

Ю.В. Погоренко^{1*}, А.А.Нагорний², Р.М. Пшеничний³, А.О.Омельчук¹

СИНТЕЗ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп.Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

³ Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40000, Україна

* e-mail: pogorenkojulija@gmail.com

Встановлено, що в системі $\text{RbF-PbF}_2\text{-SnF}_2$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$), із структурні $\beta\text{-PbSnF}_4$. Заміщення частини йонів свинцю йонами рубідію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з $\beta\text{-PbSnF}_4$ та $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області мають зразки при $x \geq 0,15$. Характер залежності величин енергії активації від концентрації гетеровалентного замісника та її значення вказують на те, що провідність отриманих зразків зростає зі збільшенням вакансій фторид-іонів у структурі твердого розчину.

К л ю ч о в і с л о в а: тверді фторидпровідні електроліти, гетеровалентне заміщення, нестехіометричні фториди, електропровідність.

ВСТУП. Привабливі перспективи створення нових хімічних джерел струму з покращеними експлуатаційними характеристиками відкривають електрохімічні системи, в яких перенос заряду між електродами реалізують за допомогою твердих уніполярних фторид – іонних провідників. Зазвичай електродні матеріали в таких системах створюють також на основі фторидів металів, що здатні зворотно змінювати ступінь окиснення. Вони можуть працювати в широкому інтервалі температур, забезпечувати питому ємність вищу, ніж у деяких лігівних джерел струму, та високу безпеку при експлуатації [1–5].

Однією з необхідних умов практичного застосування твердотільних фторид-іонних батарей є підбір високопровідних електродних матеріалів з високою оборотною швидкістю переносу аніонів фтору через еле-

ктродний шар. Виконані дослідження [5–7] показали, що серед розмаїття фторид-провідних фаз привабливими в даному відношенні є складні фториди на основі фторидів свинцю та стануму, а саме тетрафлоростанату PbSnF_4 , який не тільки має високу провідність ($\sigma_{573} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$), але і здатний утворювати нові фторидпровідні фази за рахунок введення в катіонну підгратку різних гетеровалентних замісників зі збереженням структури вихідної фази [8, 9]. Така заміна суттєво впливає на електропровідні властивості і дає можливість створювати нові більш ефективні фторид-провідні фази для використання в електро-хімічних пристроях різного функціонального призначення, зокрема джерелах струму. Станом на сьогоднішній день досить ретельно досліджено вплив на провідність PbSnF_4 заміщення частини катіонів свинцю тривалентними катіона-

© Ю.В. Погоренко, А.А.Нагорний, Р.М. Пшеничний, А.О.Омельчук, 2019

ми металів [10]. Так, зокрема, встановлено, що при заміщенні до 20 % мол. йонів Pb^{2+} йонами Ln^{3+} ($Ln=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) у структурі $PbSnF_4$ електропровідність твердих розчинів, які при цьому утворюються, значно вища у порівнянні з вихідним $PbSnF_4$. Максимальну провідність мають зразки, що містять 10,0 – 15,0 % мол. LnF_3 [11, 12].

Заміщення частини йонів плюмбуму йонами калію сприяє підвищенню електропровідності у порівнянні з β - $PbSnF_4$. Найвищу провідність та найменшу енергію активації провідності у високотемпературній області має зразок складу $K_{0,10}Pb_{0,90}SnF_{3,90}$ ($\sigma_{573}=0,13$ См/см) [13].

Підвищенню електропровідності твердих електролітів сприяє збільшення концентрації дефектів та дислокацій у кристалічній ґратці, яке можна забезпечити введенням гетеровалентного замісника або відхиленням від стехіометричного складу [14]. Тому метою даного дослідження було визначення впливу заміщення частини йонів Pb^{2+} йонами Rb^+ на електропровідність і активаційні процеси йонної провідності у фторидпровідній фазі $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ зі структурою β - $PbSnF_4$, що кристалізується при співвідношенні вихідних сполук 43 % мол. PbF_2 – 57 % мол. SnF_2 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

РЕЗУЛЬТАТИ. Полікристалічні зразки в системі $xRbF-(0,86-x)PbF_2-1,14SnF_2$ при $0 < x \leq 0,3$ синтезували сплавленням попередньо висушених наважок вихідних реактивів RbF , PbF_2 і SnF_2 кваліфікації х.ч. в інтервалі температур 773–823 К в атмосфері аргону. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-3М з CuK_{α} -випромінюванням в інтервалі кутів від 10 до 80 град. Для ідентифікації та обробки дифрактограм використовували базу даних JCPD і комп'ютерні програми Match і UnitCell [15].

