

- // Eur. J. Inorg. Chem. -1998. -№ 10. -P. 1439—1446.
20. Vaccari A. // Appl. Clay Sci. -1999. -14, № 4. -P. 161—198.
  21. Grafova I.A., Grafov A.V., Costantino U. et al. // Z. Naturforsch. -2003. -58(B), № 11. -P. 1069—1075.
  22. Leroux F., Besse J.-P. // Chem. Mater. -2001. -13, № 10. -P. 3507—3515.
  23. Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y. et al. // Ibid. -2002. -14, № 2. -P. 486—488.
  24. Grafova I.A., Grafov A.V., Costantino U., Dias M.L. // Polyimides & High Performance Functional Polymers. / Eds. M.J.M. Abadie & B. Sillion. - Montpellier (France): LEMP/MAO, 2002. -P. 79—84.
  25. Winter M., Brodd R.J. // Chem. Rev. -2004. -104, № 10. -P. 4245—4269.
  26. Alberti G., Casciola M. // Solid State Ionics. -2001. -145, № 1—4. -P. 3—16.
  27. Sundmacher K., Rihko-Struckmann L.K., Galvita V. // Catal. Today. -2005. -104, № 24. -P. 185—199.
  28. Hogarth W.H.J., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q. // J. Power Sources. -2005. -142, № 1—2. -P. 223—237.
  29. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A.B., Srinivasan S. // Electrochim. Acta. -2002. -47, № 7. -P. 1023—1033.
  30. Yang C., Costamagna P., Srinivasan S. et al. // J. Power Sources. -2001. -103, № 1. -P. 1—9.
  31. Zaidi S.M.J., Mikhailenko S.D., Robertson G.P. et al. // J. Membr. Sci. -2000. -173, № 1. -P. 17—34.
  32. Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Haile S.M., Narayanan S.R. // J. Electrochem. Soc. -2000. -147, № 10. -P. 3610—3613.
  33. Chisholm C.R.I., Haile S.M. // Solid State Ionics. -2000. -136—137. -P. 229—241.
  34. Alberti G., Casciola M. // Proton conductors / Ed. by P. Colomban. -New York: Cambridge Univ. press, 1992. -P. 238—251.
  35. Alberti G., Casciola M., Costantino U. et al. // Solid State Ionics. -1992. -50, № 3—4. -P. 315—322.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
 НАН Украины, Киев  
 Университет Монпелье 2, Франция  
 Институт сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.2005

УДК 546.161+544.018:54-143:16

Н.И. Буряк, Б.М. Воронин \*

## ФТОРИДЫ РЯДА МЕТАЛЛОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВАХ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Изложены результаты исследований, проведенных в последние годы в области электрохимии фторидных комплексов тугоплавких металлов (Ti, Nb, Ta, W) в низкотемпературных расплавах и химии высокотемпературных электролитов — фторидов щелочно-земельных, редкоземельных металлов и гексафторидов элементов IV группы. Обсуждены вопросы низкотемпературного электрохимического полирования тугоплавких металлов и использования фторидов с суперионной проводимостью для электрохимических устройств.

Сложность механизмов электрохимических реакций, протекающих при растворении и осаждении всех тугоплавких металлов, связана с осуществлением мновалентных переходов, а также с образованием суб- и оксосоединений. Использование в промышленности высокотемпературных расплавов наталкивается на ряд технологических затруднений, связанных с высокой температурой, гигроскопичностью и агрессивностью расплава, подбором специальных термо- и химически стойких материалов и т. д. Интерес к низкотемпературным расплавам как к растворителям для осу-

ществления электродных реакций на тугоплавких металлах обусловлен предпочтениями экологического, технологического, экономического характера. Сведения о применении низкотемпературных расплавов для изучения электрохимических свойств тугоплавких металлов в литературе, кроме наших работ [1—3], отсутствуют. В качестве низкотемпературного расплава нами выбрана система фторид аммония—карбамид с областью существования жидкого состояния от 397—413 К ( $T_{пл}$  эвтектики) до 423 К ( $T_{разл}$  карбамида).

Состав и структуру комплексных соедине-

\* Н.И. Буряк — канд. хим. наук (1975), работает с С.В. Волковым с 1968 г., Б.М. Воронин — канд. хим. наук (1982), работает с С.В. Волковым с 1994 г.

