorite structure in the temperature range 435-475 K (for the solid solutions $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ and $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$) and 530-580 K (for the solid solutions $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$) show a kink (the so-called "faradaic phase transition"); it is characteristic of most solid electrolytes with fluorite and antifluorite structure and is due to increase in fluorine

anion mobility with temperature. The obtained results agree with the high-temperature ¹⁹F NMR spectroscopy data. The width of the spectral bands reaches minimum limiting values (3.20-3.25 kHz) in the same temperature range.

It has been found that at temperatures below 350 K, the conductivity of solid solutions in the systems $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ ($0 \le x \le 0,2$), $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ ($0 \le x \le 0,17$) and $(1-x)KYF_4 - xPbF_2$ ($0,47 \le x \le 0,69$) is practically independent of the concentration of heterovalent substituent (REE fluoride), and that at temperatures above faradaic phase transition, it increases with substituent content. In this case, the activation energy of ionic conductivity decreases, which speaks for charge transfer by interstitial fluorine anions.

Substituting a small amount of LnF_3 ($x \le 0.07$) for lead cations reduces the conductivity of solid solutions by almost an the order of magnitude in comparison with β -PbSnF₄. The samples with high (10.0 – 15.0 mol. %) REE content have the highest conductivity. At the same REE content, the conductivity of solid solutions (except those containing gadolinium trifluoride) increases with decreasing Ln^{3+} radius, and the activation energy decreases in inverse proportion. The conductivity of Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} solid solutions and the limit percentage x in them of heterovalent substituent (cerium group REEs: La, Ce, Nd, Sm) are the higher, the higher the polarizing strength (the smaller the ionic radius) of REE cation.

An examination of plots of the electrical conductivity of the investigated samples against frequency in the $\lg \sigma - \lg f$ coordinates and in a system of reduced dimensionless coordinates: $\lg \sigma_{f}/\sigma_{0} - \lg f/f_{0}$, where σ_{0} is the intrinsic bulk conductivity of a polycrystalline sample, and f_{0} is a frequency characterizing transition to the frequency-dependent region, showed them to have an appearance typical of the overwhelming majority of solid electrolytes and to be satisfactorily approximated by the model concepts of hopping charge transfer mechanism.

It has been found that in the systems $(1-x)KYF_4 - xPbF_2$ $(0,47 \le x \le 0,69)$, either the heterovalent substituent content or temperature do not practically affect the charge transfer mechanism. The frequency spectra of the conductivity of samples of different composition at different temperatures in the reduced system of coordinates are described by the same functional relationship. In the system $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ (0<x≤0,17) and (1-x)PbF₂ - xLnF₃ - SnF₂ (0<x≤0,2), increasing the temperature causes the appearance of additional conduction channels. This is corroborated by different plots of conductivity against frequency in the reduced system of coordinates.

The practical importance of the results presented in the thesis is determined by information on the nature of charge carriers and the dependence of the electrical conductivity of the synthesized complex fluorides: MPbLnF₆, $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$, Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}; Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) on composition, structure peculiarities and temperature, as well as by the determined synthesis conditions and concentration ranges of the existence of heterovalent substitution solid solutions, which are required for the creation of novel electrode and electrolyte materials for electrochemical devices for various purposes.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пшеничний Р.М. Синтез та електропровідність складних фторидів КРbLnF₆ (Ln = 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*)PbF₂ – *x*YF₃ – SnF₂ / 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 < $x \le 0,17$) / 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 Conferense 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 KPbLnF₆ (Ln=P3E) // 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. Пшеничный 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. участвием) : В 2-х т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013, Т.І. – С.281-282.

11. Пшеничный Р.Н., *Погоренко Ю.В.*, Омельчук А.А., Трачевский В.В. Синтез и проводимость сложных фторидов состава MPbLnF₆ (M – K, Rb; Ln – La, Nd, Sm, Gd) // II Международная конференция «Прикладная физиконеорганическая химия». – Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. – С. 174-175. 12. Погоренко Ю.В., Пшеничний Р.М., Омельчук А.О. Провідність твердих розчинів флюоритової структури в системі КҮF₄ – PbF₂ // 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*)PbF₂ – *x*YF₃ – SnF₂ // 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 KYF₄ – 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-PbF₂-LnF₃ (M – K, Rb; Ln – P3E) // 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 лантаноїдів за даними ЯМР ¹⁹F // 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.

2N/1	CT
JIM	UI

AHOTAL	
ВСТУП	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
РОЗДІЛ 1	АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ
	ТВЕРДИХ ФТОРИДПРОВІДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ
	(Літературний огляд)
1.1.	Особливості йонного переносу у твердих фторидних
	електролітах
1.2.	Загальна характеристика твердих фторидпровідних
	електролітів
1.2.1.	Механізми йонного переносу у фторидпровідних
	електролітах
1.2.2.	Електропровідність твердих електролітів зі структурою
	флюориту
1.2.3.	Тверді фторидпровідні електроліти зі структурою
	тісоніту
1.2.4.	Тверді електроліти гагаринітової структури
1.3.	Загальна характеристика методів синтезу твердих
	фторидпровідних електролітів
1.4.	Використання твердих фторид-іонних електролітів
1.4.1.	Хімічні джерела струму
1.4.2.	Фторид-селективні електроди
1.4.3.	Сенсори
1.4.4.	Генератори фтору
1.5.	Висновки та обґрунтування мети та завдань
	дослідження
РОЗДІЛ 2	РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ
2.1.	Використані реактиви
2.2.	Синтез вихідних сполук (фторидпровідних фаз)

2.2.1.	Складні фториди MPbLnF ₆ ($M = K$, Rb; Ln = Y, La, Nd,				
	Sm, Gd, Ho, Yb)				
2.2.2.	Фторидпровідні фази в системі КҮҒ ₄ – РbҒ ₂				
2.2.3.	Тетрафлуоростанат (II) плюмбуму (II) PbSnF4 та тверді				
	розчини гетеровалентного заміщення Pb _{1-x} Ln _x SnF _{4+x}				
2.3.	Методи досліджень				
2.3.1.	Рентгенофазовий аналіз				
2.3.2.	Диференціально-термічний аналіз				
2.3.3.	Дослідження йонної рухливості методом ядерного магнітного резонансу на ядрах ¹⁹ F				
2.3.4.	Спектроскопія електрохімічного імпедансу				
2.3.5.	Вольтамперометричний метод Хебба-Вагнера				
РОЗДІЛ З	ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ				
	MPbLnF ₆ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb)				
	ГАГАРИНІТОВОЇ СТРУКТУРИ				
3.1.	Синтез складних фторидів MPbLnF ₆ (M = K, Rb; Ln = Y,				
	La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb)				
3.2.	Електропровідність синтезованих фторидних сполук				
3.3.	Рухливість аніонів фтору у фториді KPbLaF ₆				
	гагаринітової структури				
	Висновки до розділу 3				
РОЗДІЛ 4	ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ				
	СИСТЕМИ КҮF ₄ – PbF ₂				
4.1	Синтез фторидпровідних фаз квазібінарної системи				
	$KYF_4 - PbF_2$				
4.2	Електропровідність полікристалічних зразків твердих				
	розчинів гетеровалентного заміщення K _x Pb _{1-x} Y _x F _{2x+2}				
4.3.	Електронна складова провідності твердих розчинів				
	заміщення K _x Pb _{1-x} Y _x F _{2x+2}				

4.4.	Рухливість йонів фтору в полікристалічних зразках				
	твердих розчинів $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$				
	Висновки до розділу 4 10)2			
РОЗДІЛ 5	ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ				
	ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ 10)3			
5.1.	Синтез та електропровідні властивості β -PbSnF ₄ 10				
5.2.	Синтез твердих розчинів заміщення Pb _{1-x} Y _x SnF _{4+x} 1				
5.3.	Електропровідність твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ 16				
5.4.	Електронна провідність полікристалічних зразків твердих				
	розчинів Pb _{1-x} Y _x SnF _{4+x} 11	8			
5.5.	Природа носіїв заряду в полікристалічних зразках				
	твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$	9			
	Висновки до розділу 5 12	26			
РОЗДІЛ 6	ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ				
	ГЕТЕРО-ВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$				
	(Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)	27			
6.1.	Синтез твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln = La, Ce, Nd,				
	Sm, Gd) 12	27			
6.2.	Електропровідність твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln =				
	La, Ce, Nd, Sm, Gd) 12	29			
6.3.	Природа носіїв заряду у фторидпровідних фазах				
	$Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd).$ 13	38			
	Висновки до розділу 6 14	12			
ВИСНОВК	ТИ 14	13			
Список використаної літератури 140					
Додатки					

ВСТУП

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 літієвих, 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 літієвих 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-іонну 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 гратці, локального оточення та характеру зв'язку M-F.

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: MF–PbF₂–LnF₃, KYF₄–PbF₂, PbF₂–YF₃–SnF₂, PbF₂–LnF₃–SnF₂ (M = K, Rb; Ln = 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 підгратці 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 MF–PbF₂–LnF₃, xKYF₄–(1-x)PbF₂, (1-x)PbF₂–xYF₃–SnF₂ та (1-x)PbF₂–xLnF₃–SnF₂ (M = K, Rb; Ln = 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; ядерномагнітний резонанс (ЯМР ¹⁹F) – 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 підгратці 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 -PbSnF₄), де Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd та $K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$ (структура β -PbF₂), найвищу елекропровідність мають складні фториди, ізоструктурні β -PbSnF₄, 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 MPbLnF₆ (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 P3E;

– методом ЯМР ¹⁹F 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 -PbSnF₄;

 поляризаційним методом Хебба-Вагнера встановлено, що числа переносу йонів фтору усіх синтезованих фторидів як флюоритової, так і гагаринітової структур не менші за 0,95±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 елекропровідність 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 фторидпровідних фаз в системах: MPbLnF₆, синтезу $K_{r}Pb_{1-r}Y_{r}F_{2r+2}$ $Pb_{1-x}Y_{x}SnF_{4+x}$; $Pb_{1-x}Ln_{x}SnF_{4+x}$ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) та встановлено концентраційні інтервали існування твердих розчинів гетеровалентного заміщення. 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 твердих фторидпровідних електролітів, розроблена стану досліджень методика синтезу та синтезовано зразки для досліджень, виконано експерименти з дослідження електропровідності, визначення чисел переносу провідності, та оцінки внеску електронної проведена обробка експериментальних результатів та зроблені попередні висновки. Спектри ЯМР ¹⁹F реєстрували та обговорювали за участю к.х.н. В.В. Трачевського (Центр сканувальної зондової мікроскопії та резонансної спектроскопії України "SPM&RS-Центр", Національної академії наук 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 (Екатеринбург, 2013); II Международная электролитов» конференция физико-неорганическая химия» (Севастополь, «Прикладная 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.

Розділ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ДОСЛІДЖЕНЬ ТВЕРДИХ ФТОРИДПРОВІДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ (Літературний огляд)

1.1. Особливості йонного переносу у твердих фторидних електролітах

Сучасний розвиток науки та техніки вимагає створення нових матеріалів для приладів різного функціонального призначення, зокрема, хімічних джерел струму. Виконані останнім часом дослідження [1-10] показали, що суттєвого прогресу у вирішенні даної проблеми можна досягнути при використанні твердих фторидпровідних електролітів (ТФЕЛ).

У Періодичній системі Д.І. Менделєєва Фтор займає особливе положення. Він має найбільшу електронегативність, невисоку атомну масу та малі розміри [11]. Його Вандерваальсівський радіус приблизно на 18% більший, ніж у водню. Завдяки великій реакційній здатності фтор утворює міцні сполуки з багатьма металами, для яких характерні великі значення енергії Гіббса $\Delta G_{\text{утв.}}$, а, значить, і електрорушійної сили утворення $\Delta E_{\text{утв}} = -\Delta G_{\text{утв.}}/nF$. Приймаючи до уваги те, що деякі фториди металів уже при температурах, близьких до кімнатних, мають високу ($1\cdot10^{-2}-1\cdot10^{-3}$ См/см) уніполярну електропровідність, яку забезпечують аніони фтору, та незначну електронну складову $1\cdot10^{-6}$ $1\cdot10^{-8}$ См/см [12-13] (Табл. 1.1), вони привабливі для створення електродних та електролітних матеріалів хімічних джерел струму. За оцінками фахівців [4, 8] теоретична 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 сягати близько 5000 кВт-г/дм³.

Процеси, що спричинюють утворення струму в джерелах такого типу, можна представити наступним чином:

Ha ahodi: $M + nF^{-} \rightarrow MF_n + ne^{-}$ $M_IF_m + nF^{-} \rightarrow M_IF_{(m+n)} + ne^{-}$,

на катоді:
$$M_{II}F_z + ze^- \rightarrow M_{II} + zF^-$$

 $M_{II}F_z + ne^- \rightarrow M_{II}F_{z-n} + nF^-$

Таблиця 1.1 – Електропровідність деяких фторидпровідних сполук при 300 К[14]

Склад	Питома провідність, См/см		Енергія активації,
	іонна	електронна	eB
α -PbSnF ₄	0,3	1.10^{-8}	0,20
Pb _{0,94} K _{0,06} F _{1,94}	5,0·10 ⁻³	$2 \cdot 10^{-8}$	0,19
$La_{0,94}Ba_{0,06}F_{2,94}$	6,0·10 ⁻⁵	$2 \cdot 10^{-8}$	0,28
$Ce_{0,94}Sr_{0,06}F_{2,94}$	1,0.10-8	1.10-8	0,35
$La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95}$	1,0.10-4	1,0.10-6	-
$Ce_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$	5,0.10-4	1,0.10-6	-
PbF ₂	1,8.10-8	$7 \cdot 10^{-10}$	

Якщо забезпечити стійкий зворотний перенос заряду через межу розділу електрод/електроліт, то можна реалізувати не лише первинне, але й перезаряджуване джерело струму [1, 4].

Однією з необхідних умов створення хімічних джерел струму є розробка та пошук нових твердих електролітів та композитних електродних матеріалів, які забезпечують не лише швидкий зворотний перенос заряду між електродами, але й мають високу електрохімічну стійкість. При цьому електродні та електролітні матеріали не повинні руйнуватись при розрядізаряді внаслідок змін об'єму.

Аналіз відомих на сьогодні фторидпровідних сполук показує, що найкращі електропровідні характеристики властиві фторидам металів із структурами флюориту та тісоніту [15-16]. Як правило, флюоритові структури утворюють фториди другої групи Періодичної системи елементів, а тісонітові – трифториди рідкісноземельних елементів [17]. Непогані

властивості мають фториди, що кристалізуються в структурному типі гагариніту [18, 19], але у порівнянні з першими вони досліджені не так детально.

Характерною особливістю відомих на сьогодні фторидпровідних фаз флюоритової та тісонітової структури є те, що їх йонна провідність обумовлена, головним чином, низкою послідовних структурних дефектів аніонної підгратки кристалів [15, 16, 20-22]. Такі перетворення можуть бути досягнуті як шляхом підвищення температури (фізичний метод), так і шляхом ізоморфного введення гетеровалентних катіонів (хімічний метод) [15]. Порушення структури кристалу або стехіометрії при підвищенні температури є одним із найпростіших методів, придатних для широкої низки сполук, проте для неорганічних фторидів практичного використання він не отримав. Даний метод забезпечує створення концентрації дефектів на рівні $n \cdot 10^{-2} \div m \cdot 10^{-3}$ ат. %, які при зменшенні температури, як правило, зникають.

Визначальний вплив на виникнення дефектів кристалічної гратки фторидів має ізоморфне гетеровалентне заміщення. Різниця зарядів катіонів M_1^{n+} та M_2^{m+} при цьому компенсується додатковими аніонами фтору та/або аніонними вакансіями. Катіонна підгратка змінює лише якісний склад, всі її вузлові позиції заселені повністю і практично зберігають свої координати [15, 22].

Дефекти, утворені в кристалічній гратці фторидів фізичним та хімічним методами, мають суттєві відмінності в своїй поведінці. По-перше, концентрація дефектів, утворених шляхом ізоморфного гетеровалентного заміщення набагато вища, ніж при звичайному нагріванні; по-друге, їх концентрація не зазнає суттєвого зменшення при охолодженні через схильність зберігатись у метастабільному стані [15]. Саме завдяки цій особливості нестехіометричні фториди (фази, що утворюються при заміщенні гетеровалентному [23]) мають перспективи практичного використання при створенні нових функціональних матеріалів.

Узагальнена інформація про фазоутворення у системах MF_n-RF_m

приведена в [24]. Згідно з приведеними в цій роботі даними загальна кількість (~75%) твердих розчинів гетеровалентного заміщення $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$ домінує над розчинами ізовалентного заміщення, причому переважна більшість з них утворює структури флюоритового та тісонітового типів. Ця обставина створює сприятливі умови для пошуку нових сполук з високою уніполярною фторидною провідністю.

Характерною особливістю зазначених структур у порівнянні з іншими структурами є їх надзвичайно висока ізоморфна ємність по відношенню до замісників. Кристали гетеровалентних 3 високими концентраціями структурних дефектів (до декількох десятків ат.%) вже не можуть бути охарактеризовані В наближенні уявлень про точкові лефекти. Ϊx нестехіометричними запропоновано називати «сильно grossly nonschiometric» [25]. Такі фази відносять до категорії наноструктурованих [26], а методи керування їх властивостями – до принципів нанотехнологій [15].

Методами рентгеноструктурного аналізу [27], ЯМР F¹⁹ [28] та КР- [29] спектроскопії виявлена ще одна характерна особливість фторидів металів зі структурою тісоніту та флюориту. Аніони фтору в кристалічній гратці таких сполук займають три структурно-нееквівалентні позиції. Розрізняють позицію F(1) жорсткої гратки з нерухомими аніонами, що знаходяться на осях третього порядку, позицію F(2) з локально рухливими аніонами на тих же осях та міжвузлові аніони фтору F(3). Співвідношення між аніонами фтору в них, як правило, складає, 1:2:6 [30], але може змінюватись при збільшенні температури. За наявності вільних вакансій частина малорухливих аніонів фтору, що займають позиції F(2), може переходити в позицію F(3). Про це свідчать результати ЯМР-спектроскопії на ядрах F¹⁹ [28-30].

1.2. Загальна характеристика твердих фторидпровідних електролітів

1.2.1. Механізм йонного переносу у фторидпровідних електролітах

Електропровідність у твердих електролітах безпосередньо залежить від концентрації і рухливості носіїв заряду. Основну роль у перенесенні заряду відіграють точкові дефекти – вакансії та міжвузлові іони. Наявність точкових дефектів кристалічної гратки визначає фізико-хімічні властивості твердого тіла, такі як електропровідність, каталітична активність, реакційна здатність, оптичні і напівпровідникові властивості тощо.

У стехіометричних йонних кристалах, де відсутня розупорядкованість, існують чотири комбінації іонних точкових дефектів (позначення дефектів представлені в символах Крегера-Вінка [31]):

- катіонні вакансії $V_M^{z^2}$ і катіони $M_i^{z^+}$, впроваджені в міжвузля (дефекти по Френкелю). Утворення дефектів по Френкелю можливе в будьякій області кристалу, коли катіон, отримавши в результаті теплової флуктуації достатню енергію, переходить із нормального вузла в сусіднє міжвузля, а потім віддаляється від утвореної вакансії на велику відстань;

- аніонні вакансії V_X^{z+} і аніони X_i^{z-}, впроваджені в міжвузля (антифренкелівські дефекти). Ця комбінація відрізняється від попередньої лише зарядами дефектів;

- вакансії в катіонній та аніонній підгратках V_M^{z-} і $V_X^{z^+}$. У такому випадку йони, покинувши нормальні вузли, виходять на поверхню кристалу, добудовуючи таким чином кристалічну гратку. Саме тому утворення дефектів по Шотткі відбувається зазвичай на поверхні кристала з наступною міграцією в глибину кристала;

- міжвузлові катіони M_i^{z+} та аніони X_i^{z-} (антишоттківські дефекти). Йони переходять у міжвузля з поверхні, у результаті чого число вузлів гратки зменшується.

При розгляді причин утворення дефектів також виділяють декілька різновидів точкових дефектів.

Теплові дефекти. Обмін кристала теплом із зовнішнім середовищем призводить до утворення вакансій і міжвузлових йонів у результаті теплових флуктуацій. При 0 К теплових дефектів немає, максимальна концентрація їх спостерігається поблизу температури плавлення.

Дефекти нестехіометрії і дефекти, зумовлені присутністю домішкових атомів. Відхилення хімічного складу від стехіометричного призводить до утворення вакансій і міжвузлових йонів – дефектів нестехіометрії. Вміст точкових дефектів у кристалах може змінюватися при їх легуванні, тобто при введенні малих кількостей добавок. Зазвичай речовини, що використовують як домішки, утворюють з основною речовиною тверді розчини. Розрізняють домішкові дефекти, якими є власне домішкові йони в гратці, і дефекти, що виникають внаслідок заміщення основного йону гратки йоном домішки.

Особливою групою йонних електролітів є сполуки, що містять гетеровалентні домішки. Якщо в чистих сполуках дефекти мають термічну природу і обумовлені розупорядкованістю власної кристалічної гратки, то в домішкових сполуках існування точкових дефектів обумовлено необхідністю компенсації надлишкового заряду гетеровалентних домішок. При цьому концентрація дефектів визначається вмістом домішок і може контролюватися в доволі широких межах, що дає можливість певним чином передбачувати властивості домішкових твердих електролітів.

Відхилення від стехіометричного складу спостерігається у будь-яких типах багатоатомних твердих тіл, проте їх вплив на фізико-хімічні властивості найбільший у випадку фторидів, що кристалізуються у структурних типах флюориту і тісоніту.

Таким чином, відхилення від стехіометричного складу викликають радикальні зміни в характері електропровідності йонних кристалів, що, у свою чергу, тісно пов'язаний з іншими важливими фізико-хімічними характеристиками твердих тіл, такими як діелектричні, магнітні, дифузійні, термоелектричні і електрохімічні характеристики, корозійна стійкість, реакційна здатність тощо.

Механізм електропровідності. У загальному випадку електропровідність *о* описується формулою

$$\sigma = nq\mu \tag{1}$$

і визначається концентрацією *n*, зарядом *q* і рухливістю *µ* носіїв заряду [32]. При цьому рухливість залежить від енергетичного бар'єру *U*, що виникає в результаті електростатичної взаємодії рухомого йона з оточуючими йонами.

Параметри йонного переносу *n*, μ і σ залежать від температури. Тому для йонпровідних систем з одним носієм заряду рівняння записується наступним чином:

$$\sigma(T) = n(T)q\mu(T), \tag{2}$$

а відхилення *n* і μ зі зміною температури підлягають арреніусівській залежності:

$$n(T) = n_0 \exp(\pm E_f / kT)$$
(3)

$$\mu(T) = \mu_0 \exp(\pm E_m / kT) , \qquad (4)$$

де n_0 та μ_0 – передекспоненціальні множники, а E_f і E_m – енергія утворення і енергія переносу рухомих йонів. Плюс і мінус в експоненті вказують на збільшення або зменшення множників в лівій частині рівнянь із підвищенням температури.

Електропровідність твердих електролітів є термоактиваційним процесом і задовільно апроксимується прямолінійною залежністю за рівнянням Арреніуса-Френкеля:

$$\sigma T = A \exp(-\Delta E_a / kT), \qquad (5)$$

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

Проте, для багатьох фторидпровідних сполук з флюоритовою та антифлюоритовою структурою на кривих температурних залежностей електропровідності реєструється злам (так званий «фарадеївський фазовий перехід» [15]). Вважають [33, 34], що його поява обумовлена енергетично

активованими структурними змінами твердого електроліту, завдяки яким збільшується кількість додаткових каналів електропровідності, рухливих аніонів фтору між місцями локалізації та вільними вакансіями. При певній температурі T_{κ} практично всі мобільні йони набувають енергії, достатньої для подолання енергетичного бар'єра, що розділяє місця їх локалізації. При цьому, внаслідок теплових коливань катіонів металів з'являються додаткові канали електропровідності для йонів фтору ("gate model" [34]). При подальшому підвищенні температури концентрація носіїв заряду практично не змінюється, а збільшення загальної електропровідності обумовлено переважно структурними змінами твердого електроліту.

Із урахуванням того, що температура впливає як на концентрацію носіїв заряду, так і на структурні параметри твердих електролітів, рівняння Арреніуса-Френкеля можна представити таким чином:

$$\sigma_f T = A \exp(-\frac{\Delta E_a}{kT}) = A \exp(-\frac{\Delta E_{an} + \Delta E_{ad\kappa}}{kT}), \qquad (6)$$

де A – передекспоненціальний множник, ΔE_a – енергія активації електропровідності, ΔE_{an} – енергія активації утворення рухливих йонів фтору, $\Delta E_{a\partial\kappa}$ – енергія активації утворення додаткових каналів електропровідності [33, 35].

Моделі провідності. Виділяють ряд факторів, що впливають на транспортні властивості фторидів: кристалічна структура, ступінь розупорядкування, концентрація носіїв заряду, поляризованість йонів, йон-йонні взаємодії, амплітуди коливань або обертальний рух сусідніх йонів, кількість і доступність занятих позицій, розміри каналів електропровідності, наявність шляхів високої електропровідності тощо. Тому модель опису транспортних властивостей йонпровідних матеріалів має враховувати всі перераховані фактори для адекватного опису динаміки рухливих носіїв заряду і прогнозування поведінки розупорядкованої системи при різних варіаціях зовнішніх умов.

Електропровідність твердих кристалічних та полікристалічних

фторидів можна пояснити за допомогою низки моделей. Згідно *моделі стрибка та безперервної дифузії* йон займає певну позицію середній час t_R , потім він перескакує в іншу позицію, долаючи енергетичний бар'єр за час t_F , причому $t_F \ll t_R$ [36].

Феноменологічна модель пояснює повільні або переривчасті та різкі зміни електропровідності виходячи зі зміни числа носіїв заряду в результаті взаємодій між термічно активованими дефектами [37-39]. Проте, така модель не враховує рухливість йонів та наявність каналів електропровідності.

Решітково-газова модель враховує ефекти багаточисельних часткових зіткнень. Вважають, що велика кількість рухливих йонів знаходиться наче в розплаві-підгратці (враховується ближній порядок взаємодії) [40, 41]. Під час стрибків між позиціями йони можуть взаємодіяти між собою, змінюючи величину дифузії або активаційної енергії.

W. Dieterich було запропоновано *дискретну решітково-газову модель*, згідно якої рухливі йони добре локалізовані протягом великого проміжку часу [42]. Вони можуть рухатися тільки тоді, коли звільнено найближче сусіднє місце. Через парні взаємодії між рухливими йонами та вакантними позиціями ймовірність стрибка залежить від миттєвої конфігурації (геометричної на даний момент часу). Саме ці фактори та хімічний потенціал і визначають середню величину заповнення <n> мобільних іонів.

За стрибково-дифузійною моделлю рухливі йони осцилюють в потенційній ямі і безладно дифундують через кристал. Тому стрибок здійснюється миттєво [43].

Точну інформацію про йонну динаміку можна отримати за допомогою *стрибково-релаксаційної моделі*, дослідивши релаксаційні процеси з точки зору кореляційного часу руху йона *τ*, що пов'язаний з мікроскопічними процесами [44].

Модульний формалізм оснований на аналізі частотного відгуку йонпровідного матеріалу з різною структурою. Велику увагу приділено моделюванню та поясненню «універсального динамічного відгуку» (universal *dielectric response*) – високочастотній частині реальної складової електропровідності [45-49]. Моделювання універсального динамічного відгуку дозволяє визначити параметри, що характеризують рух йонів (стрибкові частоти рухливих йонів, час знаходження йона в потенційній ямі, тощо) та порівняти отримані дані з результатами розрахунків ряду мікроскопічних (стохастичних) моделей [50, 51]. Таке порівняння дозволяє найбільш точно визначити концентрацію рухомих носіїв заряду у твердому тілі [52].

При дослідженні твердих електролітів джерелом інформації може слугувати комп'ютерне моделювання у поєднанні з даними експериментальних досліджень. Тому врахування моделей та механізму йонного переносу є важливою складовою при вивченні йонпровідних сполук.

1.2.2. Електропровідність твердих електролітів зі структурою флюориту

Кубічну кристалічну структуру флюориту (просторова група Fm3m) можна охарактеризувати як гранецентровану кубічну (ГЦК) гратку, в якій всі проміжки заповнені фторид-іонами. У структурному типі флюориту кристалізуються фториди MF₂ (M = Ca, Ba, Sr, Pb). Відомо, що для таких сполук характерний так званий дифузний фазовий перехід, який супроводжується значним збільшенням електропровідності та теплоємності, що пов'язано із розупорядкуванням аніонної підгратки [53].

Як правило, індивідуальні фториди MF₂ (M = Ba, Sr, Ca, Pb, Cd) мають відносно невисоку електропровідність ($10^{-5}-10^{-6}$ См/см) [53], тому більш привабливими для дослідження та пошуку нових твердих фторидпровідних електролітів є нестехіометричні сполуки на їх основі. Флюоритовим матрицям фторидів лужноземельних металів властиве заміщення іонів M²⁺ практично будь-якими гетеровалентними катіонами елементів I, III та IV груп Періодичної системи, що дозволяє суттєво впливати на електропровідність синтезованих сполук. Області існування твердих розчинів зі структурою флюориту та катіонний склад приведено на рис. 1.1-1.2 [54].



Рисунок 1.1 – Блок-діаграми систем MF_2 - RF_3 (M=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, R^{2+} ; R = P3E) (Область існування флюоритових сполук позначено чорним кольором, а заштрихована область відповідає тісонітовій структурі).

Тверді розчини гетеровалентного заміщення на основі MF₂ – однофазні сполуки, але мають змінний склад при незмінній кристалічній структурі. При цьому утворюються структурні дефекти, а при великій концентрації дефектів – кластери, однак інша, повністю впорядкована фаза, не утворюється.

Найбільші відхилення в стехіометрії спостерігаються у випадку утворення сполук М_{1-x}R_xF_{2+x}, де R – рідкісноземельний елемент [16].

У роботах [55, 56] зроблено припущення про утворення двох «фаз» у нестехіометричних флюоритоподібних твердих розчинах, а саме: матриці MF₂ та «дефектної фази». Це припущення до певної міри підтверджується результатами ЯМР спектроскопії [57]. Зі збільшенням вмісту розчинених рідкісноземельних іонів (\mathbb{R}^{3+}) у твердому розчині зростає число дефектних областей і при деякій концентрації x_p настає їх просторове перекриття. Якщо електропровідність домену σ_d вища за електропровідність матриці σ_m , то при $x = x_p$ спостерігається її помітна зміна [58].



Рисунок 1.2 – Блок-діаграми систем MF₂-RF₃ (M=Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb; R=Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In, Sb, Tl, Bi, U).

Із низки досліджених фторидпровідних фаз зі структурою флюориту: CaF₂-RF₃ (R=La-Nd, Gd-Lu, Y, Sc); SrF₂-RF₃ (R= La-Nd, Gd-Er, Lu, Y, Sc); BaF₂-RF₃ (R= La-Sm, Gd-Ho, Tm, Lu, Sc) [59, 60] найвищу електропровідність (~10⁻⁴-10⁻⁵ См/см при 473 К) мають тверді розчини складу Ca_{1-x}Gd_xF_{2+x}, Sr_{1-x}La_xF_{2+x} та Ba_{1-x}La_xF_{2+x} [61]. У твердих розчинах Ca_{1-x}Y_xF_{2+x} флюоритова структура зберігається при концентрації YF₃ 0<x<0,38 [62]. При цьому електропровідність твердих розчинів зростає зі збільшенням вмісту YF₃ і становить ~ 10^{-4} – 10^{-5} Cм/см при 473 К при x>0,3.

Особливе місце серед твердих електролітів зі структурою флюориту займає дифторид плюмбуму, який існує В ДВОХ модифікаціях: К) α-модифікації низькотемпературній (до 720 ромбічної сингонії (структурний тип котуніту, пр. гр. Рпта) та високотемпературній β-модифікації кубічної сингонії (структурний тип флюориту, пр. гр. Fm3m). Наявність в йоні Pb²⁺ неподіленої електронної пари обумовлює деформацію його електронної оболонки та високу поляризованість катіону [63, 64], що в свою чергу спричинює високу (1,05·10⁻⁵ См/см при 373 К [54]) фторид-іонну провідність.

При температурах вищих за 473 К електропровідність PbF₂ обумовлена виключно йонами фтору розупорядкованої аніонної підгратки, тому цю сполуку відносять до класу твердих електролітів зі структурною розупорядкованістю [65].

Згідно даних [16, 66] легування β -PbF₂ фторидами лужних, лужноземельних металів, торію, урану (IV) та інших елементів обумовлює утворення твердих розчинів зі структурою флюориту, що характеризуються високою йонною провідністю ($\sigma = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ См/см) вже при кімнатній температурі.