Електропровідні властивості синтезованих зразків фторидпровідних фаз досліджували методом спектроскопії електрохімічного імпедансу із застосуванням двохелектродної схеми за допомогою електрохімічно-

го модуля Autolab (Ekochemie) та частотного аналізатору FRA (Frequency Response Analyzer) в інтервалі частот $10^{-1} - 10^6$ Гц (при амплітуді вихідного сигналу 10 мВ) та мостовим методом на частоті 70 кГц з використанням двохелектродної схеми. Для досліджень брали пресовані полікристалічні зразки циліндричної форми діаметром 8 мм і товщиною 2,0–3,0 мм. Струмopідводами до зразків слугували гладкі поліровані платинові пластини. Вимірювання проводили в атмосфері аргону в інтервалі 298 – 773 К після термостатування в режимі охолодження. Для нівелювання вкладу пористості зразків таблетки виготовляли в одних і тих же пресформах з дрібнодисперсних фракцій з розміром часток не більше 60 мкм під тиском 150 атм.

Питому електропровідність розраховували за рівнянням:

$$\sigma = l/s \cdot R,$$

де l – товщина циліндричного зразку; s – площа контакту; R – активний опір.

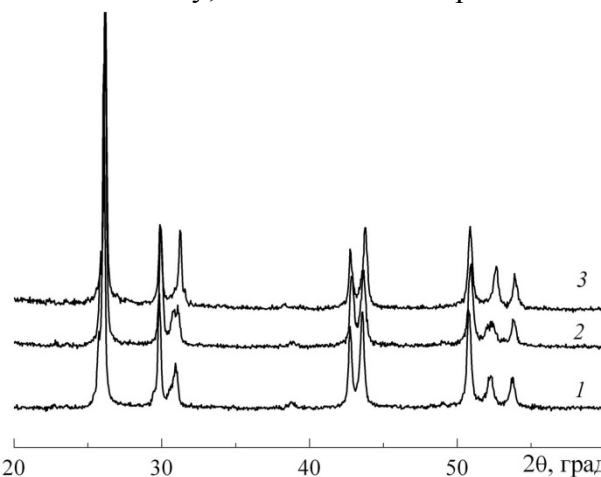


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків твердих розчинів $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ при x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15.

Методом РФА встановлено, що у системі $PbF_2 - SnF_2$ при співвідношенні вихідних компонентів 43% мол. PbF_2 та 57% мол. SnF_2 утворюється однофазний твердий розчин зі структурою β - $PbSnF_4$, формулу якого можна представити як $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$. При цьому електропровідність такої фази при $T \sim 293$ К на

порядок величини вища у порівнянні з β - PbSnF_4 . При частковому заміщенні іонів Pb^{2+} гетеровалентним іоном Rb^+ у концентраційному інтервалі $x=0,03\div 0,3$ отримані зразки $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$, що мають кристалічну ґратку тетрагональної сингонії, із структурну β - PbSnF_4 . Встановлено, що однофазні тверді розчини утворюються при введенні до 20% мол. RbF , а вище цього значення на рентгенівських дифрактограмах,

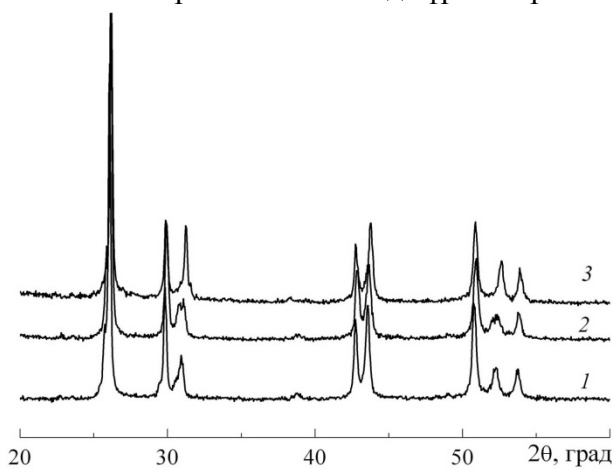


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,15.