ний тугоплавких металлов (Ti, Nb, Ta и W) в расплавах определяли после их анодного растворения методом электронной спектроскопии поглощения (Specord UV-VIS). Быстро "закаленные" твердые образцы изучаемых расплавов исследовали методами КР (ДФС-24) и ИК-спектроскопии (Specord M-80). Правомочность такого приема для оценки состояния комплексных ионов в расплавленном состоянии показана в работе [4]. Электрохимическое растворение Ti, Nb, Ta и W в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  изучали методом циклической вольтамперометрии (потенциостат ПИ-50-1.1). Оже-спектроскопию использовали для изучения состава поверхности металла (спектрометр 09ИОС-10-005) в вакууме с помощью пучка положительных ионов аргона с энергией около 3000 эВ. Электрохимические и спектроскопические (ЭСП) исследования расплавов осуществляли в атмосфере аргона при 403 К. Карбамид и фторид аммония марки х.ч. сушили под вакуумом при температуре 353 К. Для исследований использовали эвтектическую смесь карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  (14 % мол.). Смешанные карбамид-фторидные расплавы стабильны во времени и могут быть пригодными для длительной эксплуатации [5].

При анодной поляризации Ti, Nb, Ta и W в индивидуальном расплавленном карбамиде волны растворения наблюдаются только на циклограммах титана и вольфрама. Введение  $\text{NH}_4\text{F}$  в расплав карбамида приводит к изменению значений потенциалов разложения фона и формы ( $\Delta i/\Delta E$ ) кривых, а также к появлению на циклограммах Nb и Ta волн, отражающих их анодное растворение (рис. 1). Обратный ход слабо выраженной волны Ti-анода указывает на низкую растворимость в расплаве соединений титана, образующихся на поверхности электрода. При последующих съемках значения тока по всей длине циклограммы уменьшаются и падают практически до нуля. При длительном электролизе и высоких плотностях тока на электроде можно наблюдать накопление осадка. В более близких к электроду слоях пленки методом Оже-спектроскопии были идентифицированы углерод, азот, кислород, фтор и титан. Со временем, а также при увеличении поляризации Ti-элек-

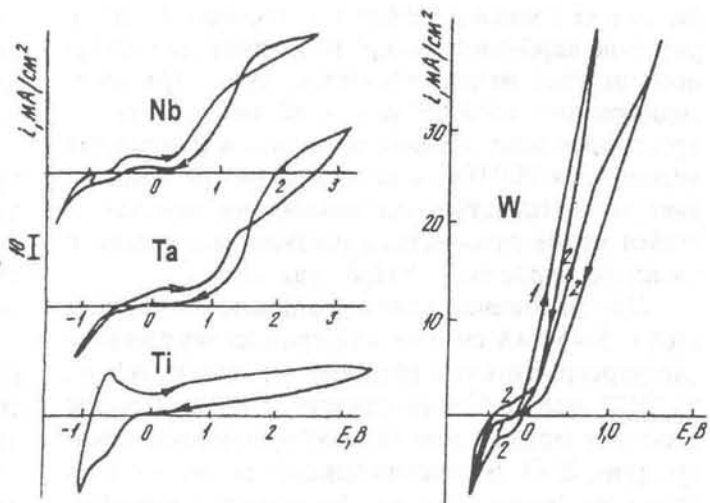


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые Nb-, Ta-, Ti- и W-электродов в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  при 413 К.

трода содержание углерода в пленке резко падает и несколько увеличивается содержание  $\text{F}^-$ -иона. Форма Оже-пиков углерода свидетельствует о том, что он не входит в состав химического соединения. Соединением, образующимся на поверхности во время поляризации Ti-электрода, вероятнее всего, является оксифторид титана.

Титан химически растворим в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$ . Характер полос поглощения наблюдаемого ЭСП (рис. 2, а), область их нахождения ( $14000$  и  $21500 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют об образовании квазиоктаэдрических комплексных ионов Ti (III). ИК-спектры "закаленных" расплавов карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  с растворенным металлом и без него не зафиксировали изменения частот колебаний связей C—N, C—O и  $\text{NH}_2$ -групп карбами-