При заміщенні катіонів плюмбуму йонами лужних металів М⁺ утворюються вакансії аніонів фтору

$$MF (PbF_2) \rightarrow M^1_{Pb} + V_F + F_F^x,$$

де F_F^x і $V_F^{'}$ – концентрація теплових аніонних дефектів (позначення дефектів приведені в символах Крегера-Вінка [31]). Фторид-іонна провідність таких сполук має вакансійний механізм ($E_{\sigma} = 0.22 \pm 0.04$ еВ) і залежить від природи замісника. Так, наприклад, якщо тверді розчини β -Pb_{0,95}K_{0,05}F_{1,95} мають електропровідність $\sigma = 3,6\cdot10^{-3}$ См/см при 300 К [64, 67, 68], то тверді
розчини, утворені при заміщенні катіонами Li⁺, мають набагато нижчу електропровідність (порядку 2,3·10⁻³ См/см при 473 К) [68].

Залежність електропровідності від температури для монокристалів твердих розчинів $Pb_{1-x}M_xF_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) подібна залежності $\sigma(T)$ чистого монокристалу β -PbF₂, оскільки при ізовалентному заміщеннні аніонні дефекти не утворюються:

$$MF_2 (PbF_2) \rightarrow M^x_{Pb} + 2F^x_F.$$

Показано [69], що чим менша різниця між радіусами йонів Pb^{2+} і M^{2+} , тим нижча енергія активації йонної рухливості в β -PbF₂, легованому лужноземельними катіонами.

У ряду багатокомпонентних неорганічних фторидів на основі SnF2 тетрафторстанат (II)особливу привертає плюмбуму, увагу шо кристалізується в бінарній системі PbF₂-SnF₂, значення електропровідності якого вже при кімнатній температурі становить 3. 10-3 См/см. Елементарну комірку PbSnF₄ можна розглядати як тетрагональне спотворення флюоритової комірки [70]. PbSnF₄ являє собою гетероструктуру, що утворюється при розміщенні тетрамерів Sn₄F₈ у флюоритовій підгратці β -PbF₂. Шарова PbSnF₄ передбачає анізотропію структура електропровідності. Встановлено, що в структурі тетрафлоростанату (II) плюмбуму аніони фтору займають три структурно нееквівалентні позиції (рис. 1.3), при цьому електропровідність забезпечують міжвузлові іони F3 [27].



Рисунок 1.3 – Кристалічна структура β -PbSnF₄

При заміні частини йонів Pb^{2+} в β -PbF₂ катіонами тривалентних металів утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $(1-x)PbF_2 \cdot xMF_3$, які в цілому зберігають структуру вихідної сполуки (флюоритову), при цьому збільшується концентрація міжвузлових йонів (F_i⁻) у гратці дифториду плюмбуму.

У роботах [71-74] показано вплив вмісту тривалентного катіону (Bi³⁺, Y³⁺ і La³⁺) в β -PbF₂ на йонну провідність твердих розчинів, які при цьому утворюються. Допування йонами Y³⁺ і La³⁺ призводить до покращення електропровідності твердих розчинів у порівнянні з індивідуальним β -PbF₂, в той час як введення йонів Bi³⁺ в катіонну підгратки флюоритової матриці погіршує транспортні характеристики.

У результаті легування рідкісноземельними катіонами R^{3+} (R = Sc, Y, La, Gd, Yb) у матриці β -PbF₂ утворюються домішкові міжвузлові аніони фтору:

$$RF_3 (PbF_2) \rightarrow R'_{Pb} + F'_i + 2F'_F,$$

тому фторид-іонний перенос твердих розчинів $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ відбувається за міжвузловим механізмом [75]. Йонний перенос в сполуках $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ обумовлений міграцією міжвузлових йонів фтору, що виникають у флюоритовій гратці за рахунок заміщення йонів Pb^{2+} рідкісноземельними йонами R^{3+} [66].

У порівнянні з твердими розчинами $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ізоструктурні їм тверді розчини $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ мають більш низькі температури плавлення (~1273 К) і більш високу електропровідність при кімнатній температурі [61]. Показано [21], що йонна провідність твердих розчинів зменшується при збільшенні різниці між середніми йонними радіусами рідкісноземельних і лужноземельних катіонів.

При гетеровалентному заміщенні йонів Pb²⁺ на M³⁺ електропровідність отриманих твердих розчинів, як правило, суттєво підвищується, проте характер її зміни в залежності від вмісту замісника різний. За характером впливу замісників на електропровідність таких твердих розчинів їх можна

згрупувати наступним чином [76]:

$$\beta$$
-PbF₂-MF₃ (M = La, Ce, Sb, Pr) – I,
 β -PbF₂-MF₃ (M = Al, Ga, Sc, In) – II,
 β -PbF₂-MF₃ (M = Lu, Y, Dy, Tb, Gd) – III

Електропровідність твердих розчинів $Pb_{1-x}M_x^{III}F_{2+x}$ I групи зростає при вмісті замісника в інтервалі 0 < x < 0,25. При подальшому збільшенні концентрації замісника вона зменшується. У даній групі твердих розчинів навіть при низьких концентраціях іонів M^{3+} утворюються кластери [77].

При заміщенні йонів Pb²⁺ у матриці β -PbF₂ іонами Sc³⁺, Al³⁺, In³⁺ і Ga³⁺ (група II) відбувається різке зменшення параметру гратки *a*, що не характерно для сполук групи I. Значення електропровідності таких твердих розчинів вже при кімнатній температурі становить $\sigma = 2 \cdot 10^{-4}$ См/см. При збільшенні вмісту трифториду в β -PbF₂ збільшується концентрація вільних носіїв заряду і зменшується ентальпія рухливості, що призводить до значного зростання електропровідності.

Для сполук групи III характерне утворення дипольних комплексів, а при великій концентрації RF_3 (x>0,3) — кластерів сумісно з комплексами $[M^{3+}-F_i^-]$. Внаслідок цього такі тверді розчини характеризуються найменшими значеннями електропровідності серед твердих розчинів складу $Pb_{1-x}M_x^{III}F_{2+x}$.

У [14] показаний взаємозв'язок між структурними особливостями і електрофізичними властивостями фторидних систем на основі PbF₂. Проведено порівняння фізико-хімічних властивостей кристалів зі структурою флюориту в системах PbF₂–RF₃, PbF₂–AF, PbF₂–MF₂ (M = Mg, Cd, Ba; R = La-Lu, Sc, Y; A = Li, Na, K, Rb). У твердих розчинах PbF₂–MF₂ розміри лужноземельного елементу суттєво впливають на їх транспортні властивості. Так, наприклад, через велику різницю у йонних радіусах Mg²⁺ та Pb²⁺ (0,072 та 0,119 нм відповідно) йон магнію проявляє акцепторну дію на вільні фторидні вакансії і при низьких концентраціях знижує електропровідність. При високих концентраціях переважає міжвузловий механізм

електропровідності, внаслідок чого спостерігаються зростання останньої. При допуванні йоном Ba^{2+} , який має значно більші розміри (0,135 нм), кристалічна гратка розширюється, енергія активації електропровідності зменшується, а йонна провідність зростає при підвищенні концентрації BaF_2 до 12 мол. %. Із подальшим ростом концентрації BaF_2 електропровідність зменшується і наближається до провідності чистих кристалів BaF_2 .

Автори робіт [78-80], що досліджували електропровідність твердих розчинів $(1-x)PbF_2 \cdot xMF_n$ (де M – Li, Na, K, Rb, Cs, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba) методами ЯМР (¹⁹F, ²⁰⁷Pb) та імпедансної спектроскопії, встановили, що вона складає ~ 10^{-2} - 10^{-4} См/см вище 400 К для сполук у системах (1-*x*)PbF₂ · *x*ZrF₄ при $x \le 0.4$, $(1-x)PbF_2 \cdot xMF_2$ (M – Mg, Ca, Sr, Ba) при $0.05 \le x \le 0.1$ i 0,93PbF₂ · 0,07MF (M - Li, Na, K, Rb, Cs), що значно вище у порівнянні з індивідуальним дифторидом плюмбуму. Температурні залежності аніонної провідності зразків монокристалів твердих розчинів $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ (x = 0,01 та 0,1) і $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ (x = 0,33) характеризуються розмитими переходами до стану провідністю (10⁻¹-1 См/см **i**3 суперіонною при 873 K) [81-84]. Електропровідність монокристалічних зразків твердих розчинів флюоритової структури, як правило, вища за електропровідність полікристалічних. Так, максимальна електропровідність полікристалічного наприклад, зразку твердого розчину (1-*x*)PbF₂ –*x*CdF₂ при $x = 33\pm 1$ мол. % та температурі 300 К складає $8 \cdot 10^{-5}$ См/см, а монокристалічного – $2 \cdot 10^{-4}$ См/см [84].

Досліджено електропровідність та електрофізичні властивості твердих розчинів в системі $PbF_2 - MF - BiF_3$ (M = K, Cs) з флюоритовою структурою [86-86]. Встановлено, що домінуючою формою рухливості йонів при температурі вище 390 К є дифузія йонів фтору.

Окрім описаних вище твердих розчинів, що утворюються в системах $MF_2 - AF_n$ (M=Ca, Pb, Sr, Ba; A=Me⁺, Me²⁺, Me³⁺) встановлено існування твердих розчинів зі структурою флюориту складу $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ (R = Dy, Ho, Tm, Y, комбінації Y_{0.9}Nd_{0.1}, Y_{0.5}Yb_{0.5}, Lu_{0.998}Ho_{0.02}, Lu_{0.9}Ho_{0.1}, Lu_{0.9}Nd_{0.1}) [87]. Встановлено, що в температурому інтервалі 723-773 К відбувається

механізму йонного переносу. До 723 К електропровідність зміна забезпечується міграцією міжвузлових йонів фтору та залежить головним чином дефектної структури твердих розчинів. При *T*>750 К від електропровідність обумовлена міграцією міжвузлових йонів фтору із структурних кластерів. Відмічено, що при температурах, менших за 500 К електропровідність зразків твердих розчинів тим більша, чим менший йонний радіус R^{3+} і знаходиться в межах від 10^{-6} до 10^{-4} См/см. У високотемпературній області T>700 К електропровідність сягає значень, більших за 1 См/см. Електропровідність зразку твердого розчину Na_{0.4}Ho_{0.6}F_{2.2} зі збільшенням температури зменшується, що пов'язано з її розпадом та виділенням фази NaHoF₄ (структура гагариніту).

1.2.3. Тверді фторидпровідні електроліти зі структурою тісоніту

Висока електропровідність тісонітових фаз у поєднанні з надійними експлуатаційними характеристиками (хімічна, термічна та механічна стійкість, конгруентний характер плавлення) дозволяють вважати їх придатними для розробки нових твердих електролітів, що працюють в середньому інтервалі температур. Такі сполуки характеризуються максимальним ступенем порушення стехіометрії, за рахунок чого можна змінювати їх фізико-хімічні властивості у межах одного структурного типу.

Для кристалів RF₃ з катіонами великого розміру (La–Nd) характерна структура тісоніту (пр. гр. P3c1, Z = 6). Фториди з катіонами меншого розміру (Sm–Lu, Y) при кімнатній температурі утворюють кристали ромбічної сингонії (пр. гр. *Pnma*, Z = 4). Для TbF₃, DyF₃ і HoF₃ цей структурний тип стабільний аж до температури плавлення, а решта фторидів RF₃ (R = Sm–Gd) переходять в тісонітову або тригональну структуру α -YF₃ (R = Er–Lu, Y) при високих температурах. Перспективу практичного використання мають фториди P3E тісонітової структури (тип LaF₃).

Йони La^{3+} та F^- у тісонітовій матриці LaF_3 розташовані в двох площинах, перпендикулярних осі *c*, і утворюють жорстку підгратку.

Розташування фторидних іонів слід розглядати як суперпозицію їх положення в трьох різних підгратках (F1, F2 та F3). Співвідношення між ними в елементарній комірці (рис. 1.4) складає 12: 4: 2 [88].



Рисунок 1.4 – Схематичне зображення елементарної комірки LaF₃ (відстань між атомами та параметри кристалічної гратки подані в Å; пунктиром позначено напрямок руху аніонів фтору в межах аніонної підсистеми F_1).

Електропровідність індивідуальних трифторидів рідкісноземельних елементів зі структурою тісоніту зменшується в такій послідовності CeF₃ > PrF₃ > NdF₃ > LaF₃.

Фториди РЗЕ тісонітової структури здатні утворювати тверді розчини гетеровалентного заміщення з великим вмістом замісника (до 20 мол. %) [89]. Іонна провідність утворених фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ залежить від їхнього якісного (R, M) та кількісного (y) складу. Електропровідність сполук такого типу загалом забезпечують аніони фтору та вакансії, утворені внаслідок антифренкелівського розупорядкування [15, 16]. Широкі області існування (до y = 0,2) твердих розчинів гетеровалентного заміщення та висока концентрація дефектів, що компенсує рухомі заряди, забезпечують їх високу йонну провідність вже при кімнатній температурі [89].

Температурні та концентраційні залежності електропровідності нестехіометричних фаз тісонітової структури $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (R=La–Lu, M = Ca, Sr, Ba) можна пояснити за допомогою вакансійного механізму переносу аніонів фтору [90]. Підвищення температури призводить до збільшення

концентрації власних вакансій в монокристалічних зразках RF₃, які утворюються за механізмом Шотткі:

$$La_{La}^{x} + 3F_{F}^{x} \rightarrow V'''_{La} + 3V_{F}^{\bullet}.$$

При дослідженні твердих розчинів тісонітової структури на основі трифторидів La, Ce, Nd, Pr, допованих фторидами лужноземельних металів, при концентрації ~5 \pm 2 мол.% MF₂ на ізотермах електропровідність-склад реєструються максимуми, які вище 473 К згладжуються та зміщуються в область великих концентрації.

Електропровідність аніондефіцитних твердих розчинів $Ln_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb) вища за електропровідність індивідуальних трифторидів [90]. Аналогічні результати були отримані для твердих розчинів $Bi_{1-y}M_yF_{3-y}$ (M=Ba, Pb) [91] та $Bi_{1-y}K_yF_{3-y}$ [92], що мають структуру тісоніту.

У твердих розчинах La_{1-x}Sr_xF_{3-x} найвищу електропровідність (2,4·10⁻² См/см при 500 К) мають зразки, що містять 5 мол. % SrF₂ ($E_a = 0,35$ eB). При більш високому вмісті фториду стронцію ($x \ge 6$ мол. %) електропровідність практично не змінюється, а енергія активації зростає [93]. Аналогічну залежність електропровідності від складу мають зразки твердих розчинів La₁. _xBa_xF_{3-x}. У цьому випадку найбільшу електропровідність (1,6·10⁻² См/см) мають зразки, що містять не менше 7 мол.% фториду барію [94].

Тверді розчини La_{1-x}Nd_xF₃ та La_{1-x}Pr_xF₃ при $0,1 \le x \le 0,9$ досліджені методом імпедансної спектроскопії. Встановлено, що при $0,1 \le x \le 0,5$ електропровідність синтезованих зразків твердих розчинів майже постійна, але потім починає збільшуватись і досягає максимуму при x = 0,63 [95].

Електропровідність монокристалічних зразків нестехіометричних фаз $La_{0.95}(Ba_{1-x}Sr_x)_{0.05}F_{2.95}$ майже на порядок величини більша, ніж у твердого електроліту $La_{0.992}Eu_{0.008}F_{2.992}$ тісонітової структури, що отримав комерційне використання для виготовлення фторид-селективних мембран [96].

Електропровідність твердих електролітів Nd_{1-x}Ca_xF_{3-x} (x=0.01, 0.05, 0.10) при незначному гетеровалентному заміщенні (до 5 мол.%) катіонів неодиму катіонами кальцію у порівнянні з вихідними фторидами зростає, а при

подальшому збільшенні вмісту CaF₂ зменшується [97]. Обмін йонами фтору між нееквівалентними підсистемами зі збільшенням ступеню заміщення зростає, що призводить до зменшення динамічної неоднорідності в аніонній підгратці тісоніту.

У твердих розчинах $Pr_{1-x}Sr_xF_3$ найвищу електропровідність має зразок, що містить 15 мол.% SrF_2 ($\sigma=2\cdot10^{-2}$ См/см при 500 К). Енергія активації йонної провідності при температурах менших за 460 К становить 0,31 eB, а при більш високих – 0,55 eB [98].

Серед твердих розчинів $R_{1-x}M_xF_{3-x}$ (R=Ln, M=Ca, Ba) зі структурою тісоніту найвищу провідність за йонами фтору мають зразки твердих розчинів Nd_{1-x}Ca_xF_{3-x}, що містять 5 мол.% CaF₂. Електропровідність твердого розчину такого складу близька до провідності твердих розчинів R_{1-x}Sr_xF_{3-x} (R = La, Ce, Pr, Nd) та $R_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ (R=La, Ce при x=0,03-0,07) [99]. Електропровідність зразків твердих розчинів R_{1-x}Ca_xF_{3-x} зі зменшенням радіусу катіону рідкісноземельного елементу R³⁺ від La³⁺ до Ho³⁺ при збільшенні концентрації CaF₂ зменшується внаслідок посилення йон-йонних взаємодій. Отримані результати підтверджені результатами досліджень транспортних властивостей твердих розчинів R_{1-x}Sr_xF_{3-x} (R = La-Yb, Y) [100] та $R_{1-x}Ca_xF_{3-x}$ (R = Ho, Er, Tm) [101]. У групі досліджених твердих розчинів тісонітової структури значення фторид-іонної провідності для монокристалів R_{0.95}M_{0.05}F_{2.95} (R=La, Pr, Nd; M=Ca, Ba) та Sm_{0.94}Ca_{0.06}F_{2.94} при 293 К має величини в інтервалі 2·10⁻⁵÷1·10⁻⁴ См/см. порядок шо **ДОЗВОЛЯ**Є рекомендувати їх для використовання в газоаналізаторах на F₂ і HF, для виготовлення фторидселективних мембран електрохімічного генератору фтору, тощо [100].

Ізовалентне заміщення йонів La³⁺ у тісонітовій матриці LaF₃ йонами Nd³⁺ не призводить до утворення нових вакансій фтору, проте, внаслідок різниці іонних радіусів La³⁺ та Nd³⁺, змінює параметри кристалічної гратки. Встановлено, що твердий розчин La_{0.37}Nd_{0.63}F₃ має найнижчу ентальпію активації йонної провідності ($\Delta H = 0,36$ еВ при T < 473 К та $\Delta H = 0,23$ еВ при

T > 523 К), а, отже, і найнижчий потенціальний бар'єр для міграції фторидіонів [102]. Оптимальна концентрація NdF₃ для покращення електропровідності матриці LaF₃ становить 63 мол. % [102].

Порушення стехіометрії за рахунок гетеровалентного заміщення катіонів R^{3+} на M^{2+} впливає на характеристики фторидних фаз, особливо на фторид-іонну провідність кристалів $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, порядок величини якої при 293 К знаходиться в межах $10^{-4} \div 10^{-3}$ См/см [90]. Дана обставина дозволяє вважати нестехіометричні фториди РЗЕ перспективними сполуками для розробки нових твердих фторидпровідних електролітів.

Висока рухливість аніонів фтору у твердих розчинах зі структурою тісоніту, як і у фторидах флюоритової структури, визначається позиційним розупорядкуванням аніонної підгратки. Збільшення температури сприяє утворенню так званих теплових дефектів, які сприяють збільшенню рухливості аніонів фтору [16].

1.2.4. Тверді електроліти гагаринітової структури

Перспективними сполуками для використання в якості твердих фторидпровідних електролітів є складні фториди РЗЕ, що кристалізуються в структурному типі гагарініту [18, 19]. Природний мінерал гагариніт [103] загальної формули NaCaYF₆ кристалізується в гексагональній сингонії (пр. гр. $P\bar{6}m^2$) і є різновидом структурного типу UCl₃ [104].

У даному структурному типі кристалізується низькотемпературна модифікація фториду β-NaYF₄[105], а також NaNdF₄[106].

На прикладі NaNdF₄ показано, що в структурі зазначеного фториду можна виділити три позиції катіонів та дві позиції іонів фтору F(1) та F(2) [18]. Останні характеризуються тепловими коливаннями еліпсоїдної форми з різнонаправленими осями, причому, згідно [18], амплітуда коливань аніонів фтору в позиції F(1) більша, ніж для F(2). Одна із позицій катіона Na⁺ зайнята тільки наполовину і має співрозмірний з F(1) еліпсоїд теплових коливань. Таким чином, дані про структуру NaNdF₄ [18], що представляє досить широкий клас сполук зі структурою гагариніту (NaRF₄, де R – лантаноїди, ітрій, вісмут), дають підстави вважати, що аніони фтору в них повинні мати високу рухливість. Підтвердженням цього є результати ЯМР-спектроскопії сполук NaBiF₄ та NaYF₄ [107, 108].

Із водних розчинів були отримані тверді розчини гагаринітової структури NaGd_{1-x}La_xF₄ (x≤0.0625) та NaGd_{1-x}Lu_xF₄ (x≤0.25) [109], NaYF₄:Ce³⁺ [110], NaYF₄:Ce³⁺/Tb³⁺ and NaGdF₄ [111], NaY_{1-x}Yb_xF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Er³⁺ або Tm³⁺) [112-116], KLaF₄ [117]. Детально методики синтезу, ідентифікація та фізичні властивості зазначених сполук приведені в [118, 119].

За кімнатної температури було перевірено стійкість сполуки Na_{1.5}Y_{1.5}F₆, що кристалізується в стуктурному типі гагариніту (гексагональна сингонія, пр. гр. *P*6*m*²), при високому тиску (1≤*p*≤20 ГПа) [120].

Встановлено існування гагаринітових фаз у потрійних системах [19]. У системі KF–PbF₂–LnF₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Eu) при мольному співвідношенні 1:1:1 утворюються сполуки гексагональної сингонії. Встановлено, що йони фтору знаходяться у двох структурно нееквівалентних позиціях (F1 та F2), що відрізняються локальним оточенням та рухливістю [19].

Структурний тип гагариніту характерний також і для твердих розчинів на основі CeF₃ у системах M'F–MF₂–CeF₃ (M' = K, Na; M = Ca, Ba) та 3KF– MF₂–CeF₃ (M = Sr, Ca) [121].

Враховуючи вище зазначене, можна підсумувати, що складні фториди на основі LnF₃ (Ln = P3E), що кристалізуються в структурному типі гагариніту, є перспективними матеріалами для використання у пристроях різного функціонального призначення. Проте, досить мало уваги приділено саме електропровідним властивостям таких сполук та встановленню закономірностей між складом та їх будовою.

1.3. Загальна характеристика методів синтезу твердих фторидпровідних електролітів

Тверді фторидпровідні електроліти можна отримати у вигляді порошків, кераміки, полікристалів, плівок різної товщини і монокристалів різних розмірів. При цьому застосовують різні методи, які умовно можна поділити на три групи: фізичні, хімічні та механічні [65]. До першої групи відносять методи осадження із парової фази (CVD), йонне розпилення, йонне нашарування, синтез під високим тиском або дією ударних хвиль, лазерне нашарування. Хімічними методами синтезу € термічний розклад попередника, твердофазний синтез, осадження з розчинів, золь-гель технологія тощо. До останньої групи відносять механічне подрібнення, просочення тонких шарів інертного матеріалу, прокатка та механічне утоншення кристалів тощо [122, 123].

Синтез під високим тиском викликає інтерес, оскільки багато речовин, одержаних у цих умовах, стійкі при атмосферному тиску і температурах, які значно перевищують кімнатну [124, 125]. У загальному випадку при синтезі в капсулу вносять зразок речовини, доводять до відповідного тиску (до декількох десятків – сотень кілобар) і потім підвищують температуру. Після витримування при заданій температурі (зазвичай декілька хвилин) зразок піддають загартовуванню шляхом зниження температури зі швидкістю близько 400 град/с. Після цього знижують тиск, який грає двояку роль у цьому методі синтезу: по-перше, сприяє протіканню твердофазної реакції, забезпечуючи тісний контакт між частинками реагуючих твердофазних компонентів, і, по-друге, перешкоджає розкладанню нестабільних фаз або сублімації летких сполук.

Синтез під дією ударного стиснення або ударних хвиль є доречним при використанні вибухових речовин, так як у цьому випадку можна досягти тисків на 1-2 порядки величини вище тих значень, які можуть бути реалізовані в звичайних статичних установках високого тиску. Тривалість дії ударних хвиль вимірюється кількома мікросекундами. Величини підвищення тиску і температури залежать від геометрії об'єкту досліду, щільності речовини і швидкості поширення в ній ударної хвилі.

Для отримання нанокристалічних фторидів металів найчастіше застосовують методи синтезу, засновані на *співосадженні* малорозчинних фторидів із водних розчинів солей металів дією на них фторуючих агентів, переважно фторидної кислоти або амоній фториду. Таким методом можна отримати як одиничні фториди (LnF₃, MLnF₄, де M = K, Na; Ln = La-Yb, Y), так і тверді розчини в системах MF₂–YF₃ (M = Ba, Ca, Sr) та MF–LnF₃ [126-128].

Кристалізація наночасток із розчинів може бути реалізована і в умовах *гідротермального синтезу*. Його використовують для отримання багатьох комплексних фторидів, наприклад, MYF₄ (M = K, Na, Li), NH₄ErF₁₀, KMF₃ (M = Mn, Co, Ni, Zn), K₂LnF₅, KLn₂F₇, KLn₃F₁₀ і BaBeF₄ [129-132]. Розмір наночасток залежить від температури синтезу і тривалості експерименту.

Наночастки фторидів кальцію, барію та стронцію отримані *методом синтезу в полум'ї* [133]. Відповідний прекурсор (2-етилгексаноат металу) перемішували зі стехіометричною кількістю фтор- і хлорбензолу, а потім суміш розпиляли в метан-кисневому полум'ї. Отриманий продукт збирали на нагрітому фільтрі, щоб запобігти конденсації води. Розмір часток фторидів при цьому складав близько 20 нм.

Механохімічний синтез, що здійснюється у високоенергетичних мельницях внаслідок механічного подрібнення сумішей фторидів, супроводжується хімічною реакцією з утворенням наночасток. Синтез проводять в планетарній шаровій мельниці з шарами з діоксиду цирконію діаметром 15 мм та швидкістю обертання 700 об/хв за кімнатної температури [134-136]. Шляхом механохімічної твердофазної реакції між порошками MF та LnF₃ було синтезовано складні фториди типу MLnF₄ (Ln = Y, Pr, Nd, Gd, Ho, Er), KMF₃ (M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) та тверді розчини флюоритової Ca_{1-x}R_xF_{2+x} (R = La, Y), Pb_{1-x}Sn_xF₂ [137] і тісонітової структури La_{1-x}Ca_xF_{2-x} [138, 139].

Шляхом конденсації парів в ультрависокому вакуумі отримано наночастки PbF₂ та CaF₂ розміром 21-43 нм [140,141]. Наночастки можна «зібрати», якщо вони утворюються в об'ємі пари, по механізму гомогенного зародкоутворення.

Описано метод отримання наночасток фториду натрію *методом лазерного розпилення* монокристалу, допованого ураном, на молібденову підкладку [142]. При цьому розмір часток складав 20-30 нм.

Для синтезу фторидів у вигляді тонких плівок за реакцією *термічного розкладу* використовують солі фторорганічних кислот, у першу чергу трифтороцтової кислоти. При певних умовах проведення процесу можна отримати високодисперсні зразки з високою питомою поверхнею. Попередній синтез солей проводять шляхом взаємодієї трифтороцтової кислоти з відповідними гідроксидами або гідрокарбонатами [143, 144].

Процес розкладу можна здійснювати в інертній атмосфері, в умовах динамічного вакууму, у розчині-розплаві, а також шляхом хімічного осадження із парової фази. Фтороцтову кислоту використовують також як фторуючий агент у золь-гель процесі.

Золь-гель-синтез фторидів можна провести декількома способами. У відповідності до першого отримують пористий гомогенний гідроксильний золь-гель і потім його обробляють фторуючим агентом при низьких У результаті отримують аморфний температурах. високодисперсний компактним нагріванні. порошок, ЩО стає при Наприклад, золь нанокристалічного MgF₂ був отриманий шляхом дії фторидної кислоти на золь, що приготований із розчину H₂O₂ в метанолі та Mg(OMe)₂ [145].

За другим способом фторуючий агент, як правило, трифтороцтову кислоту, разом з ацетатами або алкоксидами металів безпосередньо використовують в якості однієї з вихідних сполук при отриманні гелю [146].

Ще одним з варіантів золь-гель-методу є отримання силікатного гелю, що містить фторидні наночастки. При змішуванні силікатного гелю і золю відповідного фториду можна отримати наночастки, що дисперговані в аморфній матриці. При нагріванні утворюється композит MeF_n-SiO₂. Цей метод запатентовано і вдосконалено на прикладі отримання трифториду лантану [147].

Методом *іонного нашарування* отримано фторид лантану [148]. Реагентами слугували водні розчини хлориду і нітрату лантану, фторидна кислота, а також водні і водно-спиртові розчини фторидів натрію та амонію. Як підкладку використовували монокристалічний кремній.

Гарячим пресуванням механічної суміші компонентів при T > 1173 К отримано кераміку тісонітових фаз $R_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ (R=La, Ce, Pr, Nd) [149, 150, 151].

Серед перерахованих методів синтезу твердих електролітів найбільш поширений твердофазний метод. В оглядових роботах [12, 65, 124] узагальнені відомості про твердофазні реакції, що використовують при отриманні сольових, оксидних та фторидних ТЕЛ. Головною умовою при синтезі ТЕЛ на основі фторидів елементів II, III, IV груп періодичної системи запобігання реакції пірогідролізу, ЩО призводить утворення € до оксофторидних фаз. Відомо, наприклад, що наявність домішок кисню у фторидах РЗЕ впливає на температури поліморфних перетворень і плавлення. У випадку фторидів лужноземельних металів це призводить до зменшення параметрів кристалічної гратки і зниження щільності, а також значно погіршує електрофізичні властивості. ïΧ Для запобігання реакції пірогідролізу фторуючу атмосферу зазвичай як використовують фтороводень, фтор або продукти пірогідролізу тефлону чи проводять синтез в атмосфері інертного аргону.

Властивості фторидів залежать від методів їх отримання, тому використовуючи певні підходи у синтезі, можна отримувати сполуки із заданими характеристиками, які можуть бути використані як нові функціональні матеріали.

1.4. Використання твердих фторид-іонних електролітів

уніполярна йонна провідність(1·10⁻¹÷1·10⁻³ См/см) Висока при незначному $(1.10^{-6} \div 1.10^{-8})$ См/см) внеску електронної провідності В середньому (298 ÷ 450 К) інтервалі температур [152], висока хімічна та термічна стійкість в широкому інтервалі температур [9], здатність утворювати як об'ємні, так і тонкі плівкові матеріали [52, 65], висока теоретична питома енергоефективність струмоутворюючих реакцій за участю йонів фтору [1-4] та здатність зберігати склад і будову при переносі заряду [9] обумовлюють привабливість та перспективу використання фторидів різного складу для створення електродних та електролітних матеріалів електрохімічних приладів різного функціонального призначення [10]. Крім того, було показано [3], що використання фторидвмістних матеріалів в якості електродів, покриттів, добавок до електролітів чинить сприятливий вплив на покращення функціональних характеристик високоенергетичних літієвих джерел струму.

1.4.1. Хімічні джерела струму

Привабливість фторидів металів в якості як електродних, так і електролітних матеріалів для створення хімічних джерел струму обумовлена тим, що, завдяки великій вільній енергії утворення, вони теоретично можуть забезпечити високу величину електрорушійної сили $\Delta E = -\Delta G/nF$ та високу питому ємність $C(A \cdot cod./c) = nF/m$, де n - кількість електронів, що приймає участь у розряді-заряді йонів металу, <math>F - число Фарадея; m (c-am./c-monb) - кількість речовини, що приймає участь в струмоутворенні. Крім того, переважна більшість металів здатна утворювати фториди зі ступенем окиснення більшим за одиницію (2, 3 і навіть 4), тобто реагувати більш, ніж з одним аніоном фтору, а, значить, оборотно приймати та віддавати декілька електронів. Це також сприяє забезпеченню високої теоретичної ємності фторид-іонного джерела струму [1-3, 151]. За попередніми оцінками

теоретична питома густина енергії деяких фторид-іонних джерел струму може сягати 5800 Вт·год/дм³ [3, 151-157].

Процеси, що протікають на електродах у джерелах струму такого роду при розряді, можна представити наступним чином:

на аноді: $M + nF^- \rightarrow MF_n + ne^-$ або $M_IF_m + nF^- \rightarrow M_IF_{(m+n)} + ne^-$,

на катоді: $M_{II}F_z + ne^- \rightarrow M_{II}F_{z-n} + nF^-$ або $M_{II}F_z + ne^- \rightarrow M_{II}F_{z-n} + nF^-$. Загалом перетворення у комірці можна представити наступним чином:

 $zM + nM_{II}F_z \rightarrow zMF_n + nM_{II}$ abo $M_IF_m + M_{II}F_z \rightarrow M_IF_{(m+n)} + M_{II}F_{z-n}$

У випадку перезаряджуваного джерела струму при заряді ці реакції повинні протікати в зворотному напрямку. Таким чином, підбираючи відповідні композиції метал/фторид металу у поєднанні з фторидпровідним електролітом, що забезпечує швидкий зворотний перенос заряду між електродами, можна створити джерело струму, принципова будова якого приведена на рис. 1.5.