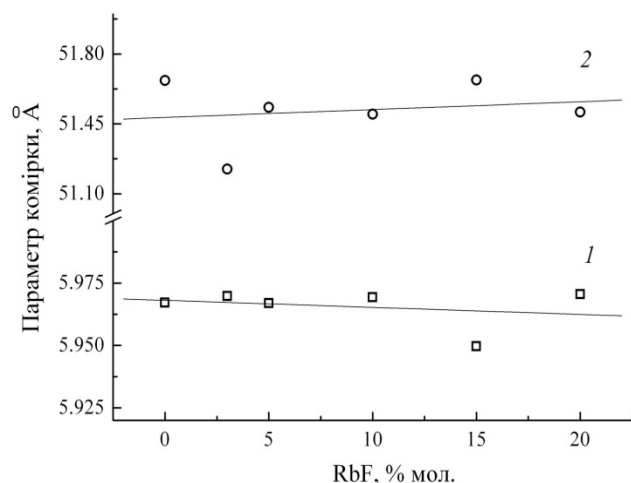


Рис. 2. Залежність параметрів a (1) і c (2) комірки кристалічної ґратки від вмісту RbF .

окрім основної структури, реєструються додаткові піки, які не відповідають рефлексам індивідуальних фторидів та можуть свідчити про утворення суміші твердих розчинів різного складу. Для однофазних твердих роз-

чинів розраховані параметри кристалічної ґратки (рис.2), що задовільно описуються правилом Вегарда [16].

При заміщенні катіонів плюмбуму йонами лужних металів M^+ в аніонній підґратці утворюються вакансії аніонів фтору:



де $\text{F}^{\times}_{\text{F}}$ і V'_{F} – концентрація теплових аніонних дефектів (позначення дефектів приведені в символах Крегера–Вінка [17]). Фторид-іонна провідність таких сполук має вакансійний механізм.

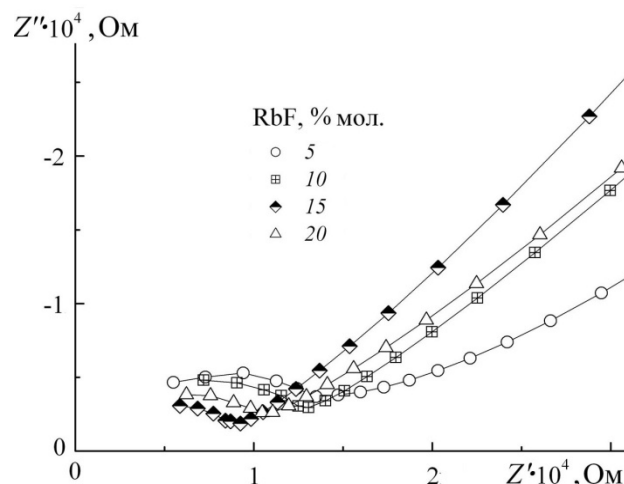


Рис. 3. Імпедансні діаграми зразків твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при 300 К у координатах Найквіста.

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 (рис. 3), що свідчить про поляризацію межі розділу електроліт/блокуючий електрод [18].

Із підвищенням температури радіус деформованих півкіл зменшується (рис. 4), а самі вони зміщуються в область більш високих частот. За досить високих температур провідність зразка можна оцінити, аналізуючи залежність дійсної складової комплексної провідності від частоти в координатах Бode або мостовим методом при частотах, що виключають вплив блокуючих електродів і частотнозалежну складову імпедансу [18, 19].