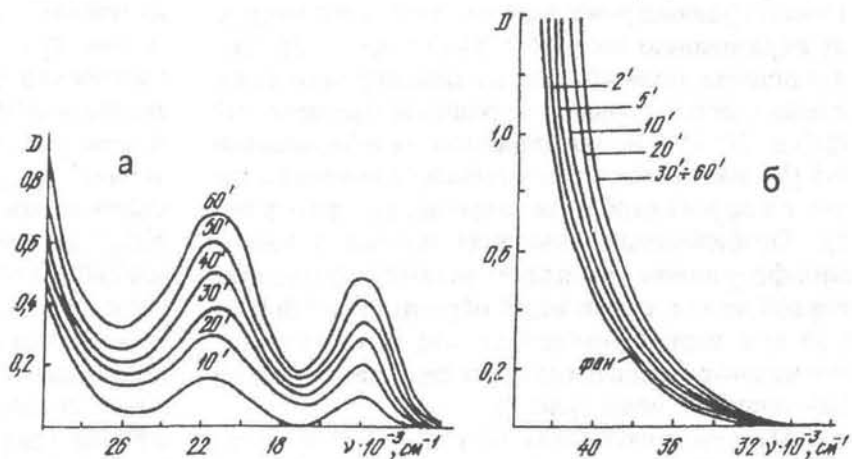


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов Ti, образовавшиеся в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  при 413 К после растворения металлического титана: а — химически; б — электрохимически (анодного).

да, так что можно заключить, что ион Ti (III) в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  координирован фтор-ионами. Рассчитанное значение параметра кристаллического поля  $10Dq = 21500 \text{ см}^{-1}$  соответствует экспериментальным данным для фторидных комплексов Ti (III) и в других средах [6] и позволяет рассматривать комплексный ион, образовавшийся после химического растворения титана в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$ , как  $[\text{TiF}_6]^{3-}$ .

При наложении тока в диапазоне его плотностей  $j=5\text{—}50 \text{ мА/см}^2$  сначала происходит анодное растворение титана в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$ : на ЭСП наблюдаются появление и сдвиг полос переноса заряда в длинноволновую область спектра (рис. 2, б). В течение первых 3-х минут растворение происходит при постоянных параметрах процесса, но со временем напряжение на электроде растет, ток падает до нуля, растворение металла и сдвиг ЭСП прекращаются, что свидетельствует о полной пассивации электрода нерастворимыми в расплаве соединениями титана (оксифторидом, исходя из данных Оже-спектроскопии). После отключения тока осадок со временем растворяется в расплаве и ЭСП расплава повторяет первоначальный спектр (рис. 2, а), свидетельствуя об образовании в расплаве комплексных ионов  $[\text{TiF}_6]^{3-}$ . Очевидно, значительным превышением скорости образования пассивной пленки по сравнению со скоростью ее растворения можно объяснить специфику электрохимического поведения титана в карбамидфторидном расплаве.

Волна окисления Nb в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  формируется сразу же после начала поляризации Nb-анода, она хорошо выражена и, согласно гравиметрическому анализу, соответствует образованию ионов Nb (IV) ( $n=4.1\text{—}4.2$ ). При увеличении поляризации на циклограмме появляется еще одна волна, отражающая окисление Nb (IV) до Nb (V). Волна, отвечающая образованию Nb (V), находится в той же области потенциалов, что и в других карбамид-галогенидных расплавах [2]. Особенностью поведения ниобия в карбамид-фторидном расплаве является появление первой волны, отвечающей образованию Nb (IV), уже при первой прямой съемке циклограммы, что можно объяснить сильным депассивирующим действием  $\text{F}^-$ -иона (рис. 1).

Механизм окисления Ta в карбамид-фторидном расплаве аналогичен механизму окисления ниобия (рис. 1). При первой прямой съемке циклограммы в анодной части кривой наблюдаются четко выраженные две волны, соответствующие,

согласно гравиметрическому анализу, окислению Ta до Ta (IV) и Ta (V) соответственно. Поляризация Nb- и Ta-электродов в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  в транспассивную область не приводит к заметному изменению формы кривых, то есть при электролизе в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  образование активного соединения с депассивирующими свойствами либо вообще не происходит при соответствующих потенциалах, либо его действие как депассиватора мало эффективно.

Образование в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  ионов Nb (V) и Ta (V) и их накопление при электрохимическом растворении металлов подтверждено спектроскопическими методами. В ЭСП при растворении Nb и Ta в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  электролизом в широком диапазоне плотностей тока ( $j=5\text{—}10 \text{ мА/см}^2$ ) наблюдается только сдвиг полос переноса заряда от 42000 до 14000  $\text{см}^{-1}$ , что можно связать с образованием в расплаве октаэдрических комплексов пятивалентных ионов Nb и Ta типа  $[\text{MF}_6]$ . Образование фторидных комплексов  $[\text{NbF}_6]$  и  $[\text{TaF}_6]$  подтверждается результатами КР-спектроскопии быстро "закаленных" расплавов карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$ , содержащих электрохимически растворенные Nb и Ta. Линии КР-спектров, полученные в расплаве, содержащем ионы ниобия, наблюдаются при 200, 560 и 682  $\text{см}^{-1}$ ; а в расплаве, содержащем ионы тантала, — при 694, 590 и 290  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует образованию фторидных октаэдрических комплексов Nb (V) и Ta (V):  $[\text{MF}_6]$  [2].