Рисунок 1.5 – Принципова схема фторид-іонного джерела струму [5] з пошаровим розміщенням об'ємних електродних та електролітних матеріалів.

Виконані останнім часом дослідження [2, 3] показали, що більш перспективними для використання у фторид-іонних джерелах є плівкові фторидпровідні матеріали. Для них характерна більш висока електропровідність та кращі питомі характеристики. Фторидпровідні плівкові матеріали заданого складу з успіхом можуть бути отримані за допомогою золь-гель технологій та центрифугування (*the sol-gel spin coating technology*) [2]. Принципова схема тонкоплівкової фторид-іонної комірки приведена на рис.1.6.



Рисунок 1.6 – Принципова схема плівкової (а) та тонкоплівкової (b) фторидіонної комірки [2].

На відміну від літій-іонних джерел струму фторид-іонні характеризуються високою пожежо- та вибухобезпечністю при експлуатації, високою стійкістю при зберіганні та експлуатації [9, 10].

Успіх практичної реалізації фторид-іонних джерел струму багато в чому залежить від наявності придатного для цієї мети фторидпровідного електроліту. Він повинен мати не лише високу йонну провідність, але й не змінювати свій склад та об'єм при розряді-заряді. Вважають [9], що такий електроліт повинен складатись із фторидів металів, що мають високу напругу розкладу, принаймі не набагато меншу, ніж фторид анодного металу. Такі властивості притаманні складним фторидам на основі рідкісноземельних та лужноземельних елементів, наприклад, La_{1-x}Ba_xF_{3-x} та Ba_{1-y}La_yF_{2+y} [5, 158]. У загальному випадку переважну більшість відомих на сьогодні складів твердих електролітів, які придатні для реалізації фторид-іонних джерел струму, можна представити наступним чином: тверді розчини $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ або $M_{1-x}A_{x}F_{2-x}$ флюоритової структури та $R_{1-v}M_{v}F_{3-v}$ тісонітової структури, де A = Na⁺, K⁺; M = Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺; R = La, Ce, Gd, Y, Pr, Nd [3, 10, 15]. Аналогічні вимоги пред'являють і до електродних матеріалів: вони не повинні руйнуватись при розряді-заряді, крім того, повинні мати непогану електронну провідність. Незважаючи на значну кількість накопиченого на сьогодні матеріалу загальні принципи підбору електродних та електролітних матеріалів на сьогодні однозначно не встановлені. Не встановлена сумісність таких матеріалів в залежності від складу та температури, стійкість плівкових матеріалів при різних режимах експлуатації.

Характеристики деяких фторид-іонних джерел струму приведені в Табл.1.2.

Тип	Будова	Анод	Електроліт	Катод	^t , ⁰ C	Питома ємність, <i>мА·год./г</i>	Напруга, В
первинне	тонко- плівкова	Pb	PbF ₂	CuF ₂	25	108	0,4-0,5
первинне	плівкова	$\frac{Ca}{Ca_{0,85}La_{0,15}}$ $Ca_{1-x}Y_{x}$	$\begin{array}{c} Ca_{0,68}U_{0,02}Ce_{0,3}F_{2,34}\\ \hline Ca_{0,68}U_{0,02}Ce_{0,3}F_{2,34}\\ \hline Ba_{0,55}La_{0,45}F_{2,45} \end{array}$	BiO _{0,1} F _{2,8}	100	_	3,0
первинне	плівкова	Pb	PbF ₂ +AgF	BiO _{0,09} F _{2,82}	25	-	0,33
первинне	шарувата	La Ce	$\frac{\text{La}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{F}_{2,94}}{\text{Ce}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{F}_{2,94}}$	PbF ₂ +0,06KF BiF ₃ +0,06KF	500	130 200	2,3 2,7
вторинне	шарувата	Mg	$\begin{array}{c} Ce_{0,94}Ba_{0,06}F_{2,94}\\ +CaF_2 \end{array}$	NiF ₂ CuF ₂	400- 500	_	_
вторинне	шарувата	Ce	La _{0,9} Ba _{0,1} F _{2,9}	$\begin{tabular}{c} CuF_2 \\ BiF_3 \\ SnF_2 \\ KBiF_4 \end{tabular}$	150	320	2,0-2,7

Таблиця 1.2 – Характеристики деяких фторид-іонних джерел струму [3]

Станом на сьогоднішній день розрізняють два типи фторид-іонних джерел стуму: повністю твердотільні джерела струму, в яких перенос заряду реалізують через твердий електроліт в середньому інтервалі температур (298÷673 К) та джерела струму з рідким електролітом (працюють при кімнатних температурах) [1]. Основні труднощі у створенні джерел струму такого типу полягають у пошуку придатних для цього електролітів, що мають високу за йонами фтору провідність. Це обумовлено тим, що аніон фтору має дуже малі розміри і велику густину заряду, внаслідок чого є акцептором протонів. I3 сильним огляду на це перспективними електролітами вважають розчини різних органічних фторидних солей в йонних рідинах [3]. Нещодано було показано, що придатним ДЛЯ використання в якості рідкого фторидпровідного електроліту може бути розчин біфториду амонію в поліетиленгліколі [1, 159]. Пошук та дослідження

рідких фторидпровідних електролітів знаходяться поки що в зародковому стані.

Окрім фторид-іонних джерел струму фториди металів мають перспективу використання в якості електродних матеріалів в літій-іонних акумуляторах. Переважна більшість фторидів металів, завдяки структурним особливостям кристалічної гратки здатна зворотно накопичувати літій. Привабливим в цьому відношенні є трифторид феруму [160-163].

Таким чином, фториди металів та композити на їхній основі є перспективними сполуками з високим енергетичним потенціалом для створення хімічних джерел струму з високою питомою ємністю. Однак необхідні подальші всебічні дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей та вдосконалення пристоїв на їхній основі, перш ніж вони завоюють потребують комерційне використання. Зокрема, уваги дослідження. спрямовані на пошук електролітів з більш високою рухливістю аніонів фтору з метою підвищення швидкостей струмоутворюючих реакцій, їх оборотності та уникнення поляризаційних явищ. Суттєвого прогресу в підвищенні ємності фторид-іонних хімічних джерел струму слід очікувати при синтезі нових електродних матеріалів на основі нанокомпозитів вуглець-фторидіонний провідник, фторований вуглець-фторид-іонний провідник-метал. У порівнянні 3 літій-іонними джерелами струму фторид-іонні переносу характеризуються більш високою швидкістю заряду між електродами та масообміну на межі розділу фаз електрод/електроліт, меншими поляризаційними втратами при заряді-розряді. Станом на сьогоднішній день наукові дослідження та розробки в області фторидних йонних батарей ініційовані та поширюються в усьому світі [164, 165].

1.4.2. Фторид-селективні електроди

Тверді фторидпровідні електроліти (ТФЕЛ) отримали широке практичне використання для визначення вмісту фтору (фторидних аніонів) в рідких (в тому числі розплавлених) та газових середовищах потенціометричним методом [10]. Для потенціометричного визначення складають ланцюжок з електроду порівняння (ЕП) та фторид-селективного електроду (ФСЕ), який виготовляють із ТФЕЛ. Потенціал ФСЕ визначається різницею активностей сполук фтору a_{F0} у ТФЕЛ та середовищі a_{Fx} , що аналізують. Для кількісного визначення концентрації фтору або його сполук (C_{Fx}) за стандартними зразками з відомим вмістом фтору будують калібровочні графіки $\Delta E = f(C_{Fx})$.

Найбільш широке використання отримали тверді фторидпровідні електроліти на основі монокристалів LaF₃:Eu²⁺ та інших фторидів тісонітової структури LnF₃:M²⁺ (Ln = La ÷ Nd; M = Ca, Sr, Ba). Як електрод порівняння найбільш часто використовують хлорид-срібний [166-168]. За допомогою таких електродів можна контролювати вміст аніонів фтору в досліджуваних середовищах в інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-6} \div 1,0$ моль/дм³.

Тверді фторидпровідні електроліти на основі фторидів лужноземельних металів та РЗЕ запропоновано використовувати для оцінки деяких термодинамічних характеристик, зокрема вільної енергії утворення, деяких фторидів, оксифторидів, оксидів, сульфідів та ін. [169, 170]. У роботі [171] продемонстрована можливість застосування твердого фторидпровідного електроліту на основі фториду плюмбуму (ІІ) для визначення вільної енергії утворення нестійких при підвищених температурах фторидів аргентуму, купруму та нікелю. Потенціометричний аналіз газових середовищ на вміст вільного фтору, фтористого водню, тощо засновано на аналізі залежності потенціалу індикаторного електроду від парціального тиску фтору чи його сполук у газоподібному стані. Для цього індикаторний електрод виготовляють з фторидпровідного електроліту та інертного струмовідводу [15]. Зазвичай це платина або золото. У даному випадку найбільш придатними до використання є плівкові фторидпровідні електроліти. Плівкові фторидпровідні матеріали на основі фториду лантану, легованого фторидами лужноземельних металів, запропоновано використовувати для аналізу газових середовищ на фтор, фтористий водень та фреони [172-174].

Такі електроди дозволяють визначати концентрацію фтору та його газоподібних сполук в інтервалі $1 \cdot 10^{-4}$ –1,0 об.% [15]. Як і при використанні у фторид-іонних джерелах струму тверді фторидпровідні електроліти повинні мати високу електропровідність, не руйнуватись при контакті з досліджуваним середовищем, забезпечувати високу швидкість та оборотність масообміну на міжфазній поверхні.

1.4.3. Сенсори

Завдяки високій уніполярній йонній провідності та низькій складовій частці електронної провідності, високій хімічній стійкості в різних середовищах у широкому діапазоні температур, в тому числі в розплавах солей і металів, тверді фторидпровідні електроліти мають привабливу перспективу комерційного використання в сенсорних пристроях різного призначення, що працюють в широкому діапазоні температур [15, 175].

Розрізняють сенсори потенціометричного та амперометричного типів на основі твердих фторидпровідних електролітів [175]. Принцип дії сенсорів потенціометричного типу у випадку, коли потенціал сенсорної системи залежить від концентрації фтору чи його сполук у досліджуваному середовищі, аналогічний принципу дії йон-селективних електродів.

ТФЕЛ на основі LaF₃ запропоновано [176, 177] використовувати у сенсорах для визначення мікроконцентрацій фтору в газовій фазі. Коефіцієнт селективності такого сенсору по відношенню до кисню при 293 К складає $1:10^8$, що дозволяє використовувати його для контролю за вмістом фтору в повітряній атмосфері виробничих приміщень. Для визначення фтору в газовій атмосфері в діапазоні концентрацій від $1\cdot10^{-4}$ до 1,0 мас.% за допомогою сенсорів потенціометричного типу придатні також тверді фторидпровідні електроліти на основі фторидів плюмбуму та стануму з добавками фторидів калію та рубідію [178, 179].

Тверді фторидпровідні електроліти можна використовувати у сенсорах потенціометричного типу не лише для визначення фтору у різних

середовищах, але й для контролю за вмістом кисню, деяких металів та інших елементів і сполук [15, 175]. Так, наприклад, за допомогою таких сенсорів з ТФЕЛ можна контролювати вміст магнію в розплавленому алюмінії при електролізі кріоліт-глиноземних розплавів [180]. Для цього до складу ТФЕЛ вводять фторид магнію. Якщо до складу ТФЕЛ ввести оксиди відповідних металів, наприклад, лужноземельних чи рідкісноземельних, то на межі розділу фаз газове середовище/ТФЕЛ виникає стрибок потенціалу, що залежить від парціального тиску кисню [181-187]. Це дозволяє контролювати вміст кисню в газовій фазі, причому з досить великою чутливістю. Так, наприклад, кисневий потенціометричний сенсор на основі композиту La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95} + La₂O₃ дозволяє реєструвати кисень в газовій фазі при парціальному тиску $p_{O2} = 10^{-18} \cdot 10^{-13}$ Па та температурі 680-1070 К [188]. На відміну від кисневих сенсорів, що працюють на кисеньпровідних твердих електролітах на основі стабілізованого діоксиду цирконію, кисневі сенсори на основі ТФЕЛ дозволяють працювати при значно нижчих температурах. Так, наприклад, потенціометричний кисневий сенсор на основі твердого електроліту Pb_{0.85}U_{0.15}F_{2.3} [189] працює при кімнатній температурі.

Показано [190, 191], що коли в якості електролітів використовувати високодисперсні композити $Sr_{0,7}La_{0,3}F_{2,3}$ + (SrO, SrS, SrCl₂, Sr₃N₂, La₂O₃), можна створити сенсори на сірку, сірководень, хлор та азот.

На основі монокристалічних зразків трифториду лантану, легованих дифторидом стануму та оловом було виготовлено біосенсор, що дозволяє визначати у досліджуваних розчинах (pH = 6.9) глюкозу в діапазоні концентрацій від 2·10⁻⁵ до 1·10⁻² М [192].

На основі фторидів магнію та барію були створені сенсори для визначення концентрацій цих металів в розплавах [175].

Окрім потенціометричних сенсорів ТФЕЛ мають перспективу практичного використання в сенсорах амперометричного (резистивного) типу [186, 193]. Принцип дії таких сенсорів базується на тому, що під дією зовнішнього електричного поля відбувається зміна концентрації аніонів фтору в приелектродних шарах твердого фторидпровідного електроліту, а, значить, його опір або струм, який протікає через твердий електроліт. У середовищі, що містить фтор або його сполуки, відбувається вирівнювання концентрацій носіїв заряду (аніонів фтору) в приелектродних шарах ТФЕЛ. Струм, що протікає через твердий електроліт, пропорційний вмісту фтору або його сполук у досліджуваному середовищі.

Для реалізації амперометричних сенсорів ТФЕЛ найбільш доцільно використовувати у вигляді тонких плівок [15, 175].

Амперометричні сенсори на основі трифториду лантану забезпечують високу селективність до HF (F_2) і дозволяють виконувати експрес-контроль вмісту HF (або F_2) в газовій атмосфері без попереднього пробовідбору [171]. Робочий інтервал температур такого сенсору 423-473 К, чутливість 0,1 ррт HF в діапазоні 0,1-50 мг/м³.

На основі PbSnF₄ розроблено амперометричний сенсор для реєстрації газоподібних O₂ (O₂ + 4e⁻ → 4O²⁻), CO₂ (CO₂ + 2e⁻ → CO + O²⁻) та H₂O (H₂O + 2e⁻ → H₂ + O²⁻), який працює при кімнатних температурах [192].

Є інформація про використання ТФЕЛ, наприклад LaF₃, у вигляді тонких плівок в сенсорах, що працюють за принципом йон-чутливого польового транзистору (*ion sensetive field effect transistor*) [173, 193]. Такі сенсори мають шарувату будову, наприклад, Pt|LaF₃|SiO₂|Si(SiC). Шар фторидпровідного електроліту сприяє селективному визначенню сполук фтору. Чутливість даного сенсору на F₂ та HF складає 10 ppm, у той час як ГДК для F₂ та HF складає 500 та 300 відповідно. Даний сенсор запропоновано використовувати в алюмінієвому виробництві. Він придатний також для контролю за вмістом фреонів в газовій атмосфері.

1.4.4. Генератори фтору

Фтор традиційно отримують електролізом розплаву KF·2HF з невеликими добавками фториду літію при температурах, близьких до 373 К

[195]. Отриманий фтор, як правило, забруднений НF, воднем та сполуками фтору з оксигеном, тому потребує додаткової очистки.

Із метою отримання хімічно чистого фтору, вільного від домішок оксигену, запропоновано електролітичному розкладу піддавати розчини фторидів при кімнатній температурі [195]. Для цього необхідно реалізувати комірку, в якій на аноді розряджаються лише аніони фтору. Це можна зробити за допомогою ТФЕЛ, наприклад, у комірці такого типу: (катод)М|розчин фторидних солей|ФТЕЛ|Рt(анод). Уніполярна фторид-іонна провідність ТФЕЛ забезпечує при електролізі розряд на аноді лише аніонів фтору, аніони кисню не приймають участі в електродному процесі. При цьому на аноді виділяється лише фтор.

Запропонований спосіб отримання фтору можна використовувати для приготування сумішей фтору з різними газами для аналітичних цілей. Так, наприклад, розроблено електрохімічний генератор HF та F_2 [196], який використовують для приготування газових сумішей із заданою вологістю та концентрацією HF і F_2 . Він може бути використаний для метрологічного забезпечення, перевірки та калібрування газоаналізаторів і систем контролю за вмістом HF та F_2 . Генератор складається із електролізеру, в якому в якості ТФЕЛ використано монокристал фторидпровідного твердого електроліту та змонтовані пристрої, що розділяють газоподібні продукти електролізу на електродах, і стабілізоване джерело струму.

З огляду на викладене вище можна стверджувати, що фториди металів з високою аніонною провідністю у твердому стані є основою для створення нових функціональних матеріалів для електрофізичних пристроїв різного призначення. Тому пошук нових сполук з високою фторид-іонною провідністю, виявлення взаємозв'язку між їх складом, будовою та електропровідністю має не лише науковий, а й прикладний інтерес.

1.5. Висновки та обґрунтування мети дослідження

уніполярна йонна провідність (1·10⁻¹÷1·10⁻³ C/c_{M} Висока при незначному ($1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-8}$ C/см) внеску електронної провідності в середньому (298 ÷ 450 К) інтервалі температур, висока хімічна та термічна стійкість в широкому інтервалі температур, здатність утворювати як об'ємні, так і тонкі плівкові матеріали, висока теоретична питома енергоефективність струмоутворюючих реакцій за участю йонів фтору та здатність зберігати склад і будову при переносі заряду обумовлюють привабливість та перспективу використання фторидів різних металів та різного складу для електродних та електролітних матеріалів електрохімічних створення приладів різного функціонального призначення, таких як хімічні джерела струму, сенсори, йон-селективні електроди, генератори фтору. Крім того, виявлено, що використання фторидвмістних матеріалів в якості електродів, покриттів, добавок до електролітів чинить сприятливий вплив на покращення функціональних характеристик високоенергетичних літієвих джерел струму.

Серед відомих на сьогодні фторидпровідних фаз найкращі провідні характеристики властиві фторидам металів із структурами флюориту та тісоніту. Як правило, флюоритові структури утворюють фториди другої групи Періодичної системи елементів, а тісонітові — трифториди рідкісноземельних елементів. Непогані електропровідні характеристики 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 та стануму. Наявність в йонах цих металів неподіленої електронної пари обумовлює деформацію їхньої електронної оболонки та високу поляризованість катіонів, що в свою чергу спричинює високу фторидіонну 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 на основі фторидів плюмбуму і стануму однозначно не встановлена, 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.

Тому 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.

Розділ 2

РЕАКТИВИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для вирішення поставлених завдань даної роботи застосовані методи: спектроскопії електрохімічного імпедансу, ЯМР-спектроскопії (¹⁹F), вольтамперометрії Хебба-Вагнера, рентгенофазового, диференціальнотермічного аналізів.

2.1. Використані реактиви

Синтез зразків для електрохімічних досліджень здійснювали з реактивів, характеристика яких приведена в табл. 2.1.

Сполука	Марка	Сполука	Марка	Сполука	Марка
$Pb(NO_3)_2$	Х.Ч.	Ho ₂ O ₃	Х.Ч.	HF	Х.Ч.
KF·2H ₂ O	Х.Ч.	YbF ₃	Х.Ч.	HNO ₃	ч.д.а.
La ₂ O ₃	Х.Ч.	SnF ₂	ч.д.а.	гідразин	Х.Ч.
Y ₂ O ₃	Х.Ч.	CaF ₂	Х.Ч.	NH ₄ F	ч.д.а.
Sm ₂ O ₃	Х.Ч.	RbF	Х.Ч.	NaOH	Х.Ч.
Gd ₂ O ₃	Х.Ч.	Nd(NO ₃) ₃	ч.д.а.	NiCO ₃	Х.Ч.

Таблиця 2.1 – Кваліфікація використаних реактивів

Солі та оксиди металів попередньо просушували при 423 К до постійної маси. Фторид калію КF·2H₂O зневоднювали у вакуумі при 323-423 К, а потім прожарювали протягом 2-3 годин та переплавляли у платиновому посуді при 1173 К. Оксиди РЗЕ розчиняли в нітратній кислоті. Із одержаних розчинів осаджували фториди РЗЕ, додаючи їх в надлишок розчину фториду амонію. Утворені осади висушували та прожарювали при 673 К. Синтез КYF₄ здійснювали методом співосадження: водний розчин КF, взятий в п'ятикратному надлишку, по краплях додавали до

кислого розчину нітрату ітрію, одержаному розчиненням Y₂O₃ в HNO₃ (1:1). Отриманий осад після висушування прожарювали при 623 – 673 К.

Порошок нікелю отримували відновленням кристалогідрату хлориду нікелю NiCl₂·6H₂O в сильно лужному середовищі (pH>10) при 358-368 К. Як відновник використовували гідразингідрат [197].

Приготовані таким чином речовини зберігали в сухому ексикаторі над P₂O₅.

2.2. Синтез фторидпровідних фаз

2.2.1. Складні фториди $MPbLnF_6$ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb)

Синтез складних фторидів проводили за наступною схемою:

$$MF + PbF_2 + LnF_3 \rightarrow MPbLnF_6$$
,

де М – К, Rb; Ln – Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb. Ретельно подрібнені та зневоднені вихідні речовини змішували в стехіометричному співвідношенні та пресували під тиском 150 атм. Отримані таблетовані зразки нагрівали в атмосфері високочистого аргону в кварцевих комірках до 723 – 773 К і витримували при цій температурі протягом 30–40 годин. Тривалість ізотермічного відпалу контролювали за результатами рентгенофазового аналізу до отримання дифрактограм синтезованих зразків, що не змінювались у часі.

Отримані таблетки знову подрібнювали, перетирали в агатовій ступці та пресували. Зразки для вимірювання електропровідності виготовляли пресуванням під тиском 150 атм з дрібнодисперсних фракцій, розмір часток яких не перевищував 63 мкм. Вони мали форму циліндра діаметром 8 мм та товщиною 2,5-3,0 мм. 2.2.2. Фторидпровідні фази системи КҮF₄ – PbF₂

Синтез твердих розчинів в системі КУF₄ – PbF₂ проводили за схемою:

$$x$$
KYF₄ + (1- x)PbF₂ \rightarrow K _{x} Pb_{1- x} Y _{x} F_{2 x +2}.

Суміші вихідних фторидів ретельно подрібнювали шляхом перетирання в агатових ступках і пресували в зразки циліндричної форми, які нагрівали до 773 К в кварцових реакторах і витримували протягом 30–40 годин в атмосфері високочистого аргону. Пресування зразків, як і у передніх випадках, здійснювали під тиском 150 атм. Зразки для вимірювання електропровідності виготовляли із дрібнодисперсних фракцій синтезованих твердих розчинів з розміром часток не більшим за 63 мкм. Вони мали форму циліндра висотою 2,5-3,0 мм та діаметром 8,0 мм.

2.2.3. Тетрафлуоростанат (II) плюмбуму (II) PbSnF₄ та тверді розчини гетеровалентного заміщення складу Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}

Фазовий склад та властивості PbSnF₄ дуже залежать від способу отримання та термічної передісторії. Тому синтез електролітів із добре відновлюваними характеристиками неможливий без використання надійних методик. Тетрафторостанат плюмбуму може бути отриманий осадженням із водних розчинів у вигляді дрібнодисперсного порошку [198, 199], твердофазним синтезом [199, 200], із розплаву [201] або гідротермальним методом у вигляді тонких монокристалічних пластин [202, 203].

Значення питомої електропровідності тетрафторостанату плюмбуму залежить від методу синтезу. Так, величина провідності пресованих зразків, отриманих осадженням, становить $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ См/см при 21 ⁰C; у випадку гідротермального синтезу та плавлення електропровідність становить $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$ См/см при 28 ⁰C і $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 22-26 ⁰C відповідно [199].

Враховуючи вищезазначене, для синтезу $PbSnF_4$ та твердих розчинів гетеровалентного заміщення складу $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ нами було обрано метод

плавлення. Попередньо просушені і подрібнені PbF₂ та SnF₂ сплавляли в платиновому тиглі в атмосфері аргону при 773 К, витримували при цій температурі протягом 15 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі.

Синтез твердих розчинів в системі $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ проводили в два етапи. Спочатку методом спікання при 973 К отримували гетеровалентні тверді розчини в системі $(1-x)PbF_2 - xYF_3$ [204]. Подрібнені та зневоднені вихідні речовини змішували в необхідному співвідношенні та пресували під тиском 150 атм. Отримані таблетки нагрівали в атмосфері високочистого аргону в кварцевих комірках до 973 К і витримували при цій температурі протягом 3 годин з наступним охолодженням в режимі вимкненої печі.

На другому етапі синтезовані тверді розчини Pb_{1-x}Y_xF_{2+x} сплавляли з еквімолярною кількістю дифториду стануму в платиновому посуді в атмосфері високочистого аргону, витримували при 773 К протягом 20 хв і охолоджували в режимі вимкненої печі до кімнатної температури.

Зразки для електрохімічних досліджень, як і у попередніх випадках, готували з дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більшим за 63 мкм під тиском 150 атм.

2.3. Вивчення структури та фізико-хімічних властивостей синтезованих фторидпровідних фаз електролітів

2.3.1. Рентгенофазовий аналіз

Рентгенофазовий аналіз (РФА) синтезованих зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-ЗМ з Си K_{α} – 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 [205].

2.3.2. Диференціально-термічний аналіз

Одним із найінформативніших варіантів термічного аналізу є дериватографія, що об'єднує диференціально-термічний (ДТА) та термогравіметричний (ТГА) аналізи. Принцип роботи ДТА полягає в реєстрації і вивченні фазових перетворень досліджуваних зразків при зміні температури. Метод ТГА відображає зв'язок між температурою та масою зразка. Застосування зазначених методів дозволяє визначити температуру і теплоту фазових перетворень, теплоємність, кінетичні параметри хімічних реакцій.

Диференційно-термічний аналіз синтезованих сполук виконували на дериватографі марки DERIVATOGRAPH Q1500 у платинових тиглях, в атмосфері аргону, з комп'ютерною реєстрацією термограм. Температурний інтервал нагрівання – 293 – 1100 К. Швидкість нагрівання – 5 град/хв.

2.3.3. Дослідження йонної рухливості методом ядерного магнітного резонансу на ядрах ^{19}F

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) заснована на явищі резонансного поглинання радіочастотної електромагнітної енергії речовиною з ненульовими магнітними моментами ядер, що знаходяться в зовнішньому постійному магнітному полі. Ядра поглинають енергію електромагнітного імпульсу і випромінюють цю енергію назад, причому випромінювання енергії відбувається на певній резонансній частоті, яка залежить від сили магнітного поля, від самого ядра і ряду інших факторів. У конденсованому стані кожне ядро піддається впливу сусідніх ядер, що призводить до зміни місцевого магнітного поля, градієнта електричного поля, взаємодії оточення з граткою.

Вибір методу ЯМР для дослідження динамічних характеристик аніонної та катіонної підграток досліджуваних об'єктів обумовлений ефективністю спектроскопії ЯМР при вивченні будови, фазових переходів і йонної рухливості в неорганічних матеріалах та системах з різним типом розупорядкування. Дослідження функціональних властивостей синтезованих речовин дозволяє визначити взаємозв'язок між будовою, характером йонної рухливості, провідністю та складом отриманих сполук. Спектри ЯМР ¹⁹F записували на спектрометрі Bruker AVANCE AV 400 (частота 376 МГц) в області температур (293-600) \pm 2 К. Хімічний зсув (δ в м.ч.) вимірювали відносно еталону C₆F₆ з точністю 1 м.ч. Ширину лінії (на половині висоти – ΔH) вимірювали в кГц з помилкою не більше 2%. Обробку отриманих експериментальних даних проводили з використанням комп'ютерних програм MestReNova та MagicPlot.

2.3.4. Спектроскопія електрохімічного імпедансу

Метод електрохімічного імпедансу набув досить широкого провідності застосування при дослідженні розплавлених і твердих електролітів, оскільки аналіз відгуку комірки в широкому спектрі частот дозволяє отримати більш повну та вичерпну інформацію про характер переносу заряду як на міжфазних поверхнях, так і в об'ємі досліджуваного зразку. Тому саме метод імпедансної спектроскопії найбільш придатний для дослідження провідності синтезованих зразків полікристалічних фторидпровідних фаз.

Метод імпедансної спектроскопії заснований на вимірюванні відгуку електрохімічної системи: електрод твердий електроліт електрод.

Об'ємний опір *R* досліджуваних зразків визначали з імпедансних діаграм в координатах Найквіста у точці, що відповідала проекції точки перетину «півкола» з прямою на вісь абсцис (рис.2.1).

Залежність провідності від частоти задовільно апроксимуються рівнянням

$$\sigma_f = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0}\right)^n \right], \tag{2.1}$$

де σ_0 – провідність при частоті f = 0, f_0 – частота, що характеризує перехід до частотнозалежної області провідності зразку, n – показник ступеня, що приймає значения от 0,5 до 1,0 [33, 206]. При $f = f_0 \sigma_i = 2\sigma_0$.



Рис. 2.1. Імпедансний спектр твердого йонпровідного матеріалу

Для оцінки впливу вкладів концентрації і рухливості носіїв заряду на провідність твердих електролітів, механізм і природу релаксаційних процесів частотні спектри провідності при різних температурах аналізували в системі приведених безрозмірних координат: lg $\sigma_f / \sigma_0 - \lg f/f_0$. Якщо транспортні характеристики зразків однакового іонного складу не залежать ні від концентрації, ні від рухливості носіїв заряду, то частотні спектри провідності зразків різного кількісного складу при різних температурах в даній системі координат апроксимуються однаковою функціональною залежністю. Якщо ця умова не виконується, то і частотні спектри провідності різних зразків в системі безрозмірних координат будуть відрізнятися.

Температурні залежності провідності фторидів досліджували в області частот, на які не впливають поляризаційні та релаксаційні ефекти. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298 – 773 К після термостатування в режимі охолодження.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням

$$\sigma = l/s \cdot R \,, \tag{2.2}$$

де *l* – товщина дископодібного зразку, *s* – площа контакту, *R* – активний опір.

Дослідження твердих електролітів зміннострумовим методом 3 використанням двохелектродної схеми проводили за допомогою електрохімічного модуля Autolab (Ekochemie) та частотного анализатора FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^{6}$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ). Для досліджень використовували пресовані циліндричні зразки полікристалічних зразків діаметром 8 мм і товщиною 2,0-3.0 мм. Струмопідвідами до досліджуваних зразків слугували гладкі поліровані платинові пластини.

Аналіз отриманих імпедансних спектрів та моделювання еквівалентних електрохімічних схем проводили за допомогою комп'ютерної програми ZView 2.1b [207].

2.4.3. Вольтамперометричний метод Хебба-Вагнера

Електронну складову провідності визначали поляризаційним методом Хебба-Вагнера [208] в електрохімічній комірці:

(-) Ni+NiF₂+CaF₂ | ФТЕЛ| Pt (+),

де Ni+NiF₂ – оборотний відносно аніонів фтору електрод, Pt – блокуючий електрод. Катод виготовляли із суміші порошків нікелю, фторидів нікелю та кальцію в об'ємних співвідношеннях 3:1:1 відповідно. Фторид кальцію використовували для усунення електродної поляризації, нікелевий порошок виконував функцію електроннопровідного матеріалу.

За допомогою електронного потенціостата IPC-Pro термостатовану при певній температурі комірку поляризували з кроком 0,1 В в інтервалі потенціалів 0,1–3,6 В, не досягаючи напруги розкладу електроліту. Протікаючий через комірку струм вимірювали цифровим вольтметром ABM-4307.

При накладенні електричного поля аніони фтору рухаються до блокуючого платинового електроду і накопичуються в анодному просторі.

Через певний проміжок часу струм в комірці падає і досягає певного стаціонарного значення, яке залежить від концентрації електронів і (або) дірок в твердому електроліті згідно рівняння

$$I_{s} = I_{n} + I_{p} = \left(\sigma_{n} \left[1 - exp\left(-\frac{EF}{RT}\right)\right] + \sigma_{p} \left[exp\left(\frac{EF}{RT} - 1\right)\right]\right) \frac{RTS}{Fl}, \quad (2.3)$$

де σ_n і σ_p – питома електронна та діркова провідність, *E* – прикладена напруга, *T* – температура, *R* – універсальна газова стала, *S* – площа контакту, *F* – постійна Фарадея, *l* – товщина електроліту [209, 210].