Такий характер зміни імпедансних діаграм типовий для неупорядкованих йонпровідних електролітів з релаксаційними процесами, зумовленими структурно-енергетичною нееквівалентністю носіїв заряду – аніонів фтору [20].

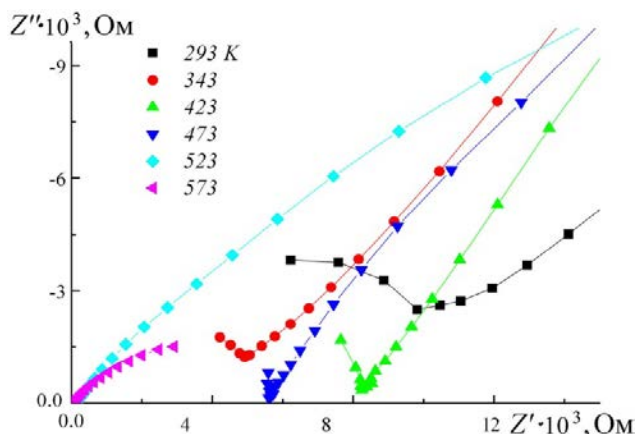


Рис. 4. Імпедансні діаграми твердого розчину $Rb_{0.2}Pb_{0.66}Sn_{1.14}F_4$ при різних температурах у координатах Найквіста.

Форма отриманих імпедансних діаграм свідчить про відсутність істотного внеску провідності поверхні кристалів синтезованих фаз у їх загальну об'ємну провідність. Підтвердженням цього є розраховані значення ємності комплексної провідності зразків при частотах f_m , що відповідають максимальним значенням Z'' деформованих півкіл. Їх величина має порядок $(1,0-4,0) \cdot 10^{-11}$ Ф і значно менша, ніж ємність провідності поверхні кристалів $(10^{-9} - 10^{-7})$ Ф [20].

Залежності провідності досліджених зразків від частоти і температури в координатах Бode на прикладі твердого розчину $Rb_{0.2}Pb_{0.66}Sn_{1.14}F_4$ представлені на рис.5. 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 поля.

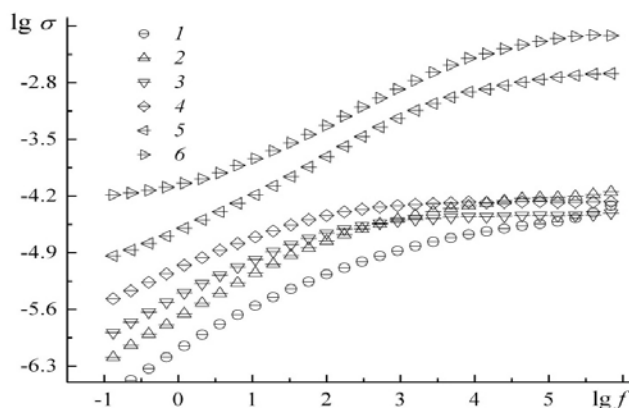


Рис.5. Залежність дійсної складової електропровідності твердого розчину $Rb_{0.2}Pb_{0.66}Sn_{1.14}F_4$ від частоти в логарифмічних координатах при різних температурах: 1 – 293; 2 – 343; 3 – 423; 4 – 473; 5 – 523; 6 – 573 К.

Середньостатистичній об'ємній провідності синтезованих зразків відповідає ділянка в області середніх частот. Зі збільшенням температури вона (як і півкола на рис.3) зміщується в область високих частот. Такі залежності провідності від частоти типові для переважної більшості йонних провідників [19, 20].