Механизм анодного растворения W в карбамид-фторидном расплаве отличается от изученного ранее в хлоридно- и бромидно-карбамидных системах [7]. При первых съемках на анодной ветви циклограммы фиксируется растворение металла без ограничений. Затем, очевидно, вследствие пассивации электрода продуктами анодного растворения металла, на циклограмме появляются две волны (рис. 1). Гравиметрический анализ показывает:  $n_{\text{I волны}}=3.2$ ,  $n_{\text{II волны}}=5.75$ . При спектроскопическом исследовании расплава карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  во время электролиза вольфрама ( $j=5\text{—}50 \text{ мА/см}^2$  и  $t=413 \text{ К}$ ) на ЭСП наблюдается сдвиг полосы переноса заряда в длинноволновую область спектра, что сопутствует образованию в расплаве ионов высшей степени окисления, при этом расплав окрашивается в темно-коричневый цвет. В ИК-спектрах выявлены частоты колебаний  $\nu(\text{W-F})$  — 740  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{W-N})$  — 480  $\text{см}^{-1}$  и сдвиг частот колебаний карбамида  $\nu(\text{C=O})$  от 1680 до 1740  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$  от 1470 до 1420  $\text{см}^{-1}$ , что может быть связано с образованием комплексов W (VI), коор-

динированных как фтор-ионом, так и молекулами карбамида через азот [8].

После анодного растворения вольфрама в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$  на катодной ветви циклограммы наблюдаются две небольшие волны, отражающие ступенчатое восстановление ионов W (VI) до металла через образование соединений W (III). К сожалению, на катоде можно обнаружить только следы металлического вольфрама, основная часть осадка состоит из нестехиометрических кислородсодержащих соединений низших степеней окисления W (рентгенофазовый метод) [9].

Проведенное исследование указывает на различие механизмов электрохимического растворения Ti, Nb, Ta и W в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$ . Оно может быть объяснено различной структурой и свойствами  $3d$ -,  $4d$ - и  $5d$ -металлов, а также различным составом, скоростью образования и растворимостью соединений, образующих пассивную пленку на поверхности металлов в карбамидфторидном расплаве. Исходя из результатов исследования, можно сделать вывод о том, что эти низкотемпературные расплавы не могут быть использованы для осаждения металлов, но из-за пассивации их поверхностей могут применяться для их электрохимической обработки и полирования.

Полирование поверхности Ti-, Nb-, Ta- и W-электродов проводили с помощью реверсивного тока  $i_a : i_k = 3:1$  (при общем времени цикла 1 с) в расплаве карбамид— $\text{NH}_4\text{F}$ , содержащем поверхностно-активные добавки, в течение 10 мин. После обработки класс чистоты поверхности увеличился на 1–2 порядка, а степень блеска достигала 70–80 % относительно 50–55 % у исходных образцов. Основные параметры, характеризующие качество поверхности металлов Ti, Nb, Ta и W после обработки, соответствуют требованиям, предъявляемым к полированным поверхностям.

Одновременно с этими исследованиями изучались высокотемпературная проводимость  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  (включая переход кристалл—расплав) и термодинамические модели, описывающие возникновение суперионного состояния в кристаллах, а также в комплексных фторидах со структурой антифлюорита и композитных твердых электролитах на их основе.

Особенностью всех солей со структурой флюорита является то, что температурные зависимости проводимости в суперионной области описываются на аррениусовском графике ( $\ln \sigma T$  от  $1/T$ ) кривыми сигмоидного типа, причем проводимость достигает величин, характерных для расплавленных солей. Наблюдается явная корреляция меж-

ду транспортными свойствами и относительными размерами катионов и анионов в решетке флюорита, что предполагает различную степень ионной разупорядоченности в кристаллах вблизи их точек плавления [10].

Наблюдаемые аномалии связаны со специфическим для структуры флюорита постепенным переходом в "суперионное" состояние, при котором происходит более существенное разупорядочение анионной подрешетки. На примере  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  проведен сравнительный анализ существующих феноменологических моделей, описывающих суперионные переходы в кристаллах. Ключевой вопрос состоял в том, чтобы получить количественную информацию о термодинамике френкелевских дефектов и их концентрации в суперионной области, а заодно оценить состоятельность моделей применительно к данному случаю. Подход основан на использовании избыточных величин энтальпии ( $H^E(T)$ ), энтропии ( $S^E(T)$ ) и свободной энергии Гиббса ( $G^E(T)$ ), связанных исключительно с наличием дефектов в анионной подрешетке кристаллов; их температурная зависимость определена исходя из имеющихся данных по высокотемпературному теплосодержанию.