Якщо в комірці досягається умова, коли реалізується в основному електронна провідність *n*-типу ($\sigma_n > \sigma_p$), рівняння (3) можна представити в наступному вигляді

$$I_{s} = \frac{RTS\sigma_{n}}{Fl} \left(1 - exp\left(-\frac{EF}{RT}\right) \right).$$
(2.4)

На залежності $I_s = f(E)$ при певних значеннях потенціалів повинна реєструватись область досягнення стаціонарних значень струму. У деяких випадках час досягнення стаціонарного стану становить декілька годин.

В області *EF* >> *RT* рівняння (4) можна представити наступним чином

$$I_s = \frac{RTS\sigma_n}{Fl}.$$
 (2.5)

Дане співвідношення дозволяє оцінити як електронну складову провідності σ_n , так і числа переносу йонів фтору в синтезованих зразках фторидпровідних фаз за рівнянням

$$t_{F^-} = 1 - \frac{\sigma_n}{\sigma} \,. \tag{2.6}$$

Розділ 3

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ СКЛАДНИХ ФТОРИДІВ MPbLnF₆ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) ГАГАРИНІТОВОЇ СТРУКТУРИ

3.1. Синтез складних фторидів MPbLnF₆ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb)

Зразки складних фторидів на основі фториду плюмбуму та трифторидів рідкісноземельних елементів в системі $MF - PbF_2 - LnF_3$ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) синтезували методом твердофазного синтезу за методикою, описаною в розділі 2 (пункт 2.2.1).

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що повна взаємодія між компонентами вихідної реакційної суміші, взятими у стехіометричному співвідношенні (мол.) MF:PbF₂:LnF₃ = 1:1:1 при 723 К відбувається протягом 30 год. В останні 5 год температуру синтезу підвищували до 773 К. Синтез продовжували до отримання незмінюваних у часі рентгенівських дифрактограм. Рентгенограми, що відтворюють кінетику взаємодії між компонентами у вихідній суміші при синтезі, на прикладі складного фториду KPbLaF₆ приведено на рис. 3.1.

Аналіз отриманих результатів показав, що при заданих умовах синтезу в досліджених системах MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) складні фториди MPbLaF₆ зі структурою гагариніту утворюють лише фториди рідкісноземельних елементів, йони яких мають відносно великі розміри. У системі KF–PbF₂–LnF₃ такими елементами є La, Nd, Sm, а в системі RbF–PbF₂–LnF₃ – Nd, Sm та Gd.

Складні фториди, що утворюються в обох системах, мають кристалічну гратку гексагональної сингонії, але різних просторових груп. У системі KF– PbF₂–LnF₃ пр. гр. $P\overline{6}m^2$, а в системі RbF–PbF₂–LnF₃ – пр. гр. P6/mmm (рис. 3.2).


Рисунок 3.1 – Рентгенівські дифрактограми вихідної реакційної суміші фторидів у залежності від тривалості синтезу KPbLaF₆ при T = 723 K: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20; 5 - 25; 6 - 30 год.



Рисунок 3.2 – Рентгенівські дифрактограми фторидів RbPbSmF₆ (1) та KPbSmF₆ (2).

Природний мінерал гагариніт з ідеалізованою формулою NaCaYF₆ кристалізується в гексагональній сингонії (пр. гр. $P\overline{6}m^2$) і є різновидом структурного типу UCl₃ [104]. Розраховані параметри елементарних комірок синтезованих сполук (табл. 3.1, додаток А) відповідають табличним даним (PCPDFWIN 39-1150, 39-1153, 39-1154).

Сполука	Ln	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
	La	6,5466 (4)	3,8035 (5)	141,17 (2)
KPbLnF ₆	Nd	6,5132 (4)	3,7318 (5)	137,10 (2)
	Sm	6,4733 (6)	3,6958 (7)	134,12 (2)

Таблиця 3.1 – Параметри елементарних комірок сполук складу KPbLnF₆

Фази, що утворюються в системі KF–PbF₂–LnF₃ з фторидами P3E, що мають менший йонний радіус (переважно елементами ітрієвої підгрупи Y, Gd, Ho, Yb), мають кристалічну гратку кубічної сингонії ізоструктурну PbF₂ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Відомо [19], що в даній системі фториди рідкісноземельних елементів можуть утворювати тверді розчини гетеровалентного заміщення складу K_{3/2-x}Pb_{2x}Ln_{3/2-x}F₆. (Ln = La–Eu). Області існування останніх залежать від радіусу рідкісноземельного елементу. Це дає підстави вважати, що синтезовані фази з зазначеними P3E (Y, Gd, Ho, Yb) є твердими розчинами. У деяких випадках утворюються суміші твердих розчинів з різним вмістом катіонів. На користь цього свідчать результати рентгенофазового аналізу. На дифрактограмах деяких зразків фіксуються роздвоєні піки. Відмічено, що при більш високих значеннях кута 2 θ величина роздвоєння більша (рис. 3.3).

У системі $RbF-PbF_2-LnF_3$ з трифторидами La, Y, Ho, Yb утворюються суміші фторидів на основі $RbF-LnF_3$ і $RbF-PbF_2$.



Рисунок 3.3 – Рентгенівська дифрактограма зразку, що є сумішшю твердих розчинів. Отримано із вихідної суміші системи KF–PbF₂–YF₃.

Таким чином, при заданих умовах синтезу в досліджених системах утворюються наступні подукти:

$$KF + PbF_{2} + LnF_{3} \longrightarrow \begin{cases} KPbLnF_{6}, Ln = La, Nd, Sm - гагариніm(гексс., np.гp. P\overline{6}m2) \\ K_{\frac{3}{2}-x}Pb_{2x}Ln_{\frac{3}{2}-x}, Ln = Gd, Ho, Yb, Y - me.poзчини (куб.с., np.гp. Fm\overline{3}m) \end{cases}$$

$$RbF + PbF_{2} + LnF_{3} \longrightarrow \begin{cases} RbPbLnF_{6}, Ln = Nd, Sm, Gd - гагариніm (гекс.с., np.гp. P6/mmm) \\ Ln = La, Ho, Yb, Y - суміші фторидів RbF - LnF_{3} ma RbF - PbF_{2} \end{cases}$$

Фази стехіометричного складу MPbLaF₆ відповідають структурі гагариніту (гексагональна сингонія), а фази, що ідентифікуються як тверді розчини гетеровалентного заміщення – флюоритовій (кубічна сингонія).

3.2. Електропровідність синтезованих фторидних сполук

Електропровідність синтезованих фторидних сполук досліджували методом імпедансної спектроскопії згідно описаній у розділі 2.3.4 методиці. Дослідження виконували в температурному інтервалі 293÷773 К в діапазоні частот 10⁻¹–10⁶ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ).

На рис. 3.4 приведені імпедансні спектри в комплексній площині (залежність Z'- Z'') для зразка KPbLaF₆ при різних температурах. Такі спектри типові для всіх однофазних сполук з іншими РЗЕ (в тому числі твердих розчинів), синтезованих в даній системі.



Рисунок 3.4 – Імпедансні діаграми полікристалічного зразку фториду КРbLaF₆ при різних температурах.

Еквівалентна схема для моделювання імпедансних спектрів наведена на рис. 3.5. Високочастотна область імпедансного годографа в дослідженому інтервалі температур описується елементами R1 та CPE1, що характеризують об'ємні властивості зразків. Послідовно з'єднаний каскад, що складається із опору R2 та елементів постійної фази CPE2 і CPE3, описує низькочастотну область імпедансного спектра і відповідає сукупності процесів, що протікають на межі розділу електрод/електроліт, тобто проявляються поляризаційні ефекти. Загальній провідності зразків відповідає опір R1еквівалентної схеми.



Рисунок 3.5 – Електрична еквівалентна схема імпедансу комірки зі складним фторидом KPbLaF₆.

На імпедансних діаграмах в координатах Найквіста всіх однофазних фторидпровідних сполук реєструється тільки одне деформоване півколо, що свідчить про відсутність істотного внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих сполук у їх загальну об'ємну провідність. Для перевірки цього припущення була виконана оцінка ємності комплексної електропровідності зразків при частотах, що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл. Отримані значення (10⁻¹¹ Ф) мають порядок величини значно менший, ніж ємність, що характеризує провідність поверхні кристалітів (10⁻⁹ - 10⁻⁷) Ф.

Із підвищенням температури радіус деформованих півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот. При досить високих температурах електропровідність досліджуваного зразку доцільно визначати з імпедансних діаграм в координатах Боде при частотах (рис. 3.6), що виключають вплив блокуючих електродів та частотнозалежну складову імпедансу [48, 211].

Типові імпедансні діаграми досліджених зразків у координатах Боде на прикладі фториду KPbLaF₆ приведені на рис. 3.5.



Рисунок 3.6 – Залежність дійсної складової електропровідності полікристалічного зразка KPbLaF₆ від частоти при різних температурах.

Із приведених даних видно, що на імпедансних діаграмах умовно можна виділити три дільниці. В області низьких частот (до 100 Гц) реєструються ділянки, що характеризують вплив блокуючих електродів на величину вимірюваної електропровідності. Вона зумовлена концентраційними змінами складу приелектродних шарів твердих розчинів і проявляється тим в більшій мірі, чим вища температура та менша частота зовнішнього електричного поля. Середньостатистичній об'ємній провідності синтезованих зразків, вирахуваній із діаграм Найквіста, відповідає плато в області середніх частот. Зі збільшенням температури воно (як і півкола на рис. 3.4) зміщується в область високих частот. I, нарешті, в області високих частот (в даному випадку 1·10⁴ Гц) перевишують на діаграмах Боде реєструється зростання електропровідності, обумовлене збільшенням кількості аніонів фтору, здатних подолати потенційний бар'єр між місцями їх локалізації під дією зовнішнього електричного поля.

Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для невпорядкованих йонпровідних сполук з релаксаційними процесами, обумовлений структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду (в даному випадку аніонів фтору) [212].

Вище було показано (розділ І) [27-29], що фторидпровідні фази тісонітової та флюоритової структури характеризуються наявністю трьох структурно-нееквівалентних позицій аніонів фтору. Йонна провідність таких сполук забезпечується високорухливими міжвузловими аніонами фтору. Очевидно, що й для фторидів гагаринітової структури теж характерна наявність аніонів фтору, які в аніонній підгратці локалізовані в структурнонееквівалентних позиціях і відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку М–F.

Залежність електропровідності синтезованих фторидпровідних зразків системи KF–PbF₂–LnF₃ від температури задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля:

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

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

На рис. 3.7 представлені залежності електропровідності синтезованих зразків від температури в координатах рівняння Арреніуса-Френкеля. Аналіз отриманих результатів дозволив отримати додаткову інформацію про електропровідність досліджених зразків (табл. 3.2).



Рисунок 3.7 – Залежності електропровідності фторидпровідних фаз системи $KF-PbF_2-LnF_3$ від температури в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля: *a)* – фази стехіометричного складу $KPbLnF_6$ гагаринітової структури; *б)* – тверді розчини $K_{3/2-x}Pb_{2x}Ln_{3/2-x}F_6$ флюоритової структури.

Із отриманих результатів видно, що фторидпровідні фази, які ідентифікуються як тверді розчини, мають електропровідність на порядок величини більшу, ніж електропровідність стехіометричних фторидів KPbLnF₆ гагаринітової структури (табл. 3.2). Фторидпровідні фази, що містять у своєму складі ітрій та гольмій, мають найменшу енергію активації йонної рухливості та найвищу електропровідність (5,3·10⁻² та 5,6·10⁻² См/см при 773 К) [213].

Зразок	ΔE_a , eB	lg(<i>A</i>), (См/см)·К	σ, См/см	Т, К
			3,4.10-7	357
KPbLaF ₆	$0,66 \pm 0,01$	5,34	$3,1.10^{-4}$	533
			6,1.10-3	773
			$1,2.10^{-7}$	361
KPbNdF ₆	$0,65 \pm 0,01$	4,47	$4,5.10^{-5}$	533
			$1,4.10^{-3}$	773
			1,4.10-7	342
KPbSmF ₆	$0,64 \pm 0,01$	4,78	$2,8.10^{-4}$	553
			$3,7.10^{-3}$	773
			4,4.10-7	329
$K_{3/2-x}Pb_{2x}Gd_{3/2-x}F_6$	$0,70 \pm 0,01$	6,17	$1,5.10^{-3}$	533
			$4,9.10^{-2}$	773
			1 0·10 ⁻⁶	308
K _{2/2} "Ph2, H02/2 "Fe	0.55 ± 0.01	5 23	$1.6 \cdot 10^{-3}$	522
113/2-21 0221103/2-21 0	0,00 = 0,01	0,20	$5.6 \cdot 10^{-2}$	773
			1.2.10 ⁻⁶	256
V Dh Vh F	0.61 ± 0.01	4.00	1,2.10 1.0.10 ⁻⁴	530
$K_{3/2-x}PO_{2x}YO_{3/2-x}F_6$	$0,01 \pm 0,01$	4,99	1,9.10	222 277
			9,1.10	214
	0.55 + 0.01	5 1 /	$1,2.10^{-4}$	514
$K_{3/2-x}PD_{2x}Y_{3/2-x}F_6$	$0,35 \pm 0,01$	3,14	$9,9.10^{-2}$	525
			5,3.10-	113

Таблиця 3.2 – Параметри йонної провідності складних фторидів

Температурні залежності питомої електропровідності синтезованих фторидів у системі $RbF-PbF_2-LnF_3$ (Ln=Nd, Sm, Gd) представлені на рисунку 3.8, а вирахувані параметри в табл. 3.3.

Із приведених даних видно, що електропровідність стехіометричних фаз RbPbLnF₆ при однакових температурах дещо вища, ніж аналогічних фаз в



Рисунок 3.8 – Залежності електропровідності фторидів RbPbLnF₆ (Ln = Nd, Sm, Gd) від температури в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля.



Рисунок 3.9 – Температурні залежності електропровідності фторидів MPbLnF₆ (M=K, Rb; Ln=La, Sm, Nd, Gd)

Електропровідність фторидпровідних фаз систем MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) залежить від якісного складу та структури їх кристалічних ґраток. Фторидпровідні фази RbPbLnF₆ (Ln = Nd, Sm, Gd) гагаринітової структури за однакових умов мають вищу

електропровідність, ніж аналогічні фази та нестехіометричні сполуки в системі KF–PbF₂–LnF₃ (Ln = La, Nd, Sm).

Зразок	Δ <i>Τ</i> , Κ	$\Delta E_a \pm 0,01,$ eB	lg(A), (См/см)·К	σ, См/см	Т, К
RbPbNdF ₆	333-773	0,49	4,99	$3,4{\cdot}10^{-6} \\ 7,1{\cdot}10^{-4} \\ 1,3{\cdot}10^{-2}$	333 533 773
RbPbSmF ₆	343–763	0,50	4,22	5,9·10 ⁻⁶ 3,2·10 ⁻⁴ 1,2·10 ⁻²	343 543 763
RbPbGdF ₆	334–773	0,47	4,21	$2,7 \cdot 10^{-6} \\ 3,3 \cdot 10^{-4} \\ 3,8 \cdot 10^{-3}$	334 533 773

Таблиця 3.3 – Параметри іонної провідності складних фторидів RbPbLnF₆ (Ln = Nd, Sm, Gd)

3.3. Рухливість аніонів фтору у фториді КРbLaF₆ гагаринітової структури

Важливу інформацію про природу електропровідності у фторидпровідних фазах систем MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) було отримано методом ядерно-магнітного резонансу на ядрах ¹⁹*F*.

На рис. 3.10 представлені спектри ЯМР ¹⁹F вихідних сполук (KF, PbF₂, LaF₃) та синтезованого полікристалічного фториду KPbLaF₆. Для дифториду плюмбуму при 300 К характерний спектр, що свідчить про наявність двох структурних позицій йонів фтору в аніонній підгратці (хімічний зсув $\delta \sim -65$ та 2 м.ч.). Спектри трифториду лантану та фториду калію мають інший характер. Для LaF₃ така форма спектру (суперпозиція трьох сигналів з $\delta \sim -24$, 56 та 20 м.ч.) обумовлена наявністю трьох структурно-нееквівалентних позицій йонів фтору в матриці досліджуваних сполук. Спектр ЯМР ¹⁹F для

КF описуються вузькою одиничною практично симетричною функцією Лоренца з хімічним зсувом ~ -133 м.ч.



Рисунок 3.10 – Спектри ЯМР ¹⁹F вихідних речовин та синтезованого полікристалічного фториду КРbLaF₆ при 300 К.

При температурах нижчих за 350 К спектри ЯМР ¹⁹*F* для сполуки КРbLaF₆ є широкими асиметричними смугами з $\Delta H \sim 28$ кГц, які можна представити як суперпозицію декількох сигналів (рис. 3.11). Така форма спектру обумовлена наявністю структурно-нееквівалентних йонів фтору в матриці досліджуваних фаз, що узгоджується з результатами роботи [18]. Так, спектр ЯМР сполуки KPbLaF₆ можна представити як результат комбінації трьох складових: *P*₁ і *P*₂ гауссової форми та *P*₃ лоренцової форми з хімічним зсувом ~ 9, -39 і -12 м.ч. відповідно (рис. 3.12).

Трансформація спектрів ЯМР сполуки KPbLaF₆ в діапазоні $300 \rightarrow 380 \rightarrow 430 \rightarrow 480 \rightarrow 510$ К обумовлена зміною характеру рухливості аніонів фтору при підвищенні температури і свідчить про збільшення рухливості йонів фтору у фторидній підгратці досліджуваних зразків [107, 214].



Рисунок 3.11 – Трансформація спектрів ЯМР F^{19} сполуки КРbLaF₆ при підвищенні температури: I - 300; 2 - 380; 3 - 430; 4 - 480; 5 - 510 K.

Як видно з рис. 3.11, з підвищенням температури відбувається перерозподіл площ складових сигналів-компонентів, що свідчить про динамічну неоднорідність в системі резонуючих ядер фтору: нерухомі (P_2), локально-рухомі (P_1) та міжвузлові (P_3) йони [83, 108] та зміну їх кількості в кожній позиції.



Рисунок 3.12 — Трансформація спектру ЯМР F^{19} фториду KPbLaF₆ при збільшенні температури від 300 К (*a*) до 510 К (*б*).

Зі збільшенням температури йони фтору здійснюють теплові рухи з частотою ≥10⁴ Гц, при цьому диполь-дипольні ядерні взаємодії усереднюються і відбувається перерозподіл інтегральних інтенсивностей сигналів (рис. 3.12*б*). При температурах вищих за 500 К для спектрів ЯМР

досліджених зразків характерне домінування вузької компоненти (P_3), що пов'язано з присутністю високорухливих йонів фтору. Їх концентрація пропорційна площі компоненти P_3 , яка при 300 К складає ~ 13% і зростає з підвищенням температури, наближаючись до значень 48-50% при 510 К (рис. 3.13). При цьому збільшення кількості міжвузлових йонів відбувається за рахунок залучення частини локально рухомих йонів, а концентрація нерухомих залишається майже незмінною.



Рисунок 3.13 – Розподіл йонів фтору по місцях локалізації в кристалічній гратці при різних температурах.

Приймаючи до уваги значення хімічних зсувів для PbF₂, KF, LaF₃ та складного фториду KPbLaF₆, можна зробити висновок про розподіл аніонів фтору між відповідними структурними позиціями. «Малорухливими» (P_1) є іони фтору, локалізовані в координаційній сфері іонів K⁺, «локально рухливі» іони (P_2) знаходяться в оточенні іонів Pb²⁺, а «високорухливі» (P_3) – біля іонів La³⁺ (рис. 3.10).

Аналіз отриманих результатів ЯМР F^{19} спектроскопії та спектроскопії електрохімічного імпедансу дає підстави вважати, що електропровідність складних фторидів гагаринітової структур реалізується головним чином за рахунок міжвузлових аніонів фтору, концентрація яких зростає із збільшенням температури та залежить від катіонного оточення і структурних особливостей утворених катіонних підграток.

Висновки до розділу 3

У результаті проведених досліджень методом твердофазного синтезу отримані складні неорганічні фториди MPbLnF₆ (де M - K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb). Встановлено, що:

- синтезовані сполуки кристалізуються в гексагональній сингонії зі структурою гагарініту при Ln = La, Nd, Sm, Gd або в кубічній сингонії при Ln = Ho, Yb, Y;
- у температурному інтервалі 293–773 К електропровідність синтезованих фторидів задовільно апроксимується лінійним рівнянням в координатах lg σT-10³/T;
- стехіометричні фази мають приблизно на порядок величини меншу електропровідність, ніж тверді розчини. При цьому сполуки з Y³⁺ та Ho³⁺ мають найменшу енергії активації йонної рухливості та найбільшу електропровідність;
- серед полікристалічних сполук складу KPbLnF₆ найбільшу електропровідність має фаза на основі LaF₃, а для складу RbPbLnF₆ ця величина приблизно одного порядку для всіх досліджених фторидів лантаноїдів;
- йони фтору займають три структурно-нееквівалентні позиції у фторидній підгратці. Електропровідність забезпечується міжвузловими йонами фтору, про що свідчать значення енергії активації йонної рухливості та результати ЯМР-спектроскопії.

Розділ 4

ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ КУF₄ – PbF₂

4.1. Синтез фторидпровідних фаз квазібінарної системи КУF₄ – PbF₂

Синтез твердих розчинів в системі КҮF₄ – PbF₂ проводили твердофазним методом за методикою, описаною в розділі 2 (підрозділ 2.2.2).

Дифторид плюмбуму утворює кристали орторомбічної сингонії (пр. гр. *Pnma*), які при температурі 723 К переходять в β-модифікацію кубічної флюоритової структури (пр. гр. *Fm3m*) [64]. КҮF₄ кристалізується в гексагональній сингонії (рис. 4.1) [215]. Дифрактограми синтезованих вихідних сполук приведені на рис. 4.1, результати РФА відповідають літературним даним.



Рисунок 4.1 – Дифрактограми синтезованих зразків: $I - \beta$ -PbF₂, $2 - KYF_4$, $3 - K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$.

За правилом кристалохімічної компенсації [216] іони Pb²⁺ можуть заміщатися іонами K⁺ та Y³⁺за схемою:

$$2Pb^{2+} \rightarrow K^+ + Y^{3+}.$$

Встановлено, що однофазні тверді розчини в системі $KYF_4 - PbF_2$ утворюються в інтервалі концентрацій KYF_4 від 47,0 до 69,0 мол. %. Залежність розрахованих за результатами РФА параметрів елементарної комірки синтезованих зразків (додаток Б) від концентрації гетеровалентних замісників задовільно описується параболічною функцією (рис. 4.2), що не суперечить правилу Вегарда і пояснюється розміщенням гетеровалентних замісників в структурі твердого розчину [216].



Рисунок 4.2 – Залежність параметра елементарної комірки (*a*) від вмісту КУF₄.

4.2. Електропровідність полікристалічних зразків твердих розчинів гетеровалентного заміщення K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}

Електропровідність синтезованих зразків вивчали за методикою, приведеною в розділі 2.3.4. Годографи імпедансу всіх досліджених зразків твердих розчинів даної системи в комплексній площині Z'-Z" мають вигляд, характерний для переважної більшості розупорядкованих фаз (рис. 4.3). На імпедансних діаграмах, побудованих в координатах Найквіста, реєструється лише одне півколо, радіус якого при збільшенні температури та частоти зменшується. Наявність лише одного півкола на імпедансних діаграмах свідчить про відсутність внеску провідності поверхні кристалітів у власну об'ємну провідність досліджуваних зразків. Для перевірки цього припущення за рівнянням $2f_{\rm M}RC = 1$ оцінювали ємність комплексної електропровідності зразків при частотах $f_{\rm M}$ (1 МГц), що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл (рис. 4.3). Отримані значення (1,0-4,0)·10⁻¹¹ Ф мають порядок величини значно менший, ніж ємність електропровідності поверхні кристалітів (10⁻⁹ – 10⁻⁷) Ф [211].



Рисунок 4.3 – Імпедансні діаграми твердих розчинів $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$ при *x*=0,5 (*1*), 0,55 (*2*), 0,65 (*3*) при 300 К та твердого розчину $K_{0.5} Pb_{0.5} Y_{0.5} F_3$ при різних температурах в координатах Найквіста.

Еквівалентна схема для моделювання імпедансних спектрів наведена на рис. 4.4. Високочастотна область імпедансного годографа в дослідженому інтервалі температур описується елементами R1 та CPE1, що характеризують об'ємні властивості зразків. Послідовно з'єднаний каскад, що складається із опору R2 та елементів постійної фази CPE2 і CPE3, описує низькочастотну область імпедансного спектра і відповідає сукупності процесів, що протікають на межі розділу електрод/електроліт, тобто проявляються поляризаційні ефекти. Загальній електропровідності зразків відповідає опір R1 еквівалентної схеми.



Рисунок 4.4 – Електрична еквівалентна схема імпедансу комірок з твердими розчинами K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}.

Аналіз результатів імпедансметрії в координатах Боде (lg σ – lg f) показав, що такі залежності для всіх досліджених зразків однотипні. Їх загальний на прикладі імпедансних діаграм зразків вигляд складу $K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$ та $K_{0.55}Pb_{0.45}Y_{0.55}F_{3.1}$ приведено рис. 4.5. На залежностях умовно можна виділити три дільниці. В області низьких частот (до декількох десятків Гц в залежності від складу та температури) імпедансні діаграми в координатах Боде описують зміну провідності досліджуваного зразку, що спричинена поляризаційними ефектами та концентраційними змінами в приелектродних шарах комірки. При частотах 1 Гц – 10 кГц (в залежності від складу та температури) на діаграмах реєструється область середнестатистичної об'ємної провідності полікристалічних зразків. І, нарешті, при частотах f_0 , що перевищують певні критичні значення, для кожного із досліджуваних зразків реєструються дільниці, що характеризують обумовлені релаксаційні ефекти, структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду, в даному випадку аніонів фтору [212].



Рисунок 4.5 – Залежність дійсної складової провідності твердих розчинів $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3(a)$ і $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}(b)$ при різних температурах: *I* – 343 K; *2* – 423 K; *3* – 493 K; *4* – 573 K; *5* – 623 K.

Залежності такого типу характерні для переважної більшості твердих електролітів і задовільно апроксимуються модельними уявленнями про

стрибковий механізм провідності [48, 211, 212, 217], згідно з яким виконується наступне рівняння:

$$\sigma_f = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right], \tag{4.1}$$

де σ_0 – електропровідність при частоті f = 0 (власна об'ємна електропровідність полікристалічного зразку), f_0 – частота, що характеризує перехід в частотнозалежну область електропровідності, n – показник ступеню, що набуває значень від 0,5 до 1,0 [209]. При $f = f_0 \sigma_i = 2\sigma_0$ [210].

Методом найменших квадратів із залежностей електропровідності від частоти в координатах lg σ – lg f можна також визначити не лише σ_0 , але й f_0 та n синтезованих зразків.

У роботах [218, 219] запропоновано аналізувати залежність електропровідності твердих електролітів від частоти в системі приведених безрозмірних координат: $\lg \sigma_f / \sigma_0 - \lg f / f_0$. Такий аналіз дозволяє отримувати додаткову інформацію про перенос заряду в твердих електролітах. Зокрема, якщо електропровідність та механізм релаксаційних процесів не залежать від носіїв заряду та температури, то концентрації частотні спектри електропровідності зразків різного складу будуть описуватись однією й тією ж функціональною залежністю. Якщо ця умова не виконується, то й залежності електропровідності від частоти в системі безрозмірних координат будуть різними.

Аналіз отриманих даних показав, що залежності електропровідності від частоти у наведених безрозмірних координатах для зразків твердих розчинів різного складу задовільно описуються однією й тією ж функціональною кривою (рис. 4.6 – 4.7).

Це може свідчити на користь того, що механізм електропровідності та релаксаційних процесів у досліджених фторидпровідних фазах не залежить від температури та вмісту гетеровалентного замісника.



Рисунок 4.6 – Частотні спектри електропровідності полікристалічних зразків $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$ при 673 К для х: 1 – 0,5; 2 – 0,55; 3 – 0,65 в приведеній системі координат.



Рисунок 4.7 – Частотні спектри електропровідності полікристалічного зразку твердого розчину $K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$ при різних температурах: I - 363 K; 2 - 423 K; 3 - 493 K; 4 - 573 K; 5 - 623 K в приведеній системі координат.

Залежність електропровідності зразків від температури з вмістом гетеровалентного замісника (КҮҒ₄), що не перевищує 50,0 мол.%, задовільно описується рівнянням Ареніуса-Френкеля (3.1) (рис. 4.8). Температурні залежності зразків з більшим вмістом КҮҒ₄ мають складніший характер. При температурах, вищих за 500 К реєструється різке зростання електропровідності з подальшим виходом на прямолінійну ділянку (рис. 4.8). Така залежність зумовлена, можливо, збільшенням концентрації дефектів фторидної підгратки флюоритової структури за рахунок компенсації різниці зарядів Pb^{2+} і гетеровалентних катіонів K^+ та Y^{3+} . Згідно [220, 221] розупорядкування аніонної підгратки та збільшення концентрації рухливих дефектів сприяють збільшенню рухливості аніонів фтору.

Результати ДТА показали, що будь-які теплові ефекти, пов'язані з поліморфними перетвореннями синтезованих фаз, у температурному інтервалі 293÷1073 К відсутні.



Рисунок 4.8 – Залежність електропровідності синтезованих зразків твердих розчинів: $I - K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$; $2 - K_{0,55}Pb_{0,45}Y_{0,55}F_{3,1}$; $3 - K_{0,6}Pb_{0,4}Y_{0,6}F_{3,2}$; $4 - K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ від температури.

Різке підвищення електропровідності синтезованих фаз (на 2 порядки величини) при нагріванні спостерігається в досить вузькому інтервалі температур (500 – 570 K).

Параметри електропровідності синтезованих фаз (табл. 4.3) оцінювали за рівнянням Арреніуса-Френкеля (3.1). Аналіз отриманих результатів показав, що зі збільшенням вмісту КҮҒ₄ в синтезованих зразках електропровідність в високотемпературній області зростає, а енергія активації прямопропорційно зменшується (рис.4.9).

При впровадженні В кристалічну гратку β -PbF₂ фторидів гетеровалентних катіонів в структурі флюоритової фази з'являються надлишкові міжвузлові аніони фтору, які, скоріш за все, є додатковими носіями заряду і при певних температурах приймають участь в його переносі. Даний факт підтверджують розраховані значення енергії активації локальної фторид-іонів (0,3–0,6 еВ). Наявність рухливості великої кількості гетеровалентних катіонів К⁺ та Y³⁺ призводить до суттєвої деформації аніонної підгратки, але при цьому, згідно даних РФА, середня загальна симетрія комірки залишається незмінною.

Зразок	Δ <i>Τ</i> , Κ	ΔE_a , eB	lg(A), (См/см)·К	σ, См/см	Т, К
$K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$	350-773	0,61 ±0,01	4,86	1,1·10 ⁻⁶ 1,0·10 ⁻²	362 773
K _{0,55} Pb _{0,45} Y _{0,55} F _{3,1}	351-513	0,59 ±0,01	3,54	6,3·10 ⁻⁸ 1,2·10 ⁻⁵	363 513
	583–773	$0,45 \pm 0,01$	3,88	1,5·10 ⁻³ 6,0·10 ⁻³	583 773
K _{0,6} Pb _{0,4} Y _{0,6} F _{3,2}	333-463	0,52 ±0,01	2,81	4,2·10 ⁻⁸ 4,0·10 ⁻⁶	333 463
	563–773	0,43 ±0,01	3,72	$2,2\cdot10^{-3}$ $1,5\cdot10^{-2}$	563 773
K _{0,65} Pb _{0,35} Y _{0,65} F _{3,3}	350-503	0,57 ±0,01	3,54	8,1·10 ⁻⁸ 1,7·10 ⁻⁵	350 503
	593–773	0,30 ±0,01	2,99	4,6·10 ⁻³ 1,3·10 ⁻²	593 773

Таблиця 4.3 – Параметри електропровідності твердих розчинів K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}

Отримані значення енергій активації та залежність від концентрації гетеровалентних катіонів-замісників (K⁺ та Y³⁺) дають підстави вважати, що електропровідність синтезованих фаз забезпечується переважно міжвузловими аніонами фтору [220, 221]. За модельним уявленням [221] про гауссівський розподіл енергії міграції йонів фтору для твердих розчинів $(1-x)PbF_2 - xMF_3$ характерне зниження енергії активації локальних рухів

фторидної підгратки при збільшенні концентрації МF₃. Це може бути обумовлено збільшенням кількості міжвузлових йонів фтору в структурі твердого розчину.

Характер залежності електропровідності та енергії активації йонної рухливості синтезованих фаз від концентрації КҮГ₄ наведено на рис.4.9.



Рисунок 4.9 – Залежність електропровідності (*a*) і енергії активації (б) твердих розчинів K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} від концентрації KYF₄ при 700 К.

4.3 Електронна складова провідності твердих розчинів заміщення К_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}

Вклад електронної провідності синтезованих фторидпровідних фаз визначали методом Хебба-Вагнера [208] з вольтамперних характеристик електрохімічної комірки Ni + NiF₂ + CaF₂ | електроліт | Pt. Детально опис методики визначення електронної провідності приведено в підрозділі 2.3.5.