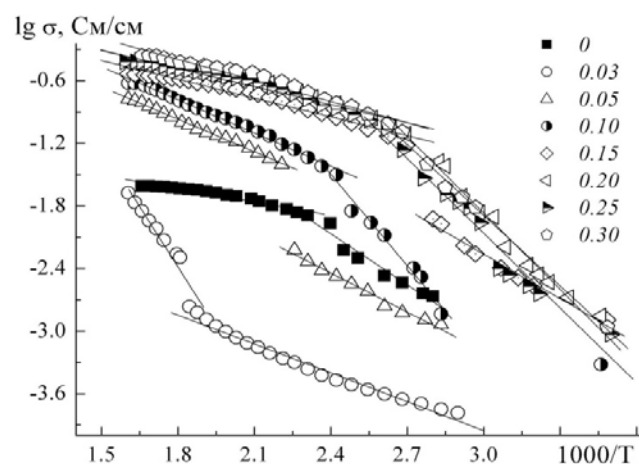


Рис. 6. Температурні залежності електропровідності полікристалічних зразків твердих розчинів $Rb_xPb_{0.86-x}Sn_{1.14}F_{4-x}$.

Температурні залежності електропровідності синтезованих сполук задовільно апроксимуються рівнянням Арреніуса–Френкеля, причому на залежності кожного зразка, в

тому числі і вихідного $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, у температурному інтервалі 380–420 К реєструється злам, притаманний більшості твердих електролітів з флюоритовою і антифлюоритовою структурою (рис. 6) [5].

Незначне заміщення (до 3,0% мол.) йонів Pb^{2+} на Rb^+ при $T < 500\text{K}$ на порядок величини зменшує провідність отриманих зразків, при цьому характер її залежності від температури аналогічний температурній залежності провідності зразку $\beta\text{-PbSnF}_4$ (рис. 5). При заміщенні 5 % мол. йонів Pb^{2+} на Rb^+ фторид-іонна провідність при $T > 450\text{K}$ вища за провідність вихідного зразку $\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$, а при температурах, нижчих за 450 К, – на порядок величини менша. При заміщенні йонів свинцю на рубідій понад 10,0% мол. електропровідність в усьому температурному інтервалі зростає, досягаючи максимальних

значень при $x \geq 0,15$. Для зразків із $x \geq 0,2$ електропровідність практично не змінюється (таблиця 1).

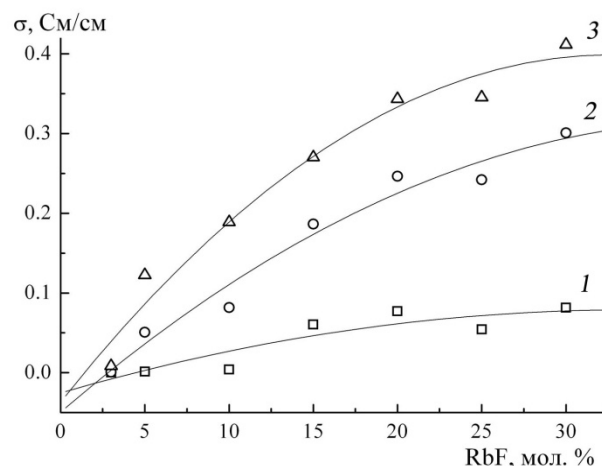


Рис. 7. Залежність електропровідності від вмісту RbF в твердих розчинах $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$ при різних температурах: 1 – 373; 2 – 473; 3 – 573 К.

Т а б л и ц я 1

Параметри електропровідності твердих розчинів $\text{Rb}_x\text{Pb}_{0,86-x}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{4-x}$

Зразок	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (Cm/cm)·К	σ , Cm/cm	T , К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0,36	4,19	$9,02 \cdot 10^{-4}$	373
	0,20	2,27	$1,88 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$	0,28	9,06	$2,9 \cdot 10^{-3}$	373
	0,10	4,64	$2,41 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0,03}\text{Pb}_{0,83}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,97}$	0,19	1,53	$2,22 \cdot 10^{-4}$	373
	0,43	4,49	$8,51 \cdot 10^{-3}$	573
$\text{Rb}_{0,05}\text{Pb}_{0,81}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,95}$	0,28	3,57	$1,5 \cdot 10^{-3}$	373
	0,25	4,06	0,12	573
$\text{Rb}_{0,1}\text{Pb}_{0,76}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,9}$	0,61	8,51	$4,02 \cdot 10^{-3}$	373
	0,25	4,22	0,19	573
$\text{Rb}_{0,15}\text{Pb}_{0,71}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,85}$	0,31	4,94	$6,04 \cdot 10^{-2}$	373
	0,16	3,57	0,27	573
$\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,66}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_{3,80}$	0,51	8,32	$7,72 \cdot 10^{-2}$	373
	0,15	3,61	0,34	573