При накладенні електричного поля фторид-іони рухаються до блокуючого платинового електроду і накопичуються в анодному просторі. Через деякий проміжок часу струм в комірці падає і досягає певного стаціонарного значення (рис. 4.10), яке залежить від концентрації електронів і (або) дірок у твердому електроліті згідно рівняння (2.3).

Якщо в комірці досягається умова, коли реалізується в основному електронна провідність *n*-типу ($\sigma_n > \sigma_p$), то струм, який протікає через комірку, описуватиметься рівнянням (2.4). Із цього витікає, що на залежності

 $I_s = f(E)$ при певних значеннях потенціалів повинна спостерігатися область, в якій струм досягає стаціонарних значень I_s , що й фіксується під час експерименту (рис. 4.11).



Рисунок 4.10 – Залежність сили струму, що проходить через комірку Ni+NiF₂+CaF₂| K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F₃ | Pt, від тривалості поляризації (*E*=1,0 B) при 573 К.



Рисунок 4.11 – Залежність сили струму, що проходить через комірку Ni+NiF₂ | K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} | Pt, від прикладеної напруги при 573 К для x: a - 0,5; $\delta - 0,55; s - 0,6; c - 0,65.$

У деяких випадках час досягнення стаціонарного стану становить декілька годин. У даній області виконується умова EF >> RT, при якій залежність між стаціонарним струмом I_s та електронною провідністю σ_n описується рівнянням (2.5).За даним рівняннями (2.5-2.6) була виконана оцінка електронної провідності та чисел переносу йонів фтору у синтезованих зразках твердих розчинів $K_x Pb_{1-x}Y_xF_{2x+2}$. Отримані результати приведені в табл. 4.4.

Зразок	<i>I</i> _s , μΑ	<i>о</i> пит, См/см	<i>о_n</i> , См/см	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	3.1.10-3	$1.8 \cdot 10^{-5}$	0.99
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	1.3.10-3	$9.4 \cdot 10^{-5}$	0.93

Таблиця 4.4 - Електрофізичні характеристики твердих розчинів при 573 К

Аналіз отриманих результатів показав, що за одних і тих же умов електронна провідність синтезованих фаз даної системи на 2 порядки величини менша за йонну, а числа переносу йонів фтору близькі до одиниці. Заміна частини йонів плюмбуму обумовлює збільшення іонної провідності.

4.4. Рухливість йонів фтору в полікристалічних зразках твердих розчинів K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}

Додаткову інформацію про природу носіїв заряду в синтезованих фторидпровідних фазах системи KYF₄–PbF₂ отримували методом високотемпературної ЯМР ¹⁹F спектроскопії [30]. Методика проведення експерименту приведена в підрозділі 2.3.3.

Спектри ЯМР ¹⁹F твердих розчинів $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$, отримані при температурах нижчих за 350 К, представлені широкими асиметричними

лініями ($\Delta H \sim 21$ і 26 кГц для x = 0.5 і 0.65 відповідно) (рис. 4.12). Така форма спектрів обумовлена наявністю аніонів фтору, що відрізняються оточенням та характером зв'язку з оточуючими катіонами в матриці синтезованих фаз. Спектр ЯМР зразку K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F₃, наприклад, можна представити як комбінацію трьох складових: Р1 і Р2 гауссової форми і Р3 лоренцевої форми з хімічним зсувом ~ 0, -71 і -31 м.ч. при 300 К відповідно (рис. 4.13а). Аналогічні дані отримано при розкладанні експериментального спектра зразка 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 Ір1 + Ір2 → Ір3 (рис. 4.13б). Отримані результати свідчать. шо в кристалічній гратці синтезованих зразків вже при температурах, близьких до кімнатних (300 К), аніони фтору знаходяться в трьох різних позиціях, а саме: в позиції нерухомих (F1) і локально рухомих (F2) фторидних підсистем, а також в міжвузлових високорухливих позиціях (F3). При температурах вищих за 500 К для досліджених зразків характерне домінування позиції (F3), що проявляється на спектрах ЯМР у вигляді вузької компоненти (Р₃).



Рисунок 4.12 – Трансформація спектрів ЯМР ¹⁹*F* твердих розчинів $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3(a)$ і $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}(b)$ при зміні температури.

Отримані результати свідчать про те, що в структурі синтезованих фторидпровідних фаз фторид-іони займають три структурно-неоднорідні позиції, що відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку М – F. Такий характер розподілу аніонів фтору притаманний переважній більшості фторидпровідних фаз флюоритової структури [28, 30]. Із підвищенням температури відбувається еволюція рухливості аніонів фтору в аніонній підгратці: жорстка гратка → локальна рухливість → трансляційна міграція (дифузія) іонів фтору та зміна концентрації носіїв заряду. Це можна відслідкувати методами ЯМР ¹⁹F спектроскопії.

Із підвищенням температури відбувається трансформація спектрів ЯМР ¹⁹F досліджуваних зразків і перерозподіл площ сигналів-суперпозицій (рис. 4.12, 4.13).



Рисунок 4.13 – Спектри ЯМР ¹⁹F твердого розчину $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ при температурах 300 К (*a*) та 600 К (*б*) та трансформація їхніх компонентів P_1 , P_2 та P_3 .

Знаючи площу складових сигналів-компонентів, можна оцінити кількість аніонів фтору, що знаходяться в тій чи іншій позиції. Їх концентрація пропорційна площі відповідного компоненту [67]. Так, наприклад, площа складового компоненту P_3 зразків $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ та $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ при 300 К складає ~ 15% і зростає зі збільшенням

температури, наближаючись до значень 64-67% при 600 К (рис. 4.14-4.15). Концентрація міжвузлових аніонів фтору (F3) у синтезованих зразках зростає за рахунок залучення аніонів із позицій (F1) та (F2).



Рисунок 4.14 – Розподіл аніонів фтору по місцях локалізації у кристалічній гратці зразку твердого розчину K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F₃ при різних температурах.



Рисунок 4.15 – Залежності концентрації іонів фтору в позиції F_3 в зразках твердих розчинів $K_{0,65}Pb_{0,35}Y_{0,65}F_{3,3}$ (1) і $K_{0,5}Pb_{0,5}Y_{0,5}F_3$ (2) від температури.

Складна форма спектральної лінії при низьких температурах свідчить про «жорсткість» підгратки ядер, що резонують. Долаючи структурноенергетичні бар'єри, резонуючі ядра роблять теплові рухи з частотою $\geq 10^4$ Гц, тому спектр звужується за рахунок усереднення ядерних дипольдипольних взаємодій.

Результати високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії дають підстави вважати, що у фторидній підгратці синтезованих фаз одночасно присутні іони фтору в трьох нееквівалентних позиціях: нерухома фторидна підсистема (F1), підсистема з локальними рухами (F2) і міжвузлові йони фтору (F3).

Висновки до розділу 4

- У системі xKYF₄ (1-x)PbF₂ утворюються фторидпровідні фази тверді розчини гетеровалентного заміщення зі структурою флюориту, область існування яких знаходиться в межах 0,47 ≤ x ≤ 0,69;
- електропровідність синтезованих фаз вища за провідність вихідного фториду плюмбуму та при нагріванні різко зростає у вузькому інтервалі температур (500–570 К), що обумовлено збільшенням концентрації міжвузлових аніонів фтору у флюоритовій матриці за рахунок компенсації зарядів йонів плюмбуму та гетеровалентних замісників;
- при збільшенні вмісту КҮҒ₄ у складі синтезованих фаз енергія активації електропровідності зменшується, а питома електропровідність зростає, що вказує на міжвузловий механізм міграції аніонів фтору у флюоритовой матриці;
- трансформація спектрів ЯМР ¹⁹F при нагріванні свідчить про наявність структурно-нееквівалентних аніонів фтору в матриці синтезованих фаз і динамічну неоднорідність системи резонуючих ядер фтору. При цьому провідність зразків забезпечується міжвузловими аніонами фтору.

Розділ 5

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

5.1. Синтез та електропровідні властивості β-PbSnF₄

Серед відомих на сьогодні твердих фторидпровідних фаз особливу увагу привертає β-PbSnF₄, який завдяки особливостям будови кристалічної гратки має високу йонну провідність вже при кімнатній температурі і може бути нових фторидпровідних використаний для синтезу сполук. Характерною особливістю будови кристалічної гратки β -PbSnF₄ є послідовне чередування шарів катіонів за схемою PbPbSnSnPbPb... вздовж осі с [198, 201]. Йонна провідність при кімнатній температурі реалізується за рахунок дифузії міжвузлових аніонів F⁻ в шарах Pb²⁺-Sn²⁺. При температурах, близьких до точки плавлення, аніонна міграція проявляється вже в різних шарах катіонів Pb²⁺– Pb²⁺, Pb²⁺– Sn²⁺, Sn²⁺– Sn²⁺ [201].

Відмічено [199], що фазовий склад та електропровідні властивості PbSnF₄ в значній мірі залежать від способу отримання та термічної обробки. Так, провідність пресованих полікристалічних зразків, отриманих осадженням, становить $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ при 294 К; методом гідротермального синтезу – $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}$ См/см при 300 К, а зразки, отримані плавленням, мають провідність порядку $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 300 К [199].

Враховуючи вищезазначене, для синтезу PbSnF₄ та твердих розчинів гетеровалентного заміщення на його основі було обрано метод плавлення.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що в результаті сплавлення β -PbF₂ та SnF₂, взятих у стехіометричному співвідношенні, утворюється β -модифікація PbSnF₄ (тетрагональна сингонія, пр. гр. *P4/nmm*). На рисунку 5.1 представлено дифрактограму отриманого фториду. Розраховані параметри елементарної комірки a = 4,207 та c = 11,436 Å відповідають табличним данним (PDF-2 № 35-1086) [222].



Рисунок 5.1 – Дифрактограма синтезованого полікристалічного зразку β-PbSnF₄.

Методом Хебба-Вагнера [208-209] (підрозділ 2.3.5) визначено внесок електронної та діркової провідності у загальну провідність PbSnF₄. На рис. 5.2. приведено вольтамперометричну залежність синтезованого зразку, із якої визначено струм насичення I_s та за рівнянням (2.5) розрахована електронна складова провідності σ_n .

Залежність питомої електропровідності β -PbSnF₄ від температури в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля (lg σT – 1000/T) представлена на рис. 5.3*a*. Вона характеризується двома прямолінійними ділянками з незначним перегином при ~ 420 К. Енергія активації електропровідності в інтервалі температур 293–420 К складає 0,075 еВ, а в діапазоні 420–573 К – 0,145 еВ, що узгоджується з літературними даними [223].

Аналіз отриманих результатів показав, що електронна провідність PbSnF₄ в напівлогарифмічних координатах lg σT – 1000/T також задовільно апроксимується прямолінійною залежністю (рис. 5.3*б*) та на 2-3 порядки величини менша за йонну. Діркова провідність даної сполуки при 453 К ще менша за електронну і складає $\sigma_p = 1,7 \cdot 10^{-27}$.



Рисунок 5.2 – Залежність струму, що проходить через комірку Ni+NiF₂+CaF₂|PbSnF₄|Pt, від прикладеної напруги при T = 453 K.



Рисунок 5.3 – Залежність провідності полікристалічного зразку β -PbSnF₄ від температури: a – загальна; δ – електронна.

За формулою (2.6) оцінювали числа переносу аніонів фтору в синтезованих полікристалічних зразках β -PbSnF₄. Встановлено, що числа переносу йонів фтору близькі до теоретичних та вищі за 0,98.

Виконані дослідження показали, що β -PbSnF₄ характеризується досить низькою електронною провідністю, яка більш ніж на два порядки величини менша за йонну.

5.2. Синтез твердих розчинів заміщення Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

Вище було зазначено, що на основі β -PbSnF₄ можуть бути створені нові фторидпровідні електроліти з високою питомою провідністю. Тому виявлення взаємозв'язку між складом, будовою та електропровідністю складних фторидів на основі β -PbSnF₄ є не лише науковою, але й прикладною проблемою.

Тверді розчини гетеровалентного заміщення в системі $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ синтезували в два етапи. Спочатку методом спікання при 973 К протягом 3 год отримували гетеровалентні тверді розчини в системі $(1-x)PbF_2 - xYF_3$ [204], що кристалізуються у флюоритовому структурному типі як і вихідний β -PbF₂ (пр. гр. *Fm3m*). На другому етапі тверді розчини Pb_{1-x}Y_xF_{2+x} сплавляли з еквімолярною кількістю дифториду стануму [199]. При цьому утворювались тверді розчини тетрагональної сингоніїї (пр. гр. *P4/nmm*), ізоструктурні β -PbSnF₄ (рис. 5.4, додаток В).



Рисунок 5.4 – Дифрактограми синтезованих сполук: $I - PbF_2$; $2 - \beta$ -PbSnF₄; $3 - Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$.

Аналіз отриманих результатів показав, що тверді розчини $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$ утворюються в інтервалі концентрацій 1,0 – 29,0 мол.% YF₃ і у порівнянні з β -PbF₂ мають менші розміри елементарних комірок (рис. 5.4.1). Так, наприклад, у зразка твердого розчину складу $Pb_{0,71}Y_{0,29}F_{2,29}$ параметр a =5,886 (1) Å, у той час як у β -PbF₂ він становить 5,940 (1) Å. Зменшення параметрів комірки може бути обумовлено різницею розмірів радіусів катіонів Pb²⁺ та Y³⁺ (1,29 і 1,02 Å відповідно).

На другому етапі синтезу в концентраційному інтервалі $0 < x \le 0,17$ мол. част. YF₃ утворюються тверді розчини Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} тетрагональної сингонії, ізоструктурні β-PbSnF₄ (рис. 5.6.3). При цьому заміщення частини йонів Pb²⁺ йонами Y³⁺ сприяє збільшенню розмірів елементарної комірки отриманих сполук. Так, наприклад, об'єм елементарної комірки зразка Pb_{0,83}Y_{0,17}SnF_{4,17} становить 103,301 Å³, у той час як у чистого β-PbSnF₄ значення його сягають 101,51 Å³ (додаток В). Залежність параметрів елементарних комірок синтезованих сполук від вмісту в них трифториду ітрію задовільно апроксимуються правилами Вегарда і Ретгерса (рис. 5.5) [216].



Рисунок 5.5 – Залежність параметрів і об'єму елементарної комірки твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ від вмісту YF_3 .

У системі (1-*x*)PbF₂ – *x*YF₃ – SnF₂ в інтервалі концентрацій $0 < x \le 0,17$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення тетрагональної сингонії, ізоструктурні β -PbSnF₄.

5.3. Електропровідність твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

На рисунку 5.6 представлені типові залежності комплексної електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} різного складу від частоти й температури в координатах Найквіста.

На імпедансних діаграмах всіх досліджених зразків в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність. Ця ділянка імпедансної діаграми свідчить про поляризацію межі розділу електроліт/блокуючий електрод, що виникає внаслідок зміни балансу йонів в приелектродному шарі твердого електроліту під дією зовнішнього електричного поля.

Зі збільшенням температури та вмісту трифториду ітрію в твердих розчинах радіус деформованих півкіл зменшується (рис. 5.6*a*), а самі вони зміщуються в область більш високих частот. При досить високих температурах (рис. 5.6*в*) електропровідність зразка можна оцінити тільки при аналізі залежності дійсної складової комплексної електропровідності від частоти в координатах Боде, або мостовим методом при частотах, що виключають вплив блокуючих електродів і частотнозалежну складову імпедансу [48, 211]. Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для невпорядкованих йонпровідних електролітів з релаксаційними процесами, зумовленими структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду – аніонів фтору [212]. При коливальному русі аніонів фтору виникає випадкове електричне поле, яке впливає на величину енергетичних бар'єрів між місцями їх локалізації в кристалічній гратці синтезованих фторидів.


Рисунок 5.6 – Імпедансні діаграми полікристалічних зразків твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ при 293 К (*a*) та зразку складу $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$ при 293 К (*b*), 373 і 473 К (*b*).

Форма отриманих імпедансних діаграм свідчить про відсутність істотного внеску провідності поверхні кристалітів синтезованих фаз у їх загальну об'ємну провідність. Підтвердженням цього є розраховані значення ємності комплексної провідності зразків при частотах $f_{\rm M}$, що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл. Їх величина має порядок $(1,0-4,0)\cdot10^{-11}$ і значно менша, ніж ємність провідності поверхні кристалітів (10⁻⁹ - 10⁻⁷) Ф [212].

Моделювання процесів переносу на основі отриманих спектрів імпедансу в комірці із синтезованими фторидами при 293 К дозволяє запропонувати наступні еквівалентні схеми (рис. 5.7). При низьких температурах імпедансні спектри описуються схемою, представленою на рис. 5.7*a*. Високочастотна область імпедансного годографа описується елементами R1 та CPE1, що характеризують об'ємні властивості зразків. Послідовно з'єднаний каскад, що складається із опору R2 та елементів постійної фази СРЕЗ і СРЕЗ, описує низькочастотну область імпедансного спектра і відповідає сукупності процесів, що протікають на межі розділу електрод/електроліт, тобто проявляються поляризаційні ефекти. Загальній провідності зразків відповідає опір *R1* еквівалентної схеми.

При високих температурах імпедансні спектри можна описати за допомогою схеми, що складається із елементів *R1* та *CPE1*, який відповідає загальному опору матеріалу та ємнісній складовій імпедансу, і елементу постійної фази *CPE3*, що описує поляризаційні ефекти на межі електрод/електроліт (рис. 5.76).



Рисунок 5.7 – Електричні еквівалентні схеми імпедансу комірок з твердими розчинами $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ при 293 К (*a*) та 473 К (*б*).

Залежності електропровідності отриманих зразків $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ від частоти і температури в координатах Боде представлені на рисунку 5.8.

В області низьких частот на отриманих залежностях реєструються ділянки, що характеризують вплив блокуючих електродів на величину вимірюваної провідності. Він обумовлений концентраційними змінами складу приелектродних шарів твердих розчинів і проявляється тим більшою мірою, чим вища температура та менша частота зовнішнього електричного електропровідності поля (рис. 5.8б). Середньостатистичній об'ємній синтезованих зразків відповідає ділянка в області середніх частот. Зі збільшенням температури вона (як і півкола на рис. 5.6а) зміщується в область високих частот. I, нарешті, в області високих частот (в даному >1·10⁴ Гц) на діаграмах Боде ресструсться випадку зростання електропровідності, обумовлене збільшенням кількості аніонів фтору, здатних подолати потенційний бар'єр між місцями їх локалізації під дією зовнішнього електричного поля.



Рисунок 5.8 – Залежність дійсної складової електропровідності полікристалічних зразків $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ різного складу при 293 К (*a*) та твердого розчину $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$ при різних температурах (*б*).

Такі залежності електропровідності від частоти типові для переважної більшості йонних провідників і задовільно описуються модельними

уявленнями про стрибковий механізм електропровідності [211, 212], згідно з якими виконується співвідношення (4.1). При $f = f_0 \sigma_i = 2\sigma_0$ [212].

Методом найменших квадратів була виконана оцінка параметрів f_0 , σ_0 і *n* синтезованих зразків. Аналіз отриманих значень показав, що вони практично не залежать від концентрації гетеровалентного замісника (рис. 5.9). Показник ступеня *n* має значення близькі до 1,0. Це може свідчити про те, що механізм переносу заряду істотно не залежить ні від концентрації мобільних аніонів фтору, ні від їх розподілу по частотах (енергіям) перескоку.



Рисунок 5.9 – Залежність параметрів f_0 і σ_0 від концентрації YF₃ в твердих розчинах Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}.

Залежність власної об'ємної провідності синтезованих зразків від температури задовільно описується рівнянням Арреніуса-Френкеля (3.1), причому на ній для кожного із синтезованих зразків Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}, у тому числі і для β -PbSnF₄, у температурному інтервалі 435–475 К реєструється (рис. 5.10), так званий "фарадеївський фазовий перехід", перегин притаманний більшості електролітів флюоритовою твердих 3 та антифлюритовою структурою [10].



Рисунок 5.10 – Залежність питомої електропровідності полікристалічних зразків Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} від температури.

Вважають [33], що його поява обумовлена енергетично активованими структурними змінами твердого електроліту, завдяки яким збільшується кількість додаткових каналів електропровідності рухливих аніонів фтору між місцями їх локалізації та вільними вакансіями. При певній температурі T_{κ} практично всі мобільні йони набувають енергії, достатньої для подолання енергетичного бар'єра, що розділяє місця їх локалізації. При цьому внаслідок теплових коливань катіонів плюмбуму та стануму з'являються додаткові канали електропровідності для йонів фтору ("*gate model*" [34]). При подальшому збільшенні температури концентрація носіїв заряду практично не змінюється, а збільшення загальної електропровідності обумовлено переважно структурними змінами твердого електроліту.

Із урахуванням того, що температура впливає як на концентрацію носіїв заряду, так і на структурні параметри твердих електролітів, рівняння Арреніуса-Френкеля можна представити таким чином

$$\sigma_f T = A \exp(-\frac{\Delta E_a}{kT}) = A \exp(-\frac{\Delta E_{an} + \Delta E_{a\partial\kappa}}{kT}), \qquad (5.1)$$

де A – передекспоненціальний множник, ΔE_a – енергія активації

електропровідності, ΔE_{an} — енергія активації утворення рухливих йонів фтору, $\Delta E_{a\partial\kappa}$ — енергія активації утворення додаткових каналів електропровідності.

На рисунку 5.11 представлена залежність енергії активації електропровідності синтезованих зразків до та після «фарадеївського фазового переходу» залежно від концентрації гетеровалентного замісника. До температури T_{κ} при вмісті YF₃ 9-10 % мол. домінуючим фактором, що визначає загальну електропровідність, є концентраційний.



Рисунок 5.11 — Залежність енергії активації електропровідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ від вмісту YF_3 до (1) та після (2) «фарадеївського фазового переходу».

Вище температури «фарадеївського фазового переходу» енергії активації синтезованих зразків практично не залежать від концентрації гетеровалентного замісника та близькі до величини вихідного β -PbSnF₄ (табл. 5.1).

Електропровідність отриманих зразків при невисокому вмісті йонів ітрію ($x \le 0,07$) значно нижча, ніж у вихідного β -PbSnF₄. Зразок складу Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09} має практично однакові значення електропровідності зі стехіометричною фазою β -PbSnF₄ у високотемпературній області (рис. 5.10).

У зразках, що містять більше 10,0 мол.% YF₃, істотний внесок у загальну електропровідність вносять структурні зміни твердого електроліту

при нагріванні. Енергія активації в високотемпературній області вища, ніж у низькотемпературній, і збільшується зі збільшенням концентрації гетеровалентного замісника. Найвищу електропровідність має зразок складу $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$. У високотемпературній області вона на порядок величини більша, ніж у β -PbSnF₄ [224].

Зразок	ΔE_a , eB	lg(A), (См/см)·К	σ, См/см	<i>Т</i> , К
β-PhSnF₄	0,36	4,19	9,02·10 ⁻⁴	373
	0,2	2,27	$1,88 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0.07}Y_{0.03}SnF_{4.03}$	0,48	4,49	7,84·10 ⁻⁵	373
4.05	0,25	1,92	$2,65 \cdot 10^{-3}$	573
$Pb_{0.95}Y_{0.05}SnF_{4.05}$	0,40	3,83	$2,47 \cdot 10^{-4}$	373
	0,18	1,39	3,34·10 ⁻³	573
$Pb_{0.01}Y_{0.00}SnF_{4.00}$	0,47	5,42	5,36.10-4	373
1 00.91 1 0.090 11 4.09	0,30	3,32	$3,07 \cdot 10^{-2}$	573
$Pb_{0.80}Y_{0.11}SnF_{4.11}$	0,54	3,01	1,67.10-3	373
1 00.89 1 0.110111 4.11	0,17	7,18	0,0606	573
$Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$	0,53	4,28	4,41.10-3	373
	0,24	7,42	0,21	573
$Pb_{0.82}Y_{0.17}SnF_{4.17}$	0,72	4,7	3,25·10 ⁻²	373
4.1/	0,30	9,99	0,128	573

Таблиця 5.1 - Параметри електропровідності твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

Із наведених на рис. 5.11 даних випливає, що при температурах нижче 300 К електропровідність синтезованих твердих розчинів практично не залежить від концентрації гетеровалентного замісника, а при *T*>350 К вона зростає зі збільшенням концентрації YF₃.



Рисунок 5.11 – Ізотерми електропровідності синтезованих зразків твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} з різним вмістом гетеровалентного замісника.

Для оцінки впливу вкладів концентрації і рухливості носіїв заряду на електропровідність твердих електролітів, механізм і природу релаксаційних провідності різних процесів частотні спектри при температурах проаналізовано в системі наведених безрозмірних координат: $\lg \sigma_f / \sigma_0 - \lg f / f_0$ (рис. 5.12) [217, 218]. Якщо електропровідність та механізм релаксаційних процесів не залежать ні від концентрації носіїв заряду, ні від температури, то частотні спектри електропровідності зразків різного складу в даній системі координат при різних температурах будуть описуватись однією й тією ж функціональною залежністю. Якщо ця умова не виконується, то й функціональні залежності електропровідності від частоти в системі безрозмірних координат будуть різними. Із наведених даних видно, що в координатах lg $\sigma_f / \sigma_0 - \lg f / f_0$ залежність електропровідності зразків різного від частоти задовільно апроксимується однією й тією складу ж функціональною залежністю. Це дає підстави вважати, що концентрація гетеровалентного замісника істотно не впливає на електропровідність і природу релаксаційних процесів в даній системі.



Рисунок 5.12 – Частотні спектри електропровідності твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} при 298 К.

Вище, на підставі аналізу залежності електропровідності синтезованих твердих розчинів від температури та концентрації замісника (рис. 5.10-5.12), було відзначено, що електропровідність зразків, що містять більше 10,0 мол.% YF₃, істотно залежить від рухливості аніонів фтору, яка зростає зі збільшенням температури. Аналіз частотних спектрів електропровідності Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13} у безрозмірних координатах підтверджує цей зразка висновок (рис. 5.13). 3i збільшенням температури спостерігається трансформація ізотерм і збільшення загальної електропровідності [225].



Рисунок 5.13 – Залежність електропровідності твердого розчину Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13} від приведеної частоти при різних температурах.

5.4. Електронна провідність полікристалічних зразків твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

Методом Хебба-Вагнера [208-210] із вольтамперних характеристик електрохімічної комірки (–)Ni+NiF₂+CaF₂|Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}|Pt(+) виконана оцінка вкладу електронної складової в загальну електропровідність отриманих фторидів (підрозділ 2.3.5).

При певних значеннях потенціалів на вольтамперних залежностях реєструється область стаціонарних значень струму (рис. 5.14).

Вклад електронної складової в загальну електропровідність та числа переносу аніонів фтору розраховували за рівняннями (2.5 та 2.6), наведеними у підрозділі 2.3.5. Отримані значення σ_{en} та t_{ga} представлені в таблиці 5.2.



Рисунок 5.14 – Вольтамперна характеристика електрохімічної комірки (-)Ni+NiF₂+CaF₂|Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}|Pt(+) при 453 К.

Із даних, представлених на рисунку 5.15, видно, що числа переносу аніонів фтору в твердих розчинах практично не залежать від концентрації гетеровалентного замісника, а електрона провідність на два порядки величини менша за йонну.

Зразок	<i>σ</i> _{ел} , См/см	<i>σ</i> _{пит} , См/см	$t_{\rm F}$
$Pb_{0.97}Y_{0.03}SnF_{4.03}$	1.12.10-5	3.82.10-4	0.97
$Pb_{0.95}Y_{0.05}SnF_{4.05}$	3.81.10-6	5.87.10-4	0.99
$Pb_{0.93}Y_{0.07}SnF_{4.07}$	$2.44 \cdot 10^{-5}$	6.49·10 ⁻⁴	0.96
$Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09}$	6.26·10 ⁻⁵	0.00327	0.98
$Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$	2.61.10-4	0.028	0.99
$Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$	9.60·10 ⁻⁵	0.081	0.99
$Pb_{0.85}Y_{0.15}SnF_{4.15}$	6.09·10 ⁻⁵	0.014	0.99
$Pb_{0.83}Y_{0.17}SnF_{4.17}$	9.73·10 ⁻⁵	0.053	0.99

Таблиця 5.2 – Електронна провідність та числа переносу сполук Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}



Рисунок 5.15 – Залежність чисел переносу (1), йонної (2) та електронної (3) провідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ при 453 К.

5.5. Природа носіїв заряду в полікристалічних зразках твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

Важливу інформацію про природу носіїв заряду в досліджуваній системі отримували методом ЯМР ¹⁹*F* спектроскопії (підрозділ 2.3.3).

Форма спектрів ЯМР ¹⁹F, що відображає динамічний стан аніонів фтору, визначається природою катіонів M^{n+} , що їх оточують, і характером зв'язку M - F.

На рис. 5.16 представлені спектри ЯМР ¹⁹F вихідних сполук (PbF₂, SnF₂, YF₃) та синтезованого полікристалічного твердого розчину Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}. Для дифториду плюмбуму при 300 К характерний спектр, що свідчить про наявність двох структурних позицій йонів фтору в аніонній підгратці ($\delta \sim -65$ та 2 м.ч.). Спектри дифториду стануму та трифториду ітрію мають інший характер. Їх форма (суперпозиція трьох сигналів) обумовлена наявністю трьох структурно-нееквівалентних позицій йонів фтору в матриці досліджуваних сполук ($\delta \sim -9$, -45, -118 м.ч. та -8, -76, -141 м.ч. для SnF₂ та YF₃ відповідно).



Рисунок 5.15 – Спектри ЯМР ¹⁹F вихідних речовин та твердого розчину $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ при 300 К.

На відміну від спектрів ЯМР ¹⁹F тетрагональної β -модифікації PbSnF₄, що при 300 К описуються вузькою одиничною практично симетричною функцією Лоренца з хімічним зсувом ~126 м.ч. та ΔH ~ 3 кГц [223], спектри ЯМР ¹⁹F для твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} представляють собою набір широких смуг (рис. 5.17). Форма спектру, що спостерігається (суперпозиція декількох сигналів), свідчить про структурну нееквівалентність йонів фтору у кристалічній гратці. Ширина спектральних ліній обумовлена переважно взаємодією магнітних моментів ядер фтору між собою.



Рисунок 5.17 – Трансформація спектрів ЯМР ¹⁹F твердих розчинів Pb_{0.97}Y_{0.03}SnF_{4.03} (*a*) і Pb_{0.91}Y_{0.09}SnF_{4.09} (б) при зміні температури.

Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл між позиціями фторид-іонів в структурі синтезованих зразків (рис. 5.17). Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає вузька компонента, що відповідає рухливим іонам.

У діапазоні температур 400-450 К спектри трансформуються в суперпозицію з переважаючим внеском смуги, ширина якої залежить від вмісту YF₃. Зокрема, її ширина для зразків з $x = 0,03 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,09 \rightarrow 0,11 \rightarrow 0,13$ зменшується в послідовності: 5,63 \rightarrow 5,12 \rightarrow 4,94 \rightarrow 4,24 \rightarrow 3,2 кГц (*T*=523 K).

Із послідовності зміни форми смуги ЯМР-спектрів випливає, що перерозподіл інтегральних інтенсивностей компонентів відображає еволюцію

іонної рухливості у аніонній підгратці при змінах температури: жорстка гратка → локальні рухи → дифузія йонів фтору.

Трансформація форми резонансної смуги в області температур 300-523 К спряжена зі значним зменшенням ΔH від (11 до 3,5 кГц), а величина хімічного зсуву при цьому практично не змінюється (табл. 5.3), що свідчить про міжвузловий механізм дифузії іонів фтору в кристалічній гратці [226]. Оскільки ширина лінії пов'язана із частотою стрибків v_c йона із однієї позиції в іншу [227], то чим вужча лінія, тим більша швидкість обміну йонами між різними структурними позиціями.

Візуалізацію структури спектрів ЯМР ¹⁹F синтезованих зразків полікристалічних фторидів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} виконано згідно [30] (рис. 5.18). За результатами аналізу наведених даних здійснено віднесення окремих компонентів до певних структурних позицій йонів фтору в кристалічній гратці. Як вже відзначалося, спектри ЯМР ¹⁹F для твердих розчинів представляють собою набір широких смуг, які можна представити як суперпозицію трьох компонентів P_1 , P_2 та P_3 . Наявність у спектрах декількох компонентів обумовлена структурною нееквівалентністю йонів фтору, концентрацію яких можна оцінити за інтегральними інтенсивностями компонентів. Внесок «високорухливих» форм йонів (компонент P₃) при 300 К перевищує 32% та зростає зі збільшенням температури, досягаючи значень 72-80% при 523 К за рахунок залучення фторид-іонів локально рухливої (P_2) та нерухливої (P₁) підсистем [228]. При цьому в основному зменшується площа компоненту P_2 , а компоненту P_1 залишається незмінною до 400-450 К, і тільки з подальшим підвищенням температури починає зменшуватись, що пов'язано зі зростанням швидкості дифузії малорухомих йонів фтору (рис. 5.19).

Результати даних ЯМР-спектроскопії узгоджуються з характером температурних залежностей провідності сполук $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$. Так, на графіках lg $\sigma T - 10^3/T$ кожного зразка в інтервалі температур 435–475 К реєструється злом («фарадеївський фазовий перехід»), притаманний

більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою (рис. 5.9). Вважають [33], що його поява обумовлена енергетично активованими структурними змінами матриці твердого електроліту, завдяки яким збільшується кількість додаткових каналів для рухливих аніонів фтору між місцями локалізації і вакансіями [34].



Рисунок 5.18 – Еволюція компонентного складу спектрів ЯМР ¹⁹F твердого розчину $Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11}$ при зростанні температури: a - 300 K, $\delta - 523$ K.



Рисунок 5.19 – Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній гратці Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{4.11} при різних температурах.

Таблиця 5.3 – Характеристики складових компонентів спектрів ЯМР ¹⁹F твердих розчинів Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}

x	<i>Т</i> , К	Компонент	$\delta \pm 5$ м.ч.	Площа, $S \pm 1\%$
		P ₁	-116,45	36
	300	P_2	7,84	31
0.02		P ₃	-31,55	33
0,05		P ₁	-116,0	16
	523	P_2	4,18	12
		P ₃	-48,75	72
		P ₁	-116,20	34
	300	P ₂	4,33	32
0.05		P ₃	-31,96	34
0,05		P ₁	-113,3	15
	523	P ₂	4,61	11
		P ₃	-52,15	74
		P ₁	-114,13	41
	300	P ₂	4,14	23
0.00		P ₃	-33,96	36
0,09		P ₁	-113,19	9
	523	P ₂	-6,34	11
		P ₃	-41,49	77
		P ₁	-113,33	41
	300	P ₂	3,56	27
0.11		P ₃	-33,04	32
0,11		P ₁	-109,37	9
	523	P ₂	-5,52	10
		P ₃	-47,84	78
		P ₁	-112,93	42
	300	P ₂	3,96	24
0.13		P ₃	-33,24	34
0,15		P ₁	-112,20	7
	523	P ₂	5,87	10
		P ₃	-36,32	83
		\mathbf{P}_1	-112,98	39
	300	P ₂	6,53	30
0.17		P ₃	-31,97	31
0,17		P ₁	-115,54	10
	523	P ₂	2,96	25
		P ₃	-43,29	65

Приймаючи до уваги значення хімічних зсувів для PbF_2 , SnF_2 , YF_3 та зразків твердих розчинів $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$, можна зробити висновок про розподіл

аніонів фтору між відповідними структурними позиціями. Як видно з рис. 5.17, «малорухливими» (P_1) є йони фтору, локалізовані в координаційній сфері іонів Pb²⁺, «локально рухливі» йони (P_2) знаходяться в оточенні іонів Y³⁺, а «високорухливі» (P_3) – біля йонів Sn²⁺.

Слід також зазначити, що при низьких температурах концентрація рухливих йонів практично не залежить від вмісту гетеровалентного замісника Y^{3+} , а при температурах вище 400 К зростає пропорційно вмісту YF₃ у складі твердих розчинів (рис. 5.20).



Рисунок 5.20 – Залежність концентрації «рухливих» йонів фтору у сполуках Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} від температури та вмісту YF₃.

Висновки до розділу 5

у системі (1-x)PbF₂ – xYF₃ – SnF₂ в інтервалі концентрацій 0 < x ≤ 0,17
утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення тетрагональної сингонії, ізоструктурні β-PbSnF₄;

- аніони фтору в синтезованих сполуках, як і в β -PbSnF₄, займають три структурно-нееквівалентні позиції. Рухливі аніони фтору локалізовані переважно в міжвузлових позиціях (F3). Їх концентрація при 300 К перевищує 32% і зростає зі збільшенням температури, досягаючи граничних значень 78-83% при 523 К. Кількість рухливих йонів фтору при гетеровалентному заміщенні Pb²⁺ на Y³⁺ при 300 К практично не залежить від вмісту YF₃, а при температурах вищих за 430 К зростає зі збільшенням концентрації останнього. При збільшенні температури кількість міжвузлових аніонів фтору (*P*₃) зростає за рахунок залучення фторид-іонів локально рухливої (*P*₂) та нерухливої (*P*₁) підсистем.

- для кожного зі складів синтезованих зразків у температурному інтервалі 435-475 К реєструється перегин («фарадєївський фазовий перехід»), властивий більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюритовою структурою;

- при температурах нижчих за 300 К електропровідність синтезованих сполук практично не залежить від концентрації YF₃. Тільки при температурах, що перевищують 400 К, у зразках, що містять більше 7,0-9,0 мол.% трифториду ітрію, електропровідність зростає зі збільшенням концентрації останнього;

- внесок провідності поверхні кристалітів синтезованих фторидів у їх загальну об'ємну провідність відсутній;

- числа переносу йонів фтору у всьому концентраційному інтервалі синтезованих сполук в межах похибки визначення близькі до одиниці (і не нижчі 0,96). Електронна складова провідності на два порядки нижча за йонну та не перевищує 2,6·10⁻⁴ См/см при 453 К.

Розділ 6

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)

6.1. Синтез твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)

Синтез складних фторидів на основі фторидів плюмбуму, стануму та РЗЕ проводили за методикою, описаною в розділі 2 (підрозділ 2.2.3):

$$(1-x)PbF_2 + xLnF_3 + SnF_2 \rightarrow Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$$

Вихідні фториди у відповідному співвідношенні сплавляли при 773 К в атмосфері аргону і витримували при цій температурі протягом 20 хв з подальшим охолодженням в режимі вимкненої печі.

Однофазні сполуки тетрагональної сингонії (пр. гр. *P4/nmm*) в системі (1-x)PbF₂-*x*LnF₃-SnF₂, ізоструктурні β -PbSnF₄ (рис. 6.1), утворюються у вузькому інтервалі концентрацій LnF₃ 0 < $x \le 0,2$. При цьому чим більший радіус йонів Ln³⁺, тим менша їх кількість може заміщувати йони плюмбуму у вузлах кристалічної гратки (табл. 6.1). Так, наприклад, у сполуці Pb_{1-x}La_xSnF_{4+x} максимальна концентрація трифториду лантану складає 0,05 *м.ч.* ($r_{La}^{3+}=0,1032$ Å), тоді як у фториді Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x} концентрація трифториду неодиму сягає вже 0,17 м.ч. ($r_{Nd}^{3+}=0,0958$ Å).

Лантан і церій мають подібні хімічні властивості, тому їх вміст у синтезованих сполуках приблизно однаковий. Гадоліній розташований на межі церієвої та ітрієвої групи рідкісноземельних елементів. Максимальна концентрація його в твердих розчинах при заміщенні плюмбуму не перевищує 12 % мол. Виконані дослідження показали, що йони Pb²⁺ можуть бути заміщені тільки легкими P3E церієвої групи (додаток Г). При використанні в якості замісників фторидів гольмію та ітербію не вдалось

синтезувати тверді розчини навіть з невеликою кількістю (x<0,02) цих сполук.

Ln ³⁺	<i>r</i> , Å	x	Поляризуюча сила, <i>Z/r²</i> [230]
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

Таблиця 6.1 – Граничний вміст LnF_3 у твердих розчинах $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$

Із наведених даних (табл.6.1) видно, що існує певна кореляція між вмістом РЗЕ в твердому розчині та його розмірами (йонний розмір катіона характеризує його поляризуючу силу Z/r^2 – здатність до йон-іонної взаємодії). Чим менший радіус катіону РЗЕ, а, значить, більша його поляризуюча сила (у межах церієвої підрупи), тим більша його кількість може замістити катіони плюмбуму в складі твердого розчину Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}. Дещо випадає з цієї послідовності гадоліній, але він входить уже до ітрієвої підгрупи РЗЕ і має іншу будову зовнішньої електронної оболонки (4f⁷5d¹).



Рисунок 6.1 – Дифрактограми синтезованих зразків: $I - \beta$ -PbSnF₄; $2 - Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$; $3 - Pb_{0.95}Gd_{0.05}SnF_{4.05}$; $4 - Pb_{0.95}Sm_{0.05}SnF_{4.05}$.

6.2. Електропровідність твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)

На рис. 6.2–6.4 представлені типові залежності комплексної електропровідності полікристалічних зразків $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$. На імпедансних діаграмах в області високих частот реєструється тільки одне деформоване півколо, яке при переході в низькочастотну область трансформується в прямолінійну залежність.







Рисунок 6.3 – Імпедансні діаграми твердих розчинів $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ при 300 К: $I - Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$; $2 - Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$.



Рисунок 6.4 – Годографи імпедансу для твердого розчину Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1} при зміні температури: *1* – 300; *2* – 373; *3* – 473 К.

Зі збільшенням температури радіус деформованих півкіл зменшується, а самі вони зміщуються в область більш високих частот. Відсутність другого високочастотного півкола на комплексній імпедансній площині свідчить про відсутність провідності поверхні синтезованих зразків. Підтвердженням цього є розраховані значення ємності комплексної електропровідності зразків при частотах $f_{\rm M}$, що відповідають максимальним значенням $Z^{\rm m}$ деформованих півкіл. Їх значення складають (1,0-4,0)·10⁻¹¹ і значно менші за ємність, що характеризує провідність поверхні кристалітів (10⁻⁹ - 10⁻⁷) Ф [212].

При низьких температурах імпедансні спектри описуються схемою, представленою на рис. 6.5*a*. Високочастотна область імпедансного годографа описується елементами *R1* та *CPE1*, що характеризують об'ємні властивості зразків. Послідовно з'єднаний каскад, що складається із опору *R2* та елементів постійної фази *CPE2* і *CPE3*, описує низькочастотну область імпедансного спектра і відповідає сукупності процесів, що протікають на межі розділу електрод/електроліт, тобто проявляються поляризаційні ефекти. Загальній провідності зразків відповідає опір *R1* еквівалентної схеми.

При високих температурах імпедансні спектри можна описати за допомогою схеми, що складається із елементів R1 та CPE1, який відповідає загальному опору матеріалу та ємнісній складовій імпедансу, і елементу постійної фази *CPE3*, що описує поляризаційні ефекти на межі електрод/електроліт (рис. 6.5*б*).



Рисунок 6.5 – Електричні еквівалентні схеми імпедансу комірок із твердими розчинами $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$ при 293 К (*a*) та 473 К (*б*).

Зовнішній вигляд імпедансних діаграм В координатах Боде, представлених на рис. 6.6, характерний для невпорядкованих йонпровідних сполук з релаксаційними процесами, що обумовлені структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду (у даному випадку аніонів фтору) [212]. Як і у випадку фторидпровідних фаз, які були досліджені та описані в попередніх умовно виділити три дільниці. У першій розділах, на них можна електропровідності низькочастотній області реєструються зміни досліджуваних зразків, пов'язані з поляризаційними ефектами, які виникають досліджуваних зразків. обумовлені приелектродних шарах Вони В формуванням просторового заряду на межі розділу фаз електрод/електроліт і проявляються тим в більшій мірі, чим вища температура та менша частота поля. зовнішнього електричного Власну середньостатистичну об'ємну провідність σ_0 характеризує дільниця діаграми, що знаходиться в області середніх частот. І, нарешті, в області високих частот (вищих за 1·10⁴ Гц) на діаграмах Боде реєструється дільниці, характеризують зростання ЩО провідності, обумовлене збільшенням кількості аніонів фтору, здатних подолати потенційний бар'єр між місцями їх локалізації, під дією зовнішнього електричного поля [212].



Рисунок 6.6 – Залежність дійсної складової електропровідності твердого розчину Pb_{0.85}Sm_{0.15}SnF_{4.15} від частоти при різних температурах.

Перенос заряду в йонпровідних електролітах пов'язаний із дефектами кристалічної гратки та впроваджуваними йонами. Тому будь-які зміни структури речовини будуть впливати на електропровідність і вигляд її арреніусівської залежності. 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 (3.1). На залежності кожного зразка, у тому числі і β -PbSnF₄, у температурному інтервалі 435-475 К реєструється перегин («фарадеївський фазовий перехід» [33]), притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюритовою структурою (рис. 6.7).



Рисунок 6.7 – Залежності питомої електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} від температури в координатах рівняння Ареніуса-Френкеля.

На величину енергетичних бар'єрів, а, значить, і енергії активації, що долають при переносі заряду аніони фтору, впливає не лише температура, але й наявність вбудованих в кристалічну гратку твердих розчинів катіонів Ln^{3+} . Це обумовлює певні відміни в характері температурної залежності електропровідності синтезованих зразків у порівнянні з вихідним фторидом β -PbSnF₄.

Заміщення невеликою кількістю LnF_3 ($x \le 0,07$) за однакових умов зменшує електропровідність синтезованих фаз на порядок величини у порівнянні з β -PbSnF₄ (Табл. 6.2, рис. 6.7, 6.8). Із подальшим збільшенням вмісту трифторидів лантаноїдів їх провідність зростає. Найвищі значення електропровідності мають тверді розчини складу $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ та $Pb_{0.85}Sm_{0.15}SnF_{4.15}$.

Зразок	ΔE_a , eB	lg(A),	σ, См/см	<i>Т</i> , К
		(См/см)•К		
β-PbSnF ₄	0,2	2,27	$1,88 \cdot 10^{-2}$	573
	0,36	4,19	9,02·10 ⁻⁴	353
Pb _{0,96} La _{0,04} SnF _{4,04}	0,6	6,21	2,99·10 ⁻³	573
	0,39	3,93	3,46·10 ⁻⁵	353
Pb _{0,96} Ce _{0,04} SnF _{4,04}	0,45	4,64	$8,79\cdot10^{-3}$	573
	0,30	2,81	9,49·10 ⁻⁵	353
$Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$	0,54	5,92	$6,47\cdot10^{-2}$	573
	0,31	3,30	1,8·10 ⁻⁴	353
$Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$	0,35	3,28	$4,08\cdot10^{-2}$	573
	0,19	1,42	$4,8.10^{-3}$	353
Pb _{0.85} Nd _{0.15} SnF _{4.15}	0,79	8,22	$4,21\cdot10^{-2}$	573
	0,35	3,69	$1,32.10^{-4}$	353
Pb _{0.95} Sm _{0.05} SnF _{4.05}	0,39	4,92	$4,21\cdot10^{-2}$	573
	0,55	6,44	$1,32.10^{-4}$	353
$Pb_{0.9}Sm_{0.1}SnF_{4.1}$	0,35	4,68	$5,51\cdot10^{-2}$	573
	0,41	5,45	$1,07.10^{-4}$	353
$Pb_{0.85}Sm_{0.15}SnF_{4.15}$	0,36	4,9	$7,97.10^{-2}$	573
	0,48	6,25	8,43·10 ⁻⁴	353
Pb _{0.95} Gd _{0.05} SnF _{4.05}	0,88	8,15	$2,9.10^{-3}$	573
	0,24	1,53	3,27·10 ⁻⁵	353
$Pb_{0.9}Gd_{0.1}SnF_{4.1}$	0,36	4,63	$4,47.10^{-2}$	573
	0,5	6,13	$2,52 \cdot 10^{-4}$	353

Таблиця 6.2 – Параметри електропровідності твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}

При температурах, нижчих за 350 К, електропровідність синтезованих сполук практично не залежить від концентрації фториду РЗЕ, а при температурах вищих за 430 К вона зростає зі збільшенням вмісту трифториду лантаноїду. Енергія активації йонної провідності при цьому зменшується, що свідчить на користь переносу заряду міжвузловими аніонами фтору. Дані, що ілюструють таку залежність на прикладі $Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x}$ та $Pb_{1-x}Gd_xSnF_{4+x}$ приведені на рис. 6.8. Енергія активації електропровідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Gd_xSnF_{4+x}$ у високотемпературній області (T > 573 К) також знижується

при збільшенні вмісту GdF₃ (рис. 6.8*б*). Це може бути свідченням того, що, як і при заміщенні трифторидами РЗЕ церієвої групи, так і в даному випадку переважаючий внесок у електропровідність роблять міжвузлові йони фтору.



Рисунок 6.8 – Залежність питомої електропровідності твердих розчинів $Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x}$ та енергії активації твердих розчинів $Pb_{1-x}Gd_xSnF_{4+x}$ при 473 К від вмісту LnF₃.

При однаковому вмісті LnF_3 електропровідність твердих розчинів зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} (від La до Sm), а енергія активації при цьому зменшується (рис. 6.9).



Рисунок 6.9 – Залежність питомої електропровідності (*a*) та енергії активації (б) твердих розчинів Pb_{0.95}Ln_{0.05}SnF_{4.05} при 473 К від радіуса лантаноїду.

Додаткову інформацію про вплив гетеровалентних замісників на електропровідність синтезованих фаз було отримано із аналізу залежності провідності від частоти в безрозмірних координатах [217, 218].

На рис. 6.10 на прикладі фторидпровідної фази $Pb_{0.85}Sm_{0.15}SnF_{4.15}$ представлено залежності електропровідності від частоти й температури в безрозмірних наведених координатах lg $\sigma_f / \sigma_0 - lg f/f_0$. Зі зростанням температури такі залежності для всіх синтезованих зразків описуються однією функцією, що свідчить про відсутність істотного впливу температури на електропровідність та механізм переносу заряду у фторидах такого складу.



Рисунок 6.10 – Залежність електропровідності Pb_{0.85}Sm_{0.15}SnF_{4.15} від частоти в приведених координатах при різних температурах.

На рис. 6.11–6.12 приведені частотні спектри електропровідності полікристалічних зразків $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ різного складу при 298 К. Аналіз спектрів електропровідності полікристалічних зразків $Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x}$ при 298 К при різному вмісті SmF₃ показав, що в області низьких і середніх частот в безрозмірних координатах lg $\sigma_f/\sigma_0 - lg f/f_0$ криві накладаються одна на одну, що свідчить про відсутність істотного впливу концентрації трифториду лантаноїду на електропровідність зразків. В області високих частот (більших за f_0) ці залежності різні для зразків з різним вмістом замісника (SmF₃). Це

може свідчити про вплив релаксаційних ефектів («динамічного відгуку комірки» [231]) при збільшенні концентрації замісника.

Частотні спектри полікристалічних зразків твердих розчинів з іншими рідкісноземельними замісниками в безрозмірних координатах при різних температурах не описуються однією функціональною залежністю, що свідчить про вплив природи гетеровалентного замісника на їх електропровідність (рис. 6.12).



Рисунок 6.11 – Частотні спектри електропровідності полікристалічних зразків Pb_{1-x}Sm_xSnF_{4+x} при 298 К.



Рисунок 6.12 – Частотні спектри електропровідності полікристалічних зразків Pb_{0,95}Ln_{0,05}SnF_{4,05} при 298 К.

Таким чином, електропровідність синтезованих фаз залежить не лише від природи замісника, а при високих частотах (більших за f_0) ще й від його концентрації.

6.3. Природа носіїв заряду у фторидпровідних фазах $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)

Методом Хебба-Вагнера [208, 209] з вольтамперних характеристик електрохімічної комірки (–)Ni+NiF₂+CaF₂|Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}|Pt(+) була виконана оцінка внеску електронної складової в загальну електропровідність синтезованих сполук та розраховано числа переносу за йонами F⁻. Встановлено, що числа переносу аніонів фтору в синтезованих сполуках практично не залежать від концентрації LnF₃, а електронна складова провідності менша за йонну. У табл. 6.3 на прикладі сполук Pb_{0,95}Ln_{0,05}SnF_{4,05} та Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x} приведено розраховані значення електронної провідності та чисел переносу.

Додаткову інформацію про природу носіїв заряду в досліджуваних системах отримували методом високотемпературної ЯМР-спектроскопії (¹⁹F). На рис. 6.13 на прикладі твердого розчину Pb_{0.85}Nd_{0.15}SnF_{4.15} представлено характерні для фторидпровідних фаз Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x} спектри ЯМР ¹⁹F. На відміну від спектрів тетрагональної β-модифікації PbSnF₄, що при 300 К описуються вузькою одиничною практично симетричною функцією Лоренца з хімічним зсувом ~126 м.ч. та ΔH ~ 3 кГц [34], спектри ЯМР ¹⁹ F для твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} представляють собою набір широких смуг (рис. 6.14). Слід відмітити, що спектри сполук з гадолінієм мають зовсім інший вигляд, оскільки проявляються парамагнітні властивості ядер Gd³⁺(рис. 6.14). Форма спектру, що реєструється (суперпозиція декількох сигналів), свідчить про структурну нееквівалентність йонів фтору у кристалічній гратці. Ширина спектральних смуг залежить від характеру взаємодії магнітних моментів ядер фтору між собою і зменшується зі збільшенням температури, сягаючи 3,10-3,25 450-480 значень кГц при К. відповідає граничних що

температурному інтервалу, в якому реєструється злом на температурних залежностях провідності в координатах рівняння Ареніуса–Френкеля.

Зразок	σ, Cr	t_{F^-}			
	Електронна	Питома			
$Pb_{0,95}Ln_{0,05}SnF_{4,05}$					
Pb _{0.95} La _{0.05} SnF _{4.05}	0,17.10-6	2,16.10-4	0,92		
Pb _{0.95} Ce _{0.05} SnF _{4.05}	3,17.10-5	4,54.10-4	0,93		
$Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$	6,89·10 ⁻⁵	9,84.10-4	0,93		
Pb _{0.95} Sm _{0.05} SnF _{4.05}	9,3·10 ⁻⁵	1,55.10-3	0,94		
$Pb_{0.95}Gd_{0.05}SnF_{4.05}$	7,33.10-6	9,16.10-5	0.92		
$Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$					
$Pb_{0.95}Nd_{0.05}SnF_{4.05}$	7,87.10-5	9,84.10-4	0,92		
$Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$	8,2.10-4	2,05.10-2	0,96		
$Pb_{0.85}Nd_{0.15}SnF_{4.15}$	5,30.10-5	8,84.10-4	0,94		
$Pb_{0.83}Nd_{0.17}SnF_{4.17}$	3,19.10-5	1,22.10-4	0,96		

Таблиця 6.3 – Електронна провідність та числа переносу твердих розчинів $Pb_{0,95}Ln_{0,05}SnF_{4,05}$ та $Pb_{1-x}Nd_xSnF_{4+x}$ з різним вмістом замісника при 423 К

Спектри ЯМР можно представити как суперпозицію трьох компонент: *P*₁ и *P*₂ гаусової форми и *P*₃ лоренцевої форми (рис. 6.15). Наявність в спектрах декількох компонентів обумовлена структурною нееквівалентністю йонів фтору, концентрацію яких можна оцінити за інтегральними інтенсивностями компонентів. Внесок «високорухливих» форм йонів (компонент P_3) при 190 К становить не більше 8%, при 300 К перевищує 30% та зростає зі збільшенням температури, досягаючи значень 84-85% при 623 К для сполуки Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1} за рахунок залучення фторид-іонів локально рухливої (P_2) та нерухливої (P_1) підсистем (рис. 6.16).



Рисунок 6.13 – Спектри ЯМР ¹⁹F сполуки Pb_{0.85}Nd_{0.15}SnF_{4.15} при зміні температури: *1* – 300 K; *2* – 373 K; *3* – 423 K; *4* – 473 K; *5* – 523 K; *6* – 573 K; *7* – 623 K.



Рисунок 6.14 – Спектри ЯМР ¹⁹F твердих розчинів $Pb_{0.95}Ln_{0.05}SnF_{4.05}$ при 300 К: I - Gd; 2 - Ce; 3 - La; 4 - Nd; 5 - Sm.

Зі збільшенням температури відбувається перерозподіл між позиціями фторид-іонів в структурі синтезованих зразків. Домінуючою за інтегральною інтенсивністю у суперпозиції стає вузька компонента, що відповідає рухливим йонам.



Рисунок 6.15 – Еволюція компонентного складу спектрів ЯМР ¹⁹F сполуки Pb_{0.85}Nd_{0.15}SnF_{4.15} при зростанні температури.



Рисунок 6.16 — Розподіл аніонів фтору за місцями локалізації в кристалічній гратці $Pb_{0.9}Nd_{0.1}SnF_{4.1}$ при різних температурах: $1 - P_3$; $2 - P_1$; $3 - P_2$.

Результати ЯМР-спектроскопії дозволяють пояснити високу провідність зразків твердих розчинів, що містять у своєму складі NdF₃, у порівнянні з іншими замісниками. Внаслідок взаємодії між ядрами неодиму та фтору на 2*s*-оболонці фторидних аніонів, що знаходяться у позиції F(2), з'являється неспарений електрон, завдяки чому вони здатні переходити у позицію F3, а, отже, сприяти підвищенню провідності. Так, наприклад, для твердих розчинів із LaF₃ хімічний зсув для для компонент P_2 та P_3 становить -118 та -34 м.ч., тоді як для сполук з NdF₃ ці значення становлять -105 та -34 м.ч. відповідно.

Висновки до розділу 6

- у системі $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd) в концентраційному інтервалі $0 < x \le 0,2$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення ізоструктурні β -PbSnF₄ (пр. гр. *P4/nmm*). Вміст фторидів P3E церієвої групи в таких розчинах не перевищує 20,0 % мол., а для трифториду гадолінію максимальна концентрація сягає 12,0 % мол.;

- заміщення невеликою кількістю LnF_3 ($x \le 0,07$) зменшує електропровідність сполук на порядок величини у порівнянні з β -PbSnF₄. Із подальшим зростанням вмісту трифторидів лантаноїдів електропровідність зростає. Встановлено, що максимальну електропровідність мають зразки, які містять10,0 – 15,0 % мол. LnF_3 . При однаковому вмісті LnF_3 електропровідність твердих розчинів, за винятком тих, що містять трифторид гадолінію, зростає зі зменшенням радіуса Ln^{3+} (від La до Sm);

- аніони фтору в твердих розчинах $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$, як і в β -PbSnF₄, займають три структурно-нееквівалентні позиції. Рухливі аніони фтору локалізовані переважно в міжвузлових позиціях (F3). Їх концентрація при 300 К перевищує 30% і зростає із збільшенням температури, досягаючи значень 83-85% при 523 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 MPbLnF₆ (M = K, Rb; Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) і флюоритових структур $K_x Pb_{1-x} Y_x F_{2x+2}$ (структура β -PbF₂), Pb_{1-x} $Y_x SnF_{4+x}$, Pb_{1-x}Ln_x SnF_{4+x} (структура β -PbSnF₄), 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 елементів утворюють рідкісноземельних низку складних сполук 31 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.

 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-PbSnF₄. За величиною електропровідності досліджені фториди можна розташувати в наступній послідовності:

 $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} > Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} > K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2} > KPbLnF_6.$

3. Встановлено, що в твердих розчинах гетеровалентного заміщення числа переносу аніонів фтору не менші за 0,95±0,04 і практично не залежать

від концентрації замісників. Електронна провідність синтезованих сполук на декілька порядків величини менша за йонну.

4. Виявлено, електропровідності що на залежностях 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 перехід»), притаманний більшості «фарадеївський фазовий твердих електролітів 3 флюоритовою та антифлюоритовою структурою i обумовлений збільшенням рухливості аніонів фтору при збільшенні Отримані результати співпадають температури. 3 даними високотемпературної ЯМР ¹⁹F 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 $(1-x)KYF_4 - xPbF_2$ $(0,47 \le x \le 0,69)$, $(1-x)PbF_2 - xYF_3 - SnF_2$ ($0 \le x \le 0,17$) та $(1-x)PbF_2 - xLnF_3 - SnF_2$ ($0 \le x \le 0,2$) 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 MF–PbF₂–LnF₃ (M = K, Rb; Ln = La, Nd, Sm, Y, Gd, Ho, Yb) сполуки із структурою гагариніту утворюються лише з катіонами P3E великого радіуса (La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺). Із катіонами P3E меншого радіусу (Y³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺) 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 Y³⁺ та Ho³⁺ мають найбільшу електропровідність та найменшу енергії активації провідності. Серед фторидів, що містять в зовнішній координаційній сфері катіон калію, найвищу електропровідність та
має фторид KPbLaF₆. 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 $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$; $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd), ізоструктурних *β*-PbSnF₄, від концентрації замісника має екстремальний характер з максимумом, що знаходиться в інтервалі концентрацій 10-15 мол. % LnF₃. Електропровідність твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ та граничний вміст *x* в них гетеровалентного замісника (P3E церієвої групи – La, Ce, Nd, Sm) тим вищі, чим вища поляризуюча сила (менший йонний радіус) катіону P3E.

Список використаної літератури

- Gschwinda F. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes / F. Gschwinda, G. Rodriguez-Garciaa, D.J.S. Sandbecka, A. Grossa, M. Weila, M. Fichtner, N. Hörmanna // Journal of Fluorine Chemistry. – 2016. – V. 182. – P. 76–90.
- Zhang L. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries / L. Zhang, Anji M. Reddy, M. Fichtner // Solid State Ionics. – 2015. – V. 272. – P. 39–44.
- Nakajima T. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion / T. Nakajima, H. Groult. – Elsevier, 2015. – 439 p. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
- Rongeat C. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries / C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichter // The Journal of Physical Chemistry. – 2013. – V. 117. – P. 4943–4950.
- Anji M. Reddy Batteries based on fluoride shuttle / M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichter // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – P. 17059– 17062.
- Uvarov N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies / N.F. Uvarov // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – Vol. 15, Is. 2. – P. 367 – 389.
- 7. Патент США № 8377586 В2. Fluoride ion electrochemical cell / R. Yazami. Опубл. 19.02.2013.
- Sobolev B.P. Nonstoichiometry in inorganic fluorides: 2. Ionic conductivity of nonstoichiometric M_{1-x}R_xF_{2+x} and R_{1-y}M_yF_{3-y} crystals (M = Ca, Sr, Ba; R are rare earth elements) / B.P. Sobolev, N.I. Sorokin // Crystallography Reports. 2014. V. 59, Is. 6. P. 807–830.
- Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана / А.А. Потанин // Российский химический журнал, 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 58–63.

- Сорокин Н.И. Нестехиометрические фториды твердые электролиты для электрохимических устройств : Обзор / Н. И. Сорокин, Б. П. Соболев // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 5. – С. 870–892.
- 11. Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition / Ed. D. R. Lide. Taylor & Francis: CRC Press, 2007. 2608 p.
- Гуревич Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. Москва: Наука, 1986. – 176 с.
- Укше Е. А. Твердые электролиты / Е. А. Укше, Н. Г. Букун. Москва: Наука, 1977. – 176 с.
- Patro L.N. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview / L.N. Patro, K. Hariharan // Solid State Ionics. 2013. V. 239. P. 41–49.
- Трновцова В. Фторидные твердые электролиты / В. Трновцова, П.П. Федоров, И. Фурар // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 668–678.
- 16. Мурин И.В. Суперионные проводники. Аномально высокая ионная проводимость в неорганических фторидах / И.В. Мурин // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. Наук, 1984. – № 1. – С. 53–61.
- 17. Takahashi T., Iwahara H., Ishikava T. Ionic Conductivity of Doped Cerium Trifluoride // Journal of The Electrochemical Society. – 1977. – V.124, №2. – P.280-284 (doi: 10.1149/1.2133280).
- 18. Вопилов В.А. Подвижность ионов фтора в твердых электролитах со структурой гагаринита / В.А. Вопилов, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев // В сб. Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов. – Красноярськ: Ин-т физики СО АН СССР им. Л.В. Киренского. – 1984. – С.158-164.
- Dib A. Composés Pb_{2x}K_{3/2-x}Ln_{3/2-x}F₆ de type gagarinite. Structure d'un cristal mâclé de KPbLaF₆. Relations structurales avec les composés de types NaNdF₄ et KCeF₄ / A. Dib, M.T. Roux, S. Aléonard // Journal of solid state chemistry. 1987. V. 66, Is. 1. P. 47–55.

- Сорокин Н.И. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF₂ (M=Pb, Cd) / Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М.В. Брайтер // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, №.8. С. 1506–1512.
- Трновцова В. Ионная проводимость многокомпонентных фторидов со структурой флюорита / В. Трновцова, П.П. Федоров, И.И. Бучинская, М. Кублиха // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 6. – С. 683–686.
- Patwe S.J. Ionic conductivity in solid solutions of PbF₂ and YF₃ / S.J. Patwe, P. Balaya, P.S. Gojal, A.K. Tyagi // Materials Research Bulletin. 2001. V. 36, Is. 9. P. 1743–1749.
- Третьяков Ю.Д. Химия нестехиометрических оксидов / Ю.Д. Третьяков. Москва: Из-во МГУ, 1974. – 364с.
- 24. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Pt 1. The High Temperature Rare Earth Trifluorides / B.P. Sobolev. Barcelona: Institut d'Estudes Catalans. 2000. 520 p.
- 25. Anderson J.S. Problems of Nonstoichiometry / Ed. A. Rabenau. Amsterdam-London: North-Holland Publ. – 1970. – 355 p.
- 26. Соболев Б.П. Флюоритовые фазы M_{1-x}R_xF_{2+x} (M Ca, Sr, Ba; R редкоземельные элементы) наноструктурированные материалы / Б.П. Соболев, А.М. Голубэв, П. Эрреро // Кристаллография. 2003. Т.48, №1. С.148-161.
- 27. Ito Y. The crystal structure of tetragonal form PbSnF₄ / Y. Ito, T. Mukoyama, H. Funatomi, S. Yoshikado // Solid State lonics. 1994. V. 67, Is. 3-4. P. 301-305.
- 28.Martineau C. Solid-State ¹⁹F MAS NMR Investigation of Fluoride Ion Mobility in Lead Fluorides: Correlation with Anionic Conductivity / C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J.-Y.Buzaré, G. Corbel // Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22, N. 4. – P. 1585–1594.
- 29.Войт Е.И. КР спектры комплексных фторидов циркония и фтороцирконатных стекол // Войт Е.И., Диденко Н.А., Галкин К.Н. //

Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива. – 2014. - С. 23-27.