У загальному випадку заміщення частини йонів Pb^{2+} на Rb^+ призводить до зростання електропровідності зразків у всьому інтервалі температур (рис.7). Введення йонів рубідію у фторидпровідну фазу

$\text{Pb}_{0,86}\text{Sn}_{1,14}\text{F}_4$ дозволило значно підвищити електропровідність.

Енергія активації провідності зі збільшенням вмісту RbF в низькотемпературній області в загальному випадку збільшується, а

при температурах вищих за 400 К обернено пропорційно зменшується. Найвище значення провідності і найменшу енергію активації має зразок $Rb_{0,3}Pb_{0,56}Sn_{1,14}F_{3,7}$ ($\sigma_{573} = 0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ).

ВИСНОВКИ. При заміщенні частини йонів плюмбуму йонами рубідію у фторидпровідній фазі $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$ зі структурою $PbSnF_4$ утворюються тверді розчини гетеровалентного заміщення $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$, де x знаходиться в інтервалі $0 < x \leq 0,2$, при цьому вихідна структура тетрафлуоростанату плюмбуму не змінюється. При введенні йонів Rb^+ параметр a елементарної комірки збільшується від $5,967 \pm 0,001$ для $x=0$ до $5,970 \pm 0,001$ для $x=0,20$. Незначне заміщення (до 3,0 % мол.) йонів Pb^{2+} на Rb^+ при $T < 500$ К на порядок величини зменшує провідність отриманих зразків, при цьому характер її залежності від температури аналогічний температурній залежності провідності зразку β - $PbSnF_4$. При подальшому збільшенні вмісту RbF електропровідність зразків зростає у всьому температурному інтервалі, досягаючи максимальних значень при $x \geq 0,2$ ($\sigma_{573} = 0,34-0,41$ См/см, $E_a = 0,16$ еВ та $\sigma_{373} = (5,34-8,16) \cdot 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0,48-0,51$ еВ).

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $RbF-PbF_2-SnF_2$

Ю.В.Погоренко^{1*}, А.А.Нагорный², Р.Н.Пшеничный³, А.А.Омельчук¹

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина

³Сумской государственной университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, 40000, Украина

* e-mail: pogorenkovulija@gmail.com

Установлено, что в системе $RbF-PbF_2-SnF_2$ образуются твердые растворы гетеровалентного замещения $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$),

изоструктурные β - $PbSnF_4$. Замещение части ионов свинца ионами рубидия способствует повышению электропроводности по сравнению с β - $PbSnF_4$ и $Pb_{0,86}Sn_{1,14}F_4$. Самую высокую проводимость и наименьшую энергию активации проводимости в высокотемпературной области имеют образцы при $x \geq 0,15$. Характер зависимости величин энергии активации от концентрации гетеровалентного заместителя и ее значения указывают на то, что проводимость полученных образцов возрастает с увеличением вакансий фторид-ионов в структуре твердого раствора.

К л ю ч е в ы е с л о в а: твердые фторидпроводящие электролиты, гетеровалентное замещение, нестехиометрические фториды, электропроводность.

SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLID SOLUTIONS OF THE SYSTEM $RbF-PbF_2-SnF_2$

Yu.V.Pohorenko^{1*}, A.A. Nagorny ², R.M. Pshenichny ³, A.O. Omel'chuk ¹

¹V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37, Prosp. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine

³Sumy State University, 2 Rimsky-Korsakov Str., Sumy, 40000, Ukraine

* e-mail: pogorenkovulija@gmail.com

In the system $RbF-PbF_2-SnF_2$ are formed solid solutions of the heterovalent substitution $Rb_xPb_{0,86-x}Sn_{1,14}F_{4-x}$ ($0 < x \leq 0,2$) with structure of β - $PbSnF_4$. At $x > 0,2$ on the X-ray diffractograms, in addition to the basic structure, additional peaks are recorded that do not correspond to the reflexes of the individual fluorides and can indicate the formation of a mixture of solid solutions of different composition. For single-phase solid solutions, the calculated parameters of the crystal lattice are satisfactorily described by the Vegard rule. The introduction of ions of Rb^+ into the initial structure leads to an increase in the parameter a of the elementary cell

from 5.967 for $x = 0$ to 5.970 for $x = 0.20$. The replacement of a part of leads ions to rubium ions an increase in electrical conductivity compared with β -PbSnF₄ and Pb_{0.86}Sn_{1.14}F₄. Insignificant substitution (up to 3.0 mol%) of ions Pb²⁺ at Rb⁺ at $T < 500$ K per order of magnitude reduces the conductivity of the samples obtained, while the nature of its temperature dependence is similar to the temperature dependence of the conductivity of the sample β -PbSnF₄. By replacing 5 mol. % of ions with Pb²⁺ on Rb⁺, the fluoride ion conductivity at $T > 450$ K is higher than the conductivity of the initial sample Pb_{0.86}Sn_{1.14}F₄ and at temperatures below 450 K by an order of magnitude smaller. With further increase in the content of RbF the electrical conductivity of the samples increases throughout the temperature range, reaching the maximum values at $x \geq 0.15$ ($\sigma_{573} = 0.34$ – 0.41 S/cm, $E_a = 0.16$ eV and $\sigma_{373} = (5.34$ – $8.16) \cdot 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 0.48$ – 0.51 eV, respectively). In the general case, the replacement of a part of the ions of Pb²⁺ with Rb⁺ to an increase in the electrical conductivity of the samples throughout the temperature range. The activation energy of conductivity with an increase in the content of RbF in the low-temperature region in the general case increases, and at temperatures above 400 K is inversely proportional decreasing. The nature of the dependence of the activation energy on the concentration of the heterovalent substituent and its value indicate that the conductivity of the samples obtained increases with an increase in the vacancies of fluoride ions in the structure of the solid solutions.

K e y w o r d s: solid fluoride conductive electrolytes, heterovalent substitution, non-stoichiometric fluorides, electrical conductivity.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S. et al. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes // J. Fluorine Chem. – 2016. – **182**. – P. 76–90.
2. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichter M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries // Solid State Ionics. – 2015. – **272**. – P. 39–44.
3. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion.- Elsevier, 2015. (ISBN: 978-0-12-800679-5).
4. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries // J. Phys. Chem. – 2013. – **117**. – P. 4943–4950.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств: Обзор // Кристаллография. – 2007. – **52**, № 5. – С. 870–892.
6. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF₂ // Неорган. материалы. – 2004. – **40**, № 9. – С. 1128–1136.
7. Сорокин Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Там же. – 1997. – **33**, №1. – С.5–16.
8. Yoshikado Sh., Ito Y., Réau J.M. Fluoride ion conduction in Pb_{1-x}Sn_xF₂ solid solution system // Solid State Ionics.- 2002. – **154-155**. – P.503–509.
9. Вакуленко А.М., Укие Е.А. Электропроводность твердого электролита PbSnF₄ // Электрохимия.- 1992. - **28**, №9. – С. 1257–1264.
10. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. -1992.- **51**.- P. 53.
11. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Омельчук А.А., Трачевский В.В. Электропроводность твердых растворов гетеровалентного замещения системы (1-x)PbF₂ – xYF₃ – SnF₂ // Электрохимия. – 2016. – **52**, № 4. – С. 427–437.
12. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Омельчук А.О., Трачевський В.В. Синтез та провідні властивості твердих розчинів Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd) // Укр. хім. журн. – 2016. – **82**, №11. – С. 33–43.
13. Погоренко Ю.В., Пиеничний Р.М., Павленко Т.В., Омельчук А.О. Синтез та електропровідність твердих розчинів K_xPb_{1-x}SnF_{4+x} та K_xPbSn_{1-x}F_{4+x} // Укр. хім. журн. – 2018. – **84**, №11. – С. 20–25.
14. The CRC handbook of solid state electrochemistry / Ed. by P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester.- CRC Press, Inc., 1997.
15. The Collaborative Computational Projects (CCPs). Электронный доступ: <http://www.ccp14.ac.uk>.