- 30. Габуда С.П. ЯМР в неорганических фторидах / С.П. Габуда, Ю.В. Гагаринский, С.А. Полищук. Москва: Атомиздат, 1978. 205 с.
- Kroger F.A. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids / F.A. Kroger, H.J. Vink // Solid State Physics / Eds. Seitz. F., Turnbull D. – New York: Academi Press, 1956. – V. 3. – P. 307–435.
- 32.Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 224 с.
- 33.Almond D.P. Mobile ion concentrations in solid electrolytes from an analysis of a.c. conductivity / D.P. Almond, A.R. West // Solid State Ionics. – 1983. – V. 9–10, Part 1. – P. 277–282.
- 34. Yoshikado Sh. Fluoride ion conduction in Pb_{1-x}Sn_xF₂ solid solution system / Sh. Yoshikado, Y. Ito, J.M. Réau // Solid State Ionics. 2002. V.154–155. P. 503–509.
- 35. Almond D.P. The activation entropy for transport in ionic conductors / D.P. Almond, A.R. West // Solid State Ionics. 1987. V. 23, Is. 1-2. P. 27-35.
- 36. Brinkmann D. NMR studies of superionic conductors / D. Brinkmann // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 1990. – V. 24. – P. 527–552.
- 37. Huberman B.A. Cooperative phenomena in solid electrolytes / Huberman B.A.
 // Physical Review Letters. 1974. V. 32. P. 1000-1002.
- Rice M.J. Superionic Conductors: Theory of the Phase Transition to the Cation Disordered State / M.J. Rice, S. Strässler, G.A. Toombs // Physical Review Letters. – 1974. – V. 32. – P. 596–599.
- 39. Welch D.O. Phenomenological and microscopic models of sublattice disorder in ionic crystals. I: Phenomenological models / D.O. Welch, D.J. Dienes // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1977. – V. 38. – P. 311–317.
- Sato H. Theoretical background for the mixed alkali effect / H. Sato // Solid State Ionics. – 1990. – V. 40/41. – P. 725–733.

- 41. Sato H. Cation Diffusion and Conductivity in Solid Electrolytes / H. Sato, R. Kikuchi // The Journal of Chemical Physics. 1971. V. 55. P. 677–702.
- Dieterich W. Theory of high ionic conductivity in solids / W. Dieterich // Solid State Ionics. – 1981. – V. 5. – P. 21–26.
- 43. Cramer C. Ionic and polaronic hopping in glass / C. Cramer, K. Funke, B. Roling, T. Saatkamp, D. Wilmer, M.D. Ingram, A. Pradel, M. Ribes, G. Taillades // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 481–486.
- Macdonald J.R. Slopes, nearly constant loss, universality, and hopping rates for dispersive ionic conduction / J.R. Macdonald, M.A. Mohamad // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2007. – V. 19. – P. 1–13.
- 45. Angell C.A. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids / C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin // Journal of Applied Physics. 2000. V. 88. P. 3113–3157.
- 46. Funke K. Ionic motion in materials with disordered structures / K. Funke, R.D. Banhatti // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1551–1557.
- 47. Jonscher A.K. The Interpretation of Non–Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams / A.K. Jonscher // Physica Status Solidi A. – 1975. – V.
 32. – P. 665–676.
- 48. Jonscher A.K. The "universal" dielectric response / A.K. Jonscher // Nature. 1977. V. 267. P. 673–679.
- Scher H. Stochastic transport in a disordered Solid. I. Theory / H. Scher, M. Lax // Physical Review B. 1973. V. 7. P. 4491–4519.
- 50. Самгин А.Л. К стохастической теории ионного транспорта при промежуточном трении / А.Л. Самгин // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, №11. – С. 1307–1318.
- 51. Hairetdinov E.F. Estimation of the charge carrier concentration in NaCl single crystals from analysis of the frequency dependent conductivity / E.F. Hairetdinov, N.F. Uvarov // Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 967–970.

- 52. Иванов-Шиц А.К. Ионика твердого тела: в 2 т. / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – Санкт-Петербург: Изд- во С.-Петербург. ун-та, 2000. – Т. 1. – 616 с.
- 53. Patro L.N. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview / L.N. Patro, K. Hariharan // Solid State Ionics. 2013. V. 239. P. 41–49.
- 54. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in Inorganic Fluorides: I. Nonstoichiometry in MF_m -RF_n (m < n \leq 4) Systems / B. P. Sobolev // Crystallography Reports. 2012. Vol. 57, No. 3. P. 434–454.
- 55.Ivanov-Shitz A.K. Ionic transport in systems MF₂-RF₃ (M = Ca, Sr, Ba; R=La–Ln) / A.K. Ivanov-Shitz, N.I. Sorokin, B.P. Sobolev, P.P. Fedorov // Proc. Int. symp. on systems with the fast ionic transport. Bratislava. 1985. P. 99–103.
- 56. Hartog H.W. Ionic thermal current of concentrated cubic solid solutions of SrF₂: LaF₃ and BaF₂: LaF₃ / H.W. Hartog, J.C. Langevoort // Physical Review B. – 1981. – Vol. 24, Is. 8. – P. 3547–3549.
- 57. Лившиц А.И. Исследование методом ЯМР анионной подвижности в дефектных фазах флюоритовой и тисонитовой структуры в системе CaF₂– LaF₃ / А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 135–139.
- 58. Иванов–Шиц А.К. Особенности ионного переноса в твердых растворах Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x} / А.К. Иванов–Шиц, Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, П.П. Федоров // Физика твердого тела. – 1986. – Т. 28, № 4. – С. 2552–2554.
- 59. Рыжова Е.А. Рост кристаллов и дефектная кристаллическая структура CdF₂ и нестехиометрических фаз Cd_{1-x}R_xF_{2+x} (R = редкоземельные элементы и In). Часть 2. Методика уточнения структуры фаз Cd_{0.90}R_{0.10}F_{2.10} на примере Cd_{0.90}Tb_{0.10}F_{2.10}. Структура наноразмерных кластеров в кристалле Cd_{0.90}Tb_{0.10}F_{2.10} / Е.А. Рыжова, В.Н. Молчанов, А.А. Артюхов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев // Кристаллография. 2004. Т.49, №4. С. 668-675.

- 60. Сульянова Е.А. Рост кристаллов и дефектная кристаллическая структура CdF₂ и нестехиометрических фаз Cd_{1-x}R_xF_{2+x} (R = редкоземельные элементы и In). Часть З. Кристаллическая структура монокристаллов Cd_{0,90}R_{0,10}F_{2,10} (R = Sm-Lu, Y) "AS GROWN" / Е.А. Сульянова, А.П. Щербаков, В.Н. Молчанов, В.И. Симонов, Б.П. Соболев // Кристаллография. 2005. Т. 50, №2. С. 235-248.
- 61. Сорокин Н.И. Особенности суперионного транспорта во фторидных твердых растворах со структурой типа флюорита / Н.И. Сорокин // Электрохимия. 2006. Т. 42, №7. С.828-844.
- 62. Fedorov P.P. New phases with fluorite-derived structure in CaF₂ (Y, Ln)F₃ systems / P.P. Fedorov, O.E. Izotova, V.B. Aleksandrov, B.P. Sobolev // Journal of Solid State Chemistry. 1974. V. 9, Is. 4. P. 368-374.
- Bonne R.W. The ionic conductivity of beta lead fluoride / R.W. Bonne, J. Schooman // Journal of The Electrochemical Society. 1977. V.124. N. 1. P. 28–35.
- 64. Бучинская И.И. Дифторид свинца и системы с его участием / И.И. Бучинская, П.П. Федоров // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 404–434.
- 65. Иванов–Шиц А.К. Ионика твердого тела: в 2 т. / А.К. Иванов–Шиц, И.В. Мурин. – Санкт–Петербург: Изд– во С.–Петербург. ун–та, 2000. – Т. 2. – 999 с.
- 66. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца / Н.И. Сорокин // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, №1. С.5–16
- 67. Кавун В.Я. Ионная подвижность, ионный транспорт и механизмы переноса заряда в твердых растворах (1–*x*)PbF₂–*x*MF_n по данным ЯМР и импедансной спектроскопии / В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, С.Л. Синебрюхов, Е.А. Тарарако, В.К. Гончарук, С.В. Гнеденков, В.И. Сергиенко // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 6. С. 643–656.
- Ito Y. Crystal structure of beta–lead fluoride doped potassium fluoride and ionic conduction / Y. Ito, T. Mukoyama, F. Kanamaru, S. Yoshikado // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 73, N. 3–4. – P. 283–287.

- 69. Кавун В.Я. Ионная подвижность и проводимость в β–PbF₂, легированном фторидами щелочноземельных элементов / В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, Е.А. Тарарако, В.К. Гончарук, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко // Неорганические материалы. 2007. Т.43, № 3. С. 352–361.
- 70. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF₂ / Н.И. Сорокин // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 9. С. 1128–1136.
- 71. Кавун В.Я. Ионная подвижность в β–PbF₂, допированном фторидами иттрия и лантана / В.Я. Кавун, А.В. Слободюк, С.В. Гнеденков, С.И. Синебрюхов, В.К. Гончарук, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко // Журнал структурной химии. – 2007. – Т.48, №5 – С. 899–906.
- 72. Patwe S.J. Ionic conductivity in solid solutions of PbF₂ and YF₃ / S.J. Patwe, P. Balaya, P.S. Gojal, A.K. Tyagi // Materials Research Bulletin. 2001. V. 36, Is. 9. P. 1743–1749.
- 73. Ito Y. Anion disorder and its resulting ionic conductivity of β -Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x} ($x \le 0.30$) and β -Pb_{1-x}Y_xF_{2+x} / Y. Ito, K. Koto, S. Yoshikado, T. Ohachi // Solid State Ionics. -1986. Vol. 18-19. P.1202 1207.
- 74. Kavun V.Ya. Ionic Mobility in β–PbF₂ doped by Yttrium and Lanthanum Fluorides / V.Ya. Kavun, A.B. Slobodyuk, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.K. Goncharuk, N.F. Uvarov, V.I. Sergienko // Journal of Structural Chemistry. 2007. Vol. 48, No. 5. P. 840–847.
- Berastegui P. Structure and conductivity of some fluoride ion conductors / P. Berastegui, S. Hull // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 154–155. – P. 605–608.
- 76.Sobolev B.P. Nonstoichiometry in Inorganic Fluorides: I. Nonstoichiometry in MF_m -RF_n (m < n \leq 4) Systems / B. P. Sobolev // Crystallography Reports. 2012. Vol. 57, No. 3. P. 434–454.
- 77. Wapenaar K.E.D. Conductivity enhancement in fluorite-structured Ba_{1-x}La_xF_{2+x} solid solutions / K.E.D. Wapenaar, J.L. Van Koesveld, J. Schoonman // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145-154.
- 78. Kavun V.Ya. Ion mobility and ionic conductivity in PbF₂–MF, PbF₂–MeF₂ and PbF₂–ZrF₄ (M Li,K, Na, Rb, Cs; Me Mg, Sr, Ca, Ba) systems from the data

of NMR and impedance spectroscopy / V.Ya. Kavun, L.N. Alexeiko, A.V. Slobodyuk, V.K. Goncharuk, O.V. Brovkina, V.I. Kharchenko, A.I. Cherednichenko // Pacific Science Review. – 2009. – V. 11, N.1. – P. 37–45.

- 79. Кавун В.Я. Синтез, ионная подвижность и суперионная проводимость твердых растворов (1 x)PbF₂ · xMF_n (M Li, Na, K, Rb, Cs, Zr) / В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, Е.А. Тарарако, Е.Ю. Михтеева, В.К. Гончарук, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко // Неорганические материалы. 2005. Т.41, № 11. С. 1388–1396.
- 80. Hull S. Superionic phases in the (1–*x*)PbF₂ · *x*MF, M = K, Rb and Cs, systhems
 / S. Hull, P. Berastegui // Journal of Physics: Condensed Matter . 1999. –
 V.11, N.11. P. 5257–5272.
- 81. Сорокин Н.И. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF₂ (M=Pb, Cd) / Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М.В. Брайтер // Физика твердого тела. 2002. Т. 44, №.8. С. 1506–1512.
- 82. Сорокин Н.И. Ионная проводимость монокристаллов Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂:Се / Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев // Журнал неорганической химии. 1992. Т. 37, № 12. С. 2653–2656.
- 83. Бузник В.М. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора Pb_{1-x}Cd_xF₂ методом ядерно-магнитного резонанса / В.М. Бузник, А.А. Суховской, В.А. Вопилов, В.М. Мастихин, П.П. Федоров, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42, № 12. С. 2092–2097.
- 84. Мурин И.В. Электрические свойства твердых растворов в системе PbF₂– CdF₂ / И.В. Мурин, С.В. Чернов // Известия АН СССР Неорганические материалы. – 1982. – Т.18. – С.168–169.
- 85. Кавун В.Я. Ионная подвижность и проводимость в твердом растворе состава 50PbF₂–30BiF₃–20NaF по данным ЯМР и импедансной спектроскопии / В.Я. Кавун, Н.Ф. Уваров, И.А. Телин, Р.М. Ярошенко,

А.С. Улихин, А.С. Подгорбунский, В.К. Гончарук // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 11. – С. 1247–1251.

- 86. Kavun V. Ya. Transport Properties of Fluorite–Type Solid Solutions in the KF–BiF₃ and PbF₂–MF–BiF₃ Systems (M = K, Cs) Studied by ¹⁹F NMR and Conductivity Measurements / V.Ya Kavun, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, E.B. Merkulov, R.M. Yaroshenko, V.K. Goncharuk // Solid State Ionics. 2012. V. 255, N. 4. P. 645–648.
- 87. Сорокин Н.И. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} (R катионы редкоземельных элементов) при высоких температурах / Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер // Электрохимия. 2002. Т.38, №5. С. 579-584.
- 88. Криворотов В.Ф. Разупорядочение анионной подрешетки в кристалах LnF₃ (Ln=La, Ce, Pr) / В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибуллаев, Х.Т. Шарипов // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46, №6. – С. 745-750.
- 89. Бацанова Л.Р. Фториды редкоземельных элементов / Л.Р. Бацанова // Успехи химии. – 1971. – Т. XL, №6. – С. 945-971.
- 90. Сорокин Н.И. Анионная проводимость монокристаллов нестехиометрических фаз R_{1-y}M_yF_{3-y} (R = La-Lu; M = Ca, Sr, Ba) со структурой тисонита (LaF₃) при высоких температурах / Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 4. С. 420–431.
- 91.Sharer M.W. Fluoride ion conductivity composition relationships in the fluorite phase region of the KF-BiF₃ system / M.W. Sharer, G.V. Chandrashekhar // Solid State Ionics. – 1981. – V.5. – P. 629-632.
- 92.Shafer M.W. New fluoride ion conductor, K_xBi_{l-x}F_{3-2x} (0.02 < x < 0.12), with the tysonite structure / M.W. Shafer, G.V. Chandrashekhar, R.A. Figat // Solid State Ionics. – 1981. – V. 5. – P. 633-636.
- 93.Geiger, H. Ionic Conductivity of Single Crystals of the Non-Stoichiometric Tysonite Phase La_(1-x)Sr_xF_(3-x) (0≤x≤0.14) / H. Geiger; G. Schön; H. Stork // Solid State Ionics. – 1985. – V. 15, Is. 2. – P. 155-158.

- 94.Ross A. Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions La_{1-x}Ba_xF_{3-x} / A. Ross A., F.C.M. van der Pol, R. Keim, J. Schoonman // Solid State Ionics. 1984. V. 13, Is. 3. P. 191–203.
- 95. Sorokin N.I. Growth of Single Crystals and Optimization of Anionic Transport in La_{1-x}Nd_xF₃ Solid Solutions with Tysonite–type Structure by Isovalent Substitutions / N.I. Sorokin, E.A. Krivandina, Z.I. Zhmurova, O.I. Lyamina, B.P. Sobolev // Crystallography Reports. – 2000. – V. 45, No. 4. – P. 695–697.
- 96. Sorokin N.I. Ion transport in the anion-deficient nonstoichiometric phases La_{0.95}(Ba_{1-x}Sr_x)_{0.05}F_{2.95} 0<x<1 / N.I. Sorokin, M.V. Fominykh, E.A. Krivandina, Z.I. Zhmurova, B.P. Sobolev // Physics of the Solid State. 1998. V. 40, No. 4. P. 604–607.
- 97. Изосимова М.Г. Механизм диффузии ионов фтора в твердых электронах со структурой тисонита / М.Г. Изосимова, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Е.А. Кривандина, Б.П. Соболев // Физика твердого тела. – 1986. – Т. 28, № 9. – С. 2644–2647.
- 98. Sorokin N.I. Superionic Conductivity of Sr_{0.68}Pr_{0.32}F_{2.32} (type CaF₂) and Pr_{0.85}Sr_{0.15}F_{2.85} (type LaF₃) Crystals, As Grown and after High-Temperature Annealing / N.I. Sorokin, Z.I. Zhmurova, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev // Crystallography Reports. 2014. Vol. 59, No. 1. P. 88–92.
- 99.Сорокин Н.И. Суперионная проводимость гетеровалентных твердых растворов R_{1-х}M_xF_{3-x} (R = P3Э, M = Ca, Ba) со структурой типа тисонита / Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, В.В. Фистуль, Б.П. Соболев // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, № 9. С. 638-640.
- 100. Сорокин Н.И. Ионный перенос в твердых рас творах R_{1-x}Sr_xF_{3-x} (R = La-Yb, Y) со структурой типа LaF₃ (тисонита) / Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, №2. – С.310-319.
- 101. Сорокин Н.И. Выращивание предельно нестехиометрических монокристаллов R_{1-x}Ca_xF_{3-x} (R = Ho, Er, Tm) со структурой типа тисонита

и исследование их транспортних свойств / Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев // Кристаллография. – 1995. – Т. 40, №6. – С.1039-1042.

- 102. Sorokin N.I. Growth of Single Crystals and Optimization of Anionic Transport in La_{1-x}Nd_xF₃ Solid Solutions with Tysonite-type Structure by Isovalent Substitutions / N.I. Sorokin, E.A. Krivandina, Z.I. Zhmurova, O.I. Lyamina, B.P. Sobolev // Crystallography Reports. – 2000. – Vol. 45, No. 4. – P. 695–697.
- 103. Степанов А.В. Гагаринит новый редкоземельный минерал / А.В. Степанов, Э.А. Северов // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 141, №4. – С. 954-957.
- 104. Воронков А.А. Кристаллическая структура гагаринита / А.А. Воронков,
 Н.Г. Шумяцкая, Ю.А. Пятенко // Журнал структурной химии. 1962. –
 Т.3, №6. С. 691-696.
- 105. Wyscoff R.W.G. Crystall Structure. V. 2: Second edition. / R.W.G.
 Wyscoff. New York: International Publishers, 1963. 596 p.
- 106. Burns J.H. Crystal Structure of Hexagonal Sodium Neodymium Fluoride and Related Compounds / J.H. Burns // Inorganic Chemistry. – 1965. – V. 4, №6. – P.881-886.
- 107. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия / А.Г. Лундин, Э.И. Федин. – Москва: Наука, 1986. – 224 с.
- 108. Omari El M. Short–range order and diffusion processes in the Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x} anion–excess solid solution / El M. Omari, E. Hafidi, Mohamed El Omari, A. Abaouz, A. Yacoubi, J.M. Reau, J. Sénégas. // Materials Letters. 2002. V. 53, Is. 3. P. 138–144.
- 109. Ptacek P. Crystal Phase Control of NaGdF₄:Eu³⁺ Nanocrystals: Influence of the Fluoride Concentration and Molar Ratio between NaF and GdF₃ / P. Ptacek, H. Schäfer, O. Zerzouf, K. Kömpe, M. Haase // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10, Is. 5. – P. 2434-2438.
- 110. Shao B. Topotactic Transformation Route to Monodisperse β-NaYF₄:Ln³⁺ Microcrystals with Luminescence Properties / B. Shao, Y. Feng, Y. Song, M.

Jiao, W. Lü, H. You // Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 55, Is. 4. – P. 1912-1919.

- 111. Yao G. DFT Calculation of Russell–Saunders Splitting for Lanthanide Ions Doped in Hexagonal (β)-NaYF₄ Nanocrystals / G. Yao, M.T. Berry, P. Stanley May, D. Kilin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117, Is. 33. – P. 17177-17185.
- 112. Krämer Karl W. Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors / Karl W. Krämer, Daniel Biner, Gabriela Frei, Hans U. Güdel, Markus P. Hehlen, Stefan R. Lüthi // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, Is. 7. – P. 1244–1251.
- 113. Kuznetsov S.V. Phase formation in LaF3–NaGdF4, NaGdF4–NaLuF4, and NaLuF₄–NaYF₄ systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions / S.V. Kuznetsov, A.A. Ovsyannikova, E.A. Tupitsyna, D.S. Yasyrkina, V.V. Voronov, N. I. Batyrev, L.D. Iskhakova, V.V. Osiko, P.P. Fedorov // Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V. 161. – P. 95–101.
- 114. Ghosh P. Structural Changes and Spectroscopic Properties of Ce³⁺-Ion-Doped Sodium Yttrium Fluoride Nanocrystals: Influences of Sonication and Temperature / P. Ghosh, A. Kar, A. Patra // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114, Is. 2. – P. 715-722.
- 115. Liang L. Enhanced blue and green upconversion in hydrothermally synthesized hexagonal NaY_{1-x}Yb_xF₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Er³⁺ or Tm³⁺) / L. Liang, H. Wu, H. Hu, M. Wu, Q. Su // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 368, Is. 1-2. P. 94–100.
- 116. Mech A. Structural and luminescent properties of nano-sized NaGdF₄:Eu³⁺ synthesised by wet-chemistry route / A. Mech, M. Karbowiak, L. Kepinski, A. Bednarkiewicz, W. Strek // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V. 380, Is. 1-2. P. 315–320.
- 117. Hebecker Ch. Neue ternäre Fluoride der Lanthaniden vom Typ KMeF₄ / Ch. Hebecker // Naturwissenschaften. 1973. V. 60. P. 518-519.

- Fedorov P.P. Nanofluorides / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov,
 V.V. Osiko // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. V. 132, Is. 12. P. 1012–1039.
- Hirsh D.A. Local Structure of Rare-Earth Fluorides in Bulk and Core/Shell Nanocrystalline Materials / D.A. Hirsh, N.J.J. Johnson, F.C.J.M. van Veggel, R.W. Schurko // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27, Is. 19. – P. 6495-6507.
- 120. Grzechnik A. Hexagonal Na_{1.5}Y_{1.5}F₆ at High Pressures / A. Grzechnik , P. Bouvier , M. Mezouar , M.D. Mathews , A.K. Tyagi , J. Köhler // Journal of Solid State Chemistry. 2002. V. 165, Is. 1. P. 159-164.
- 121. Besse J.-P. Etude des systemes CeF₃ MF₂ M'F (M=Ca, Sr, Pb et Ba; M'=Na et K) / J.-P. Besse, M. Capestan // Bulletin de la Societe Chimique de France. 1968. N. 7. P. 2717-2721.
- 122. Hench L.L. The sol-gel process / L.L. Hench, J.K. West // Chemical Review. - 1990. - V. 90. - P. 33-72.
- 123. Ulihin A.S. Composite solid electrolytes LiClO₄-Al₂O₃/ A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Yu.G. Mateyshina, L.I. Brezhneva, A.A. Matvienko // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 2787–2790.
- 124. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – Москва: Стройиздат, 1971. – 488 с.
- 125. Дубовик М.Ф. Эфективность фторирующей атмосферы при выращивании кристаллов фторидов щелочноземельных металлов / М.Ф. Дубовик, А.И. Промоскаяъ, И.Н. Смирнов // Известия АН СССР: Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4, № 9. – С 1580-1584.
- 126. Бацанова Л.Р. Изучение двойных фторидов РЗЭ натрия (калия) / Л.Р. Бацанова, Л.М. Янковская, Л.В. Лукина // Журнал нерганической химии. –1972. Т. 12, № 5. С. 1258-1262.
- 127. Бацанова Л.Р. Двойные фториды редкоземельных элементов с аммонием и калим / Л.Р. Бацанова, В.П. Доронина, Н.В. Подберезская //

Известия СО АН СССР, Серия химических наук. – 1968. – Т. 4, №2. – С. 41-46.

- 128. Shareefuddinin M. Thermally stimulated depolarization current studies in sodium- and barium-doped potassium yttrium fluoride / M. Shareefuddin, M. Chary Narasimha // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V.218. – P. 121-126.
- 129. Соболев Б.П. О низкотемпературной гексагональной модификации NaYF₄ со структурой гагаринита / Б.П. Соболев, Д.А. Минеев, В.П. Пашутин // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 150. – С. 791-794.
- 130. Бацанова Л.Р. Гидротермальный синтез и рентгенографическое исследование двойных фторидов эрбия и аммония / Л.Р. Бацанова, Л.Ю. Харченко, Н.В. Подберезская, Л.А. Байдина // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1974. Т. 10, № 11. С. 1979-1983.
- 131. Хайдуков Н.М. Соединения состава K₂LnF₅ / Н.М. Хайдуков, П.П. Федоров, Л.Н. Демьянец, И.П. Зибров, В.А. Малюсов // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35, № 3. С. 679-681.
- 132. Zhao C., Feng S., Xu R., Shi C., Ni J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. – P.945-948.
- 133. Grass R.N. Flame synthesis of calcium-, strontium-, barium fluoride nanoparticles and sodium chloride / R.N. Grass, W.J. Stark // Chemical Communications. – 2005. – P. 1767-1769.
- 134. Lee J. Mechanochemical Synthesis of Nano-sized Complex Fluorides from Pair of Different Constituent Fluoride Compounds / J. Lee, Q. Zhang, F. Saito // Chemistry Letters., 2002. – V. 31, №12. – P. 1176-1177.
- 135. Lee J. Synthesis of nano-sized lanthanum oxyfluoride powders by mechanochemical processing / J. Lee, Q. Zhang, F. Saito // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 348, Is. 1-2. – P. 214-219.
- 136. Соболев Б.П. Механохимический синтез нанокристаллов нестехиометрической флюоритовой фазы Ca_{1-x}La_xF_{2+x} из кристаллов CaF₂ и LaF₃ / Б.П. Соболев, И.А. Свиридов, В.И. Фадеева, С.Н. Сульянов, Н.И.

Сорокин, З.И. Жмурова, П. Эреро, А. Ланда-Кановас, Р.М. Рохас // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 524-531.

- 137. Kumar M. Mixed fluoride ion conductors prepared by a mechanical milling technique: effect of grain size and strain on the ionic conductivity / M. Kumar, S.S. Sekhon // Journal of Physics D: Applied Physics. 2001. V. 34, № 19. P. 2995-3002.
- 138. Соболев Б.П. Механохимический синтез нанокристаллов нестехиометрической фазы La_{1-y}Ca_yF_{3-y} со структурой тисонита и нанокерамики из кристаллов CaF₂ и LaF₃ / Б.П. Соболев, И.А. Свиридов, В.И. Фадеева, С.Н. Сульянов, Н.И. Сорокин, З.И. Жмурова, И.И. Ходос, А.С. Авилов, М.А. Запорожец // Кристаллография. – 2008. – Т.53, № 5. – С. 919-929.
- 139. Соболев Б.П. Механохимический синтез нанокристаллов нестехиометрической флюоритовой фазы Ca_{1-x}La_xF_{2+x} из кристаллов CaF₂ и LaF₃ / Б.П. Соболев, И.А. Свиридов, В.И. Фадеева, С.Н. Сульянов, Н.И. Сорокин, З.И. Жмурова, П. Эрреро, А. Ланда-Кановас, Р.М. Рохас // Кристаллография. 2005. –Т. 50, № 3. С. 524-531.
- 140. Thangadurai P. Raman studies in nanocrystalline lead (II) fluoride / P. Thangadurai, S. Ramasamy, R. Kesavamorthy // Journal of Physics: Condensed Matter. 2005. V. 17, N. 6. P. 863-874.
- 141. Puin W. Frequency dependent ionic conductivity in nanocrystalline CaF₂ studied by impedance spectroscopy / W. Puin, P. Heitjans // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – P. 885-888.
- 142. Королева Т.С. Ионолюминесценция кластеров Eu²⁺–Eu³⁺ в монокристаллах NaF : Eu / Т.С. Королева, М.М. Кидибаев, Б.К. Джолдошов, С. Pedrini, В. Hautefeuile, К. Lebbou, О. Tillement, J.-М. Fourmigue, Б.В. Шульгин, А.Н. Черепанов, В.И. Соломонов, М.Г. Иванов // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 8. – С. 1417-1419.
- 143. Глазунова Т.Ю. Синтез фторидов кальция, стронция и бария путем термического разложения трифторацетатов / Т.Ю. Глазунова, А.И.

Болталин, П.П. Федоров // Журнал неогранической химии. – 2006. – Т. 51, № 7. – С. 1061-1065.

- 144. Zhuravleva N.G. The synthesis of EuF₃/TOPO nanoparticles / N.G. Zhuravleva, A.A. Eliseev, N.A. Sapoletova, A.V. Lukashin, U. Kynast, Yu.D. Tretyakov // Materials Science and Engineering: C. 2005. V. 25, N. 5-8. P. 549-552.
- 145. Rywak A.A. Sol–Gel Synthesis of Nanocrystalline Magnesium Fluoride:Its Use in the Preparation of MgF₂ Films and MgF₂–SiO₂ Composites / A.A. Rywak, J. M. Burlitch // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – P. 60-67.
- 146. Fujihara S. Controlling Factors for the Conversion of Trifluoroacetate Sols into Thin Metal Fluoride Coatings / S. Fujihara, M. Tada, T. Kimura // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2000. – V. 19, Is. 1-3. – P. 311-314.
- 147. Патент 1008555 В9, Європа. 1999.
- 148. Nagel L.E. Fast ion transport in solids, solid state batteries and devices / L.E. Nagel, M.O. Keeffe / Ed. W. van Gool. – Amsterdam: North–Holland Publ., 1973. – P. 165.
- 149. Сорокин Н.И. Электропроводность керамики та кристаллов на основе La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95} / Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, А.Н. Смирнов, Б.П. Соболев // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35, №7. – С. 894-896.
- 150. Сорокин Н.И. Суперионная фторидная керамика RF₃ и R_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95} (R = La, Ce, Pr, Nd), полученная горячим прессованием / Н.И. Сорокин, А.Н. Смирнов, П.П. Федоров, Б.П. Соболев // Электрохимия. 2009. Т.45, №5. С. 641-644.
- 151. Исикова Н. Новое в технологии соединений фтора / Н. Исикова. Москва: Мир, 1984. – 524 с.
- 152. Патент 2136083 Российская Федерация, Н01М6/18. Твердотельный химический источник тока / А.А. Потанин; заявитеть и патентообладатель Российский федеральный ядерный центр Всероссийский научно–исследовательский институт экспериментальной физики РФЯЦ

ВНИИЭФ – № 97112603/09; заявл. 23.07.1997; опубл. 27.08.1999. Бюл. № 24.

- 153. Патент № EP0055135 B1, H01M6/18. Zusammensetzung zur Verwendung als Feststoffelektrolyt und diese enthaltende Feststoffzelle / Geoffrey W. Mellors. – Опубл. 19.06.1985.
- 154. Патент США № 4352869, H01M6/18. Solid state electrolytes / Geoffrey W. Mellors. Опубл. 05.05.1982.
- 155. Патент № 2295178 Российская Федерация, Н01М6/18. Твердотельный вторичный источник тока / А.А. Потанин; патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Высокоэнергетические батарейные системы"; заявл. 21.04.2005; опубл. 10.03.2007.
- 156. Патент № 2080695 Российская Федерация, Н01М6/18. Твердый электролит / П.П. Федоров, В. Трновцева, И.И. Бучинская, Б.П. Соболев; заявитеть и патентообладатель Институт кристаллографии РАН; заявл. 07.07.1994; опубл. 27.05.1997.
- Nagel L.E. Fast ion transport in solids, solid state batteries and devices / L.E.
 Nagel, M.O. Keeffe / Ed. W. van Gool. Amsterdam: North–Holland Publ., 1973. – P. 165.
- 158. Rongeat C. Solid Electrolytes for Fluoride Ion Batteries: Ionic Conductivity in Polycrystalline Tysonite-Type Fluorides / C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – V. 6. – P. 2103–2110.
- 159. Gschwind F. A fluoride-doped PEG matrix as an electrolyte for anion transportation in a room-temperature fluoride ion battery / F. Gschwind, Z. Zao-Kargera, M. Fichtner // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 1214–1218.
- Arai H. Cathode performance and voltage estimation of metal trihalides / H.
 Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki // Journal of Power Sources. 1997. V.
 68, Is. 2. P. 716-719.