16. Иванов-Шич А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. – С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2010.- Т. 2.
17. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids // *Solid State Physics* / Eds. Seitz. F., Turnbull D. – New York: Academ. Press, 1956. –3. – P. 307–435.
18. Jonscher A.K. The “universal” dielectric response // *Nature*. – 1977. –**267**. – P. 673–679.
19. Jonscher A.K. The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams // *Physica Status Solidi A*. – 1975. – **32**. – P. 665–676.
20. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1993. – **22**, 2. – P. 111–195.
8. Yoshikado Sh., Ito Y., Réau J.M. Fluoride ion conduction in $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ solid solution system. *Solid State Ionics*. 2002. **154-155**: 503.
9. Vakulenko AM, Uksha E.A. Electrical conductivity of solid electrolyte $PbSnF_4$. *Soviet Electrochemistry*. 1992. **28** (9): 1257.
10. Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. *Solid State Ionics*. 1992. **51**: 53.
11. Pogorenko Yu. V., Pshenichnyi R. N., Omel'chuk A. A., Trachevskii V. V. Electric conductivity of heterovalent substitution solid solutions of the $(1-x)PbF_2-xYF_3-SnF_2$ system. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2016. **52** (4): 374.
12. Pogorenko Yu. V., Pshenychnyi R. N., Omel'chuk A. O., Trachevskii V. V. Synthesis and conductivity properties of solid solutions $Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$ (Ln – La, Ce, Nd, Sm, Gd). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. **82** (11): 33.

REFERENCES

1. Gschwinda F., Rodriguez-Garcia G., Sandbecka D.J.S., Grossa A., Weila M., Fichtner M., Hörmanna N. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinatorial screening of new electrodes. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2016. **182**: 76.
2. Zhang L., Anji M. Reddy, Fichtner M. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolytes for fluoride ion batteries. *Solid State Ionics*. 2015. **272**: 39.
3. Nakajima T., Groult H. Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion. (Elsevier, 2015). ISBN: 978-0-12-800679-5.
4. Rongeat C., Anji M. Reddy, Witter R., Fichter M. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry*. 2013. **117**: 4943.
5. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Nonstoichiometric fluorides-Solid electrolytes for electrochemical devices: A review. *Crystallography Reports*. 2007. **52** (5): 842.
6. Sorokin N.I. SnF_2 -based solid electrolytes. *Inorganic Materials*. 2004. **40** (9): 989.
7. Sorokin N.I., Fedorov P.P. Superionic materials based on lead fluoride. *Inorganic Materials*. 1997. **33** (1): 1.
13. Pohorenko Yu.V., Pshenychnyi R.N., Pavlenko T.V., Omel'chuk A.O. Synthesis and conductivity of solid solutions the $K_xPb_{1-x}SnF_{4-x}$ and $K_xPbSn_{1-x}F_{4-x}$. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84** (11): 20.
14. The CRC handbook of solid state electrochemistry. Eds. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester. (CRC Press, Inc., 1997).
15. *The Collaborative Computational Projects (CCPs)*. <http://www.ccp14.ac.uk>.
16. Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. Solid state ionics. V.2. (St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University, 2010.[in Russian].
17. Kroger F.A., Vink H.J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics* . Eds. Seitz. F., Turnbull D. (New York: Academ. Press, 1956). **3**: 307.
18. Jonscher A.K. The “universal” dielectric response. *Nature*. 1977. **267**: 673.
19. Jonscher A.K. The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams. *Physica Status Solidi A*. 1975. **32**: 665.

Надійшло 12.06.19

20. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes.
Progress in Solid State Chemistry. 1993. **22** (2):
111.