- 161. Badway F. Carbon-Metal Fluoride Nanocomposites: Structure and Electrochemistry of FeF₃:C / F. Badway, N. Pereira, F. Cosandey, G.G. Amatucci // Journal of The Electrochemistry Society. – 2003. – V. 150, Is. 9. – P. A1209-A1218.
- 162. Badway F. Carbon Metal Fluoride Nanocomposites: High-Capacity Reversible Metal Fluoride Conversion Materials as Rechargeable Positive Electrodes for Li Batteries / F. Badway, F. Cosandey, N. Pereira, G.G. Amatucci // Journal of The Electrochemistry Society. – 2003. – V. 150, Is. 9. – P. A1318–A1327.
- 163. Amatucci G.G. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices / G.G. Amatucci, N. Pereira // Journal of Fluorine Chemistry. – 2007. – V. 128, Is. 4. – P. 243–262.
- 164. Cabana J. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions
 / J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín // Advanced Materials. 2010. V. 22, Is. 35. P. E170–E192.
- 165. Szeponik J. A new structure for chemical sensor devices / J. Szeponik, W. Moriz // Sensors and Actuators B: Chemical. 1990. V. 2, Is. 4. P.243-246.
- 166. Wang X.D. The Effects of Doping on the Selectivity and Response Time of Fluoride Ion-Selective Electrodes / X.D. Wang, W. Shen, R.W. Cattrall, G.L. Nyberg, J. Liesegang // Australian Journal of Chemistry. – 1996. – V.49, Is. 8. – P. 897-899.
- 167. Fouskaki M. Morpholinoethanesulfonic acid-based buffer system for improved detection limit and stability of the fluoride ion selective electrode / M. Fouskaki, S. Sotiropoulou, M. Kosi, N.A. Chaniokatis // Analytica Chimica Acta. 2003. V. 478, №1. P.77-84.
- 168. Alcock C.B. A fluoride-based composite electrolyte / C.B. Alcock, Li Baozhen // Solid State Ionics. – 1990. – V. 39. – P. 245–249.

- 169. Jacob K.T. A galvanic sensor for SO₃SO₂ based on the CaF₂CaSO₄ couple / K.T. Jacob, M. Iwase, Y. Waseda // Solid State Ionics. 1987. V. 23, N. 4. P. 245-252.
- 170. Безмельницын В.Н., Закиров Р.Я. // Тез. докл. 10-го Всесоюз. симп. по химии неорган. фторидов. М.: Изд-во Диалог–МГУ, 1998. С.15.
- 171. Сорокин Н.И. Импедансометрия тонких пленок фторид-ионного проводника La_{0,95}Sr_{0,05}F_{2,95} с платиновыми электродами / Н.И. Сорокин, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев // Электрохимия. 1999. Т.35, № 2. С.239-244.
- 172. Vasiliev A. High temperature semiconductor sensor for the detection of fluorine / A. Vasiliev, W. Moritz, V. Filippov, L. Bartholomaus, A. Terentjev, T. Gabusjan // Sensors and Actuators B. 1998. V.49. P. 133–138.
- Moritz W. Field–effect sensor for the selective detection of fluorocarbons / W. Moritz, V. Filippov, A. Vasiliev, L. Bartholomaeus, A. Terentjev // Journal of Fluorine Chemistry. 1999. V. 93. P. 61–67.
- 174. Moritz W. Semiconductor sensors for the detection of fluorocarbons, fluorine and hydrogen fluoride / W. Moritz, L. Bartholomäus, U. Roth, V. Filippov, A. Vasiliev, A. Terentjev // Analytica Chimica Acta. -1999. V. 393, N. 1-3. P. 49-57.
- Fergus Jeffrey W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors / Jeffrey W. Fergus // Sensors and Actuators B. – 1997. – V. 42. – P. 119–130.
- 176. Na X. A novel dissolved oxygen sensor based on MISFET structure with Pt– LaF₃ mixture film / X. Na, W. Niu, H. Li, J. Xie // Sensors and Actuators B. – 2002. – V. 87, №2. – P. 222-225.
- 177. Moritz W. Re-activation of an all solid state oxygen sensor / W. Moritz, S. Krause, U. Roth, D. Klimm, A. Lippitz // Analytica Chimica Acta. 2001. V. 437, №2. –P. 183-190.

- Eguchi T. Towards a room temperature, solid state, oxygen gas sensor / T. Eguchi, J. Kuwano // Materials Research Bulletin. 1995. V. 30, N. 11. P. 1351-1357.
- 179. Salardenne J. A thin film electrochemical oxygen sensor working near room temperature / J. Salardenne, F. Labidi, D. Birot // Solid State Ionics. 1988. V. 28-30, Part 2. P. 1648-1652.
- Fergus J.W. Solid electrolyte sensor for measuring magnesium in molten aluminium / J.W. Fergus, S. Hui // Metallurgical and Materials Transactions B. - 1995. - V. 26. - P. 1289-1291.
- 181. Вершинин Н.Н. Газовые сенсоры СО на основе наноматериалов и твердых электролитов / Н.Н. Вершинин, Н.Н. Алейников, О.Н. Ефимов, А.Л. Гусев // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. – Т. 52, № 8. – С. 10–15.
- 182. Yamzoe N. Solid-state electrochemical oxygen sensors for operation at room temperature / N. Yamzoe, N. Miura // Trends in analytical chemistry. – 1990. – V. 9, N. 5. – P. 170–175.
- 183. Salardenne J. A thin film electrochemical oxygen sensor working near room temperature / J. Salardenne, F. Labidi, D. Birot // Solid State Ionics. – 1988. – V.28–30, Pt. 2. – P. 1648–1652.
- Eguchi T. Towards a room temperature, solid state, oxygen gas sensor / T. Eguchi, J. Kuwano // Materials Research Bulletin. 1995. V. 30. P. 1351–1357.
- 185. Yamazoe N. Solid–state electrochemical oxygen sensors for operation at room temperature / N. Yamazoe, N. Miura // Trends in analytical chemistry. – 1990. – V. 9, No 5. –P.170–175.
- 186. Kuwano J. Amperometric oxygen sensors based on fast ion conductors for rapid detection at ambient temperature / J. Kuwano, A. Wakagi, M. Kato // Sensors and Actuators B. – 1993. – V. 14. – P.608–609.

- 187. Lee J.H. A SrF₂-based oxygen sensor operative at low temperature / J.H. Lee, D.D. Lee // Sensors and Actuators B. 1998. V. 46, No. 3. P. 169–173.
- 188. Мурин И.В. Процессы образования и переноса в бинарных галидах элементов I-IV групп. Дис. на соискание ученой степени д-ра хим. наук. – Л.: ЛГУ, 1984. – 371 с.
- Alcock C.B. Li B., Wang L. // High Temperatures-High Pressures. 1990. V.
 P. 449.
- 190. Alcock C.B. New electrochemical sensors for oxygen determination / C.B. Alcock, Li Baozhen, J.W. Fergus, L. Wang // Solid State Ionics. – 1992. – V. 53–56, Pt.1. – P. 39–43.
- 191. Matayoshi N. New type biosensor using solid electrolyte / N. Matayoshi, N. Miura, N. Yamazoe // Solid State Ionics. 1990. V. 40–41. P. 440–443.
- 192. Wakagi A. Fast amperometric response of ambient temperature oxygen sensor based on PbSnF₄; iron (II) phthalcyanine–based sensing electrodes containing carbon microbeads / A. Wakagi, J. Kuwano, M. Kato, H. Hanamoto // Solid State Ionics. – 1994. – V. 70–71. – P. 601–605.
- 193. Bartholomaus L. Super-sensitivity of an all solid-state fluorine sensor: mechanistic investigations / L. Bartholomaus, W. Moritz // Solid State Ionics. - 2000. - V. 132, Is. 1-2. - P. 31-37.
- 194. Bezmelnitsyn V.N. Electrochemical evolution of elemental fluorine under decomposition of solid electrolytes / V.N. Bezmelnitsyn // Journal of Fluorine Chemistry. – 1992. – V. 58, Is. 2-3. – P. 269.
- 195. Bezmelnitsyn V.N. New solid-state electrochemical source of pure fluorine / V.N. Bezmelnitsyn, A.V. Bezmelnitsyn, A.A. Kolmakov // Journal of Fluorine Chemistry. – 1996. – V. 77, Is. 1. – P. 9-12.
- 196. Оболенский А.И., Судакова Е.Ф., Чернышев Д.Н. // Тез. докл. Всеросс. конф. «Сенсор-2000». Санкт-Петербург, 21-23 июня 2000. С. 122.
- 197. Лапсина П.В. Наноструктурированные порошки никеля: получение и некоторые свойства / П.В. Лапсина, Е.И. Кагакин, В.Г. Додонов, В.М.

Пугачев, С.А. Созинов // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 147-150.

- 198. Reau J.M. Etude des proprietes structurales ct electriques d'un nouveau conducteur anionique: PbSnF₄ / J.M. Reau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagenmuller, L. Cot, S. Vilminot // Materials Research Bulletin. 1978. –V. 13, Is. 9. P. 877-882.
- 199. Сорокин И.И. Электрофизические свойства PbSnF₄, полученного различными методами / И.И. Сорокин, П.П. Федоров, О.К. Никольская, О.А. Никеева, Э.Г. Раков, Е.И. Ардашникова // Неорганические материалы. 2001. Т. 37, №11. С. 1378-1382.
- 200. Вакуленко А.М. Проводимость твердого электролита PbSnF₄ / А.М. Вакуленко, Е.А. Укше // Электрохимия. 1992. Т. 28, №9. С. 1257-1267.
- 201. Ito Y. The Crystal Structure of Tetragonal form PbSnF₄ / Y. Ito, T. Mukoyama, H. Funatomi, S. Yoshikado, T. Tanaka // Solid State Ionics. 1994. V. 67, Is. 3-4. P. 301-320.
- 202. Chernov S.V. Structure of Lead (II) Tetrafluorostannate (II) Prepared by Hydrothermal Synthesis / S.V. Chernov, A.L. Moskvin, I.V. Murin // Solid State Ionics. – 1991. – V. 47, Is. 1-2. – P. 71-73.
- 203. Никольская О.К. Получение монокристаллов α'-PbSnF₄ гидротермальным методом / О.К. Никольская, Л.Н. Демъянец, Н.П. Кузнецова, А.С. Анцышкина // Неорганические материалы. – 1996. – Т. 32, № 11. – С. 1392-1396.
- 204. Patwe S.J. Ionic conductivity in solid solutions of PbF₂ and YF₃ / S.J. Patwe,
 P. Balaya, P.S. Goyal, A.K. Tyagi // Materials Research Bulletin 2001. –
 V.36, Is. 9. P.1743-1749.
- 205. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. Электронный доступ: http://www.ccp14.ac.uk.
- 206. Ahmad M.M. The ionic conductivity and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sn_xF_2$ solid solutions prepared by mechanochemical milling / M.M. Ahmad, Y.

Yamane, K. Yamada // Materials Science and Engineering: B. – 2013. – V. 178, N. 15. – P. 965-970.

- 207. Barsoukov E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. – New York: Wiley Interscience, 2005. – 450 p.
- Wagner C. Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung / Wagner C. // Zeitschrift für Elektrochemie. – 1956. – V. 60. P. 4-7.
- 209. Wagner J.B. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides / J.B. Wagner, C. Wagner // The Journal of Chemical Physics. 1957. V. 26, Is. 6. P. 1597-1601.
- 210. Patterson J.W. Mixed Conduction in Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85} and Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925} Solid Electrolytes / J.W. Patterson, E.C. Bogren, R.A. Rapp // Journal of The Electrochemical Society. – 1967. – V. 114, Is. 7. – P. 752-758.
- 211. Irvine J.T.S Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy / J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West // Advanced Materials. 1990. V. 2, N. 3. P. 132-138.
- Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes / K. Funke // Progress in Solid State Chemistry. – 1993. – V. 22, Is. 2. – P. 111-195.
- 213. Пшеничний Р.М. Синтез та електропровідність складних фторидів КРbLnF₆ (Ln = Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb) / Р.М. Пшеничний, Ю.В. Погоренко, А.О. Омельчук, В.В. Трачевський // Український хімічний журнал. – 2013. – Т.79, № 10. – С. 71-75.
- 214. Кавун В.Я. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия-аммония. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях К_{2-n}(NH₄)_nZrF₆ по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии / В.Я. Кавун, Н.А. Диденко, А.В. Герасименко, А.Б. Слободюк, И.А. Ткаченко, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, №4. С. 565–572.

- 215. Борзенкова М.П. Исследование взаимодействия фторидов калия и иттрия / М.П. Борзенкова, Г.Н. Кузнецова, А.В. Новоселова // Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7, № 3. – С. 242-247.
- 216. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия: Учебное пособие / В.С. Урусов. – Москва: Изд-во МГУ, 1987. – 275 с.
- 217. Ghosh A. A new scaling property of fluoride glasses: Concentration and temperature independence of the conductivity spectra / A. Ghosh, M. Sural // Europhysics Letters. – 1999. – V. 47, N. 6. – P. 688-693.
- Ghosh A. Scaling of the Conductivity Spectra in Ionic Glasses: Dependence on the Structure / A. Ghosh, A. Pan // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84, N. 10. – P. 2188-2190.
- 219. Bachmann R. Crystal structure and anion disorder in β-PbF₂ / R. Bachmann,
 H. Schulz // Solid State Ionics. 1983. V. 9–10, Part 1. P. 521–523.
- 220. Шефтель И.Т. Терморезисторы / И.Т. Шефтель. Москва: Наука, 1973. 416 с.
- 221. Wapenaar K.E.D. Conductivity enhancement in fluorite-structured Ba_{1-x}La_xF_{2+x} solid solutions / K.E.D. Wapenaar, J.L. Van Koesveld, J. Schoonman // Solid State Ionics. – 1981. – V. 2. – P. 145–154.
- 222. Погоренко Ю.В. Провідні властивості тетрафлуоростанату (II) плюмбуму / Ю.В. Погоренко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук // Український хімічний журнал. – 2015. – Т.81, №2. – С.106-110.
- 223. Ahmad M.M. Fluoride ion diffusion of superionic PbSnF₄ studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy / M.M. Ahmad, K. Yamada, T. Okuda // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. V. 14, N. 30. P. 7233–7244.
- 224. 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 // Український хімічний журнал. – 2015. – Т.81, №2. – С.73-78.

- 225. Погоренко Ю.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы (1-*x*)PbF₂ *x*YF₃ SnF₂ / Ю.В. Погоренко, Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук, В.В. Трачевский // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 4. С. 427–437.
- 226. Pogorenko Yu.V. Transport Properties of Aliovalent Substitution Solid Solutions of the System (1-x)PbF₂-xYF₃-SnF₂ / Yu.V. Pogorenko, R.M. Pshenychnyi, A.O. Omelchuk, V. I. Lutsyk // IOP Conferense Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 175, 012039 (doi:10.1088/1757-899X/175/1/012039).
- 227. Кавун В.Я. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III) / В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 298 с.
- 228. Лундин А.Г. ЯМР-спектроскопия / А.Г. Лундин, Э.И. Федин. Москва: Наука, 1986. 224 с.
- 229. Погоренко Ю.В. Механізм дифузії іонів фтору в твердих розчинах Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} (0 < x ≤ 0,17) / Ю.В. Погоренко, Р.М. Пшеничний, А.О. Омельчук, В.В. Трачевський // Український хімічний журнал. 2016. Т.82, №3. С.3-7.
- 230. Zhang Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 1. Electronegativities of elements in valence states / Y. Zhang // Inorganic Chemistry. 1982. V. 21, Is. 11. P. 3889-3893.
- 231. Lee W.K. Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality / W.K. Lee, J.F. Liu, A.S. Nowick // Physical Review Letters. – 1991. – V. 67, Is. 12. – P. 1559-1561.

ДОДАТКИ

Додаток А

Результати рентгенофазового аналізу сполук гагаринітової структури MPbLnF₆ (M=K, Rb; Ln=La, Nd, Sm, Gd)

Додаток А1

KPbLaF ₆					
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
5.67657	6	100	1.86825	51	311
3.80789	3	001	1.64663	18	212
3.27486	100	$2\overline{1}0$	1.63774	15	$4\overline{2}0$
3.16218	70	101	1.45453	14	4ī1
2.48332	11	211	1.34200	14	302
2.27522	52	201	1.32930	5	401
2.14526	2	310	1.23835	15	510
1.90464	11	002	1.23187	12	$5\overline{2}1$
1.89086	36	300			

Гексагональна сингонія, *а*=6.552 Å, *с*=3.809 Å, *V*=141.61 Å³

Додаток А2

KPbSmF ₆					
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
5.71657	7	100	1.85854	54	311
3.81289	4	001	1.64466	16	212
3.28861	100	$2\overline{1}0$	1.63774	15	$4\overline{2}0$
3.17282	68	101	1.46414	12	4ī1
2.48332	12	211	1.33226	13	302
2.27252	55	201	1.31968	5	401
2.14226	2	310	1.23845	12	510
1.91442	13	002	1.23387	13	$5\overline{2}1$
1.88086	34	300			

Гексагональна сингонія, *a*=6.4733 Å, *c*=3.6958 Å, *V*=134.12 Å³

Додаток АЗ

KPbNdF ₆					
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
5.73547	9	100	1.84546	53	311
3.91289	5	001	1.65622	18	212
3.36721	100	$2\bar{1}0$	1.62658	16	$4\overline{2}0$
3.12832	63	101	1.44142	11	411
2.50312	15	211	1.32268	12	302
2.30582	53	201	1.30648	7	401
2.12643	7	310	1.24425	13	510
1.94222	12	002	1.22324	11	$5\bar{2}1$
1.86682	33	300			

Гексагональна сингонія, *a*=6.5132 Å, *c*=3.7318 Å, *V*=137.10 Å³

RbPbGdF₆

Додаток А4

d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
7.85124	8	101	1.84524	58	311
5.76157	8	100	1.62486	18	212
3.83291	6	001	1.61274	15	$4\overline{2}0$
3.27681	100	210	1.46214	10	411
3.17842	70	101	1.33622	15	302
2.43832	14	211	1.30628	4	401
2.26252	58	201	1.23245	10	510
2.15326	9	310	1.21872	11	$5\overline{2}1$
1.90422	15	002	1.21452	8	503
1.86006	32	300			

Гексагональна сингонія, a=6.4752 Å, c=3.7053 Å, V=135.10 Å³

Додаток А5

d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
7.85456	8	101	1.86524	53	311
5.74122	9	100	1.64616	15	212
3.82892	7	001	1.63542	17	$4\overline{2}0$
3.28168	100	$2\bar{1}0$	1.45214	11	411
3.18682	64	101	1.33426	14	302
2.49224	14	211	1.31968	6	401
2.28512	51	201	1.23485	11	510
2.12426	4	310	1.22387	14	$5\bar{2}1$
1.90122	15	002	1.21745	9	502
1.87208	32	300			

Гексагональна сингонія, *a*=6.5233 Å, *c*=3.7941 Å, *V*=142.15 Å³

RbPbSmF₆

Додаток Аб

$10100 m_0$					
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
7.86485	8	101	1.85376	58	311
5.72658	13	100	1.65466	20	212
3.82829	7	001	1.64374	18	$4\overline{2}0$
3.29186	100	210	1.45414	11	411
3.18842	65	101	1.33163	12	302
2.49632	12	211	1.31762	6	401
2.27724	60	201	1.23945	15	510
2.15426	5	310	1.23347	13	521
1.91822	13	002	1.22382	5	501
1.88354	38	300			

 Γ ексагональна сингонія, *a*=6.4943 Å, *c*=3.7438 Å, *V*=138.14 Å³

Додаток Б Результати рентгенофазового аналізу твердих розчинів гетеровалентного заміщення K_xPb_{1-x}Y_xF_{2x+2}

Додаток Б1

Додаток Б2

$K_{0.5}Pb_{0.5}Y_{0.5}F_3$, ,
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.33252	100	111	1.73957	37	311
3.11996	3	111	1.66532	7	222
2.95922	5	200	1.44426	4	400
2.88556	30	200	1.32314	8	331
2.03981	49	220	1.29022	5	420

Кубічна сингонія, *а*=5.7765 Å, *V*=191.62 Å³

K_{0.55}Pb_{0.45}Y_{0.55}F_{3.1}

0.00 0.10 0.01	0 0.1				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.32520	100	111	1.73773	37	311
3.11356	3	111	1.66365	7	222
2.95349	5	200	1.44306	4	400
2.88012	30	200	1.32218	8	331
2.03720	48	220	1.28932	5	421
TO <i>A</i> ¹		- 8	- 93		

Кубічна сингонія, *a*=5.7675 Å, *V*=191.55 Å³

Додаток Б3

$K_{0.6}Pb_{0.4}Y_{0.6}F_3$.2				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.32886	100	111	1.73834	37	311
3.11356	5	111	1.66448	8	222
2.95540	3	200	1.44167	5	400
2.88375	31	200	1.32250	10	331
2.03807	49	220	1.28962	5	421

Кубічна сингонія, *a*=5.7624 Å, *V*=191.41 Å³

Додаток Б4

 $\underline{K_{0.65}Pb_{0.35}Y_{0.65}F_{3.3}}$

d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.32886	100	111	1.73874	37	311
3.11356	5	111	1.66468	8	222
2.95540	3	200	1.44167	5	400
2.88385	31	200	1.32250	10	331
2.03827	49	220	1.28984	5	421

Кубічна сингонія, *a*=5.7593 Å, *V*=191.27 Å³

Додаток В

Результати рентгенофазового аналізу твердих розчинів заміщення $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$

Додаток В1

1001114			0		
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41017	100	102	1.70534	9	204
2.98627	36	110	1.49416	5	220
2.88012	51	111	1.44167	5	222
2.11227	21	200	1.36938	5	302
2.07400	29	201	1.34703	6	108
1.79524	30	212	1.33669	5	310
1.74946	12	106			

Тетрагональна сингонія, *a*=4,2239 Å, *c*=5,74541 Å, *V*=101,51 Å³

 $Pb_{0.97}Y_{0.03}SnF_{4.03}$

PhSnF₄

Додаток В2

1 00.9/ 1 0.03011	4.03				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.42175	100	102	1.74760	8	106
2.93643	16	111	1.71212	10	204
2.89742	8	111	1.67484	3	213
2.64045	5	112	1.48941	4	221
2.09364	32	201	1.35861	7	108
2.04902	10	114	1.32865	8	311
1.79326	27	212			

Тетрагональна сингонія, a=4.21142 Å, c=5.75721 Å, V=102.1103 Å³

Додаток ВЗ

$Pb_{0.95}Y_{0.05}SnF$	4.05				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.40249	100	102	2.07491	20	114
3.34973	26	102	2.05387	12	201
2.97365	32	110	1.79031	22	212
2.89834	22	111	1.75195	13	106
2.64802	4	112	1.70182	7	204
2.10431	17	200	1.67568	4	213
Tampanaran		-1 20022 Å	-5 70002 Å I	-102 6446 Å	3

Тетрагональна сингонія, *а*=4.20923 Å, *с*=5.79902 Å, *V*=102.6446 Å³

Додаток В4

Ph ₀	02 Vo	$n_7 SnF_4$	07
I U()	.93 I 0.	0/5114	.07

- 0.75 0.07	7.07				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.40402	100	102	2.05122	6	201
3.34726	6	102	1.79195	22	114
2.97558	25	110	1.76471	7	212
2.90646	11	111	1.75071	7	106
2.10338	16	112	1.70651	9	204
2.08537	22	200	1.36171	4	213
_		1 a a - a 1 8	9 -		3

Тетрагональна сингонія, a=4.20794 Å, c=5.79765 Å, V=102.6578 Å³

Додаток В5

Pb _{0.91} Y _{0.09} SnF	4.09				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41402	100	102	2.05122	7	201
3.34726	6	102	1.79195	21	114
2.97558	24	110	1.76771	7	212
2.90846	12	111	1.75071	7	106
2.10338	14	112	1.70651	9	204
2.08537	24	200	1.36171	4	213
m.	•	4 4 9 9 9 4 8		1 1 0 1 CO 1 0 8	3

Тетрагональна сингонія, *a*=4.19994 Å, *c*=5.76436 Å, *V*=101.6813 Å³

Додаток Вб

$Pb_{0.89}Y_{0.11}SnF_{0.11}$	4.11				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.40702	100	102	2.05122	6	201
3.34726	7	102	1.79195	22	114
2.97558	24	110	1.76771	7	212
2.90846	11	111	1.75071	7	106
2.10338	17	112	1.70651	9	204
2.08537	23	200	1.36171	4	213

Тетрагональна сингонія, *a*=4.21307 Å, *c*=5.77657 Å, *V*=102.534 Å³

Додаток В7

 $Pb_{0.87}Y_{0.13}SnF_{4.13}$

d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41102	100	102	2.05122	6	201
3.34726	6	102	1.79195	22	114
2.97558	26	110	1.76771	8	212
2.91046	10	111	1.75671	6	106
2.10338	17	112	1.70651	9	204
2.08237	24	200	1.35171	4	213
2.08237	24	200	1.35171	4	213

Тетрагональна сингонія, *а*=4.21882 Å, *с*=5.78712 Å, *V*=103.0014 Å³

Додаток В8

Pb _{0.85} Y _{0.15} SnF	4.15				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41242	100	102	2.05122	7	201
3.34726	6	102	1.79195	23	114
2.97558	22	110	1.76771	7	212
2.90846	14	111	1.75071	7	106
2.10338	15	112	1.70651	9	204
2.08537	23	200	1.35471	4	213
T	•	1 21002 8	5 70010 Å	100 114 83	

Тетрагональна сингонія, a=4.21982 Å, c=5.78912 Å, V=103.114 Å³

Додаток В9

 $Pb_{0.83}Y_{0.17}SnF_{4.17}$

d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41402	100	102	2.05122	6	201
3.34726	6	102	1.79195	22	114
2.97558	25	110	1.76771	7	212
2.90846	11	111	1.75071	7	106
2.10338	16	112	1.70651	9	204
2.08537	22	200	1.36171	4	213

Тетрагональна сингонія, *a*=4.22282 Å, *c*=5.79354 Å, *V*=103.3101 Å³

Додаток Г

Результати рентгенофазового аналізу твердих розчинів $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Gd)

Додаток ГІ

I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
100	102	2.05122	6	201
6	102	1.79195	22	114
25	110	1.76771	7	212
11	111	1.75071	7	106
16	112	1.70651	9	204
22	200	1.36171	4	213
	I, % 100 6 25 11 16 22	I, % hkl 100 102 6 102 25 110 11 111 16 112 22 200	I, %hkld (експ.), Å1001022.0512261021.79195251101.76771111111.75071161121.70651222001.36171	I, %hkld (експ.), ÅI, %1001022.05122661021.7919522251101.767717111111.750717161121.706519222001.361714

Тетрагональна сингонія, а=4.23182 Å, с=5.94441 Å, V=103.3101 Å³

Додаток Г2

Pb0,96Ce0,04Snl	F _{4,04}				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.42175	100	102	1.74760	8	106
2.93643	16	111	1.71212	10	204
2.89742	8	111	1.67484	3	213
2.64045	5	112	1.48941	4	221
2.09364	32	201	1.35861	7	108
2.04902	10	114	1.32865	8	311
1.79326	27	212			

Тетрагональна сингонія, а=4,23392 Å, с=5.95688 Å, V=103.221 Å³

Додаток ГЗ

Pb _{0.95} Nd _{0.05} SnF _{4.05}							
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl		
3.40249	100	102	2.07491	20	114		
3.34973	26	102	2.05387	12	201		
2.97365	32	110	1.79031	22	212		
2.89834	22	111	1.75195	13	106		
2.64802	4	112	1.70182	7	204		
2.10431	17	200	1.67568	4	213		
Tampanaran		-121720 Å	-5 02706 Å V	$I = 100 54 ^{3}$			

Тетрагональна сингонія, а=4,21739 Å, с=5.92796 Å, V=102.54 Å³
Додаток Г4

Pbo	oNdo	$_{1}SnF_{4,1}$
1 00	91 14()	10111 4 I

- 0.7	T. I				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41402	100	102	2.05122	6	201
3.34726	6	102	1.79195	22	114
2.97558	25	110	1.76771	7	212
2.90846	11	111	1.75071	7	106
2.10338	16	112	1.70651	9	204
2.08537	22	200	1.36171	4	213
	•			T 100 -01 83	

Тетрагональна сингонія, а=4.21852 Å, с=5.93086 Å, V=102.701 Å³

$Pb_{0.85}Nd_{0.15}SnF_{4.15}$

d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.42102	100	102	2.05122	6	201
3.34726	6	102	1.78195	22	114
2.98558	25	110	1.76771	7	212
2.90846	11	111	1.75071	7	106
2.20338	16	112	1.69651	9	204
2.08537	22	200	1.36171	4	213
	•	1 0 1 0 50 8		TT 100 001 83	

Тетрагональна сингонія, а=4.21952 Å, с=5.92009 Å, V=102.931 Å³

Додаток Гб

Pb _{0.95} Sm _{0.05} Sn	F _{4.05}				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41312	100	102	2.04122	7	201
3.34726	6	102	1.78195	23	114
2.96558	24	110	1.76771	7	212
2.91846	13	111	1.75071	8	106
2.11338	15	112	1.71651	8	204
2.09537	23	200	1.36171	4	213

Тетрагональна сингонія, а=4.21282 Å, с=5.93827 Å, V=101.3101 Å³

Додаток Г5

Додаток Г7

Pbo	$_{0}Sm_{0}$	$_{1}SnF_{4,1}$
1 00	90110	1011141

- 0.7 - 0.1 -	T. I				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41402	100	102	2.05122	6	201
3.34726	7	102	1.79195	24	114
2.95758	24	110	1.76771	6	212
2.91861	11	111	1.75071	7	106
2.10338	17	112	1.70651	10	204
2.09374	23	200	1.36171	4	213
Ŧ	•	4 0 1 5 10 8	5 0 5 0 Å 0 Å T	T 101 (E1 83	

Тетрагональна сингонія, а=4.21542 Å, с=5.95048 Å, V=101.651 Å³

Pb_{0.85}Sm_{0.15}SnF_{4.15}

0.05 0.15	1.1.5				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41402	100	102	2.05122	6	201
3.34726	6	102	1.79195	22	114
2.97558	25	110	1.76771	7	212
2.90846	11	111	1.75071	7	106
2.10338	16	112	1.70651	9	204
2.08537	22	200	1.36171	4	213

Тетрагональна сингонія, а=4.21832 Å, с=5.94345 Å, V=101.911 Å³

 $Pb_{0.8}Sm_{0.2}SnF_{4.2}$

Додаток Г9

100.80110.2011	4.2				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.41402	100	102	2.07022	8	201
3.34726	6	102	1.79495	23	114
2.97558	24	110	1.77761	7	212
2.90861	13	111	1.75071	8	106
2.10338	15	112	1.70651	8	204
2.08537	23	200	1.36271	4	213

Тетрагональна сингонія, a=4.22082 Å, c=5.94515 Å, V=102.101 Å³

Додаток Г8

Додаток Г10

DL	CA	SnE	
PU_{0}	$95 G u_0$	05 5 11F2	4.05

0.70 0.00	1.00				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.43102	100	102	2.05122	6	201
3.35726	6	102	1.79195	23	114
2.98558	25	110	1.76771	7	212
2.90846	10	111	1.75071	7	106
2.11483	17	112	1.70651	9	204
2.08537	22	200	1.36171	4	213
T		1 2222 3	5 00 50 5 ⁸ 1	1 100 001 83	

Тетрагональна сингонія, а=4.22282 Å, с=5.93505 Å, V=103.301 Å³

 $Pb_{0.9}Gd_{0.1}SnF_{4.1}$

Додаток Г11

100.900.1011	ŧ.1				
d (експ.), Å	I, %	hkl	d (експ.), Å	I, %	hkl
3.42622	100	102	2.06252	6	201
3.36726	6	102	1.79195	25	114
2.95958	25	110	1.77671	7	212
2.90846	13	111	1.75071	7	106
2.11338	14	112	1.72651	9	204
2.08537	23	200	1.36741	4	213
-	•	4 9 9 4 9 4 9		1 1 0 0 - 1 1 9 3	

Тетрагональна сингонія, a=4.22431 Å, c=5.95495 Å, V=103.511 Å³