Принимая во внимание исходные положения каждой из рассмотренных моделей, для них получили новые уравнения типа  $G^E(T)/RT = f(x)$ , где  $x$  — концентрация дефектов, причем вид функции  $f(x)$  зависит от конкретной модели. Этот результат примечателен тем, что концентрация дефектов определяется только величиной  $G^E(T)/RT$  (какие-либо другие модельные параметры здесь не фигурируют). Следовательно, данную величину можно рассматривать как меру ионной разупорядоченности кристалла при некоторой температуре независимо от того, к какой модели она "привязывается".

Расчеты по различным модельным приближениям показали, что изменение концентрации дефектов с температурой в суперионной области для  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  не подчиняется аррениусовской зависимости и при этом является сходным с поведением их ионной проводимости. Вблизи точек плавления кристаллов степень разупорядочения анионной подрешетки остается существенно ограниченной, составляя примерно 12–24 ( $\text{CaF}_2$ ), 17–34 ( $\text{SrF}_2$ ) и 21–53 % ( $\text{BaF}_2$ ) от максимально возможного значения. Следует признать, однако, что ни одна из рассмотренных моделей не позволяет адекватно отобразить реальную картину суперионного перехода во флюоритах [11, 12].

В интервале температур от 1320 К до точки

плавления (1766 К) изучена электропроводность кристаллического фторида лантана. Соединение демонстрирует ярко выраженное суперионное поведение: вблизи температуры плавления его проводимость составляет около 42 % от величины, соответствующей расплавленному состоянию. Исходя из существующих данных по высокотемпературному теплосодержанию  $\text{LaF}_3$ , произведена количественная оценка термодинамики образования дефектов и их концентрации, при этом рассмотрены два механизма разупорядочения ионов — по Шоттки и по Френкелю. Их сравнительный анализ, дополненный результатами по проводимости, дает основания разрешить существующую проблему (что касается природы дефектов в  $\text{LaF}_3$ ) в пользу френкелевского механизма. Вблизи точки плавления кристалла степень разупорядочения фтор-ионной подрешетки составила 14 % от максимально возможного значения [13].

Впервые изучена электропроводность расплавленного фторида лантана в интервале температур от 1766 (точка плавления) до 1870 К. Сравнение полученных результатов с данными для других расплавленных фторидов ( $\text{CsF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ) позволяет аргументировать преимущественно анионный механизм переноса, причем важную роль играет не только подвижность фтор-ионов, но и их концентрация в расплаве [14].

Приведенные выше результаты заставили обратиться к новым объектам исследования, для которых можно ожидать появления высокой катионной проводимости. Таковыми, в частности, являются фторидные комплексы, включающие октаэдрический анион  $[\text{AF}_6]^{2-}$  или  $[\text{AF}_6]^{3-}$  и катион щелочного металла. Некоторые из них, судя по данным [15—18], имеют кубическую решетку, родственную структуре антифлюорита:  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ .

Чтобы определить последующие методические приемы исследования ионной проводимости указанных соединений в зависимости от температуры, было изучено их термическое поведение с помощью дериватографа Q1500D (Венгрия), снабженного системой подвода инертного газа.

В случае гексафторалюмината калия не обнаружено каких-либо эффектов вплоть до плавления, которое происходит при 1258 К. Термическое поведение  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  изучено до температуры 1163 К. Начало разложения фиксируется примерно при 908 К, а точка плавления при 1144 К. При приближении к этой температуре потеря массы составляет 11—15 %. Для  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$  убыль массы начинает наблюдаться примерно при 970—1010 К;

никаких других эффектов не обнаружено вплоть до точки плавления (1155 К), а потеря массы при этом оказалась на уровне 8—9 %. В случае  $\text{Cs}_2\text{SiF}_6$  начало разложения приходится на температуру 970—1030 К; плавление вещества происходит при 1078 К. В этой точке убыль массы составила всего 2 %. Таким образом, термическая устойчивость гексафторсиликатов возрастает с увеличением радиуса катиона щелочного металла, что, в общем, согласуется с результатами [19]. Гексафторгерманат цезия является изоструктурным соответствующему фторсиликату [17]. Его дериватограмма в интервале температур от комнатной до 1130 К характеризуется лишь одним эндотермическим пиком при 1058 К, отвечающим плавлению соли. Потеря массы составила около 1.5 % в точке плавления и 3 % при 1130 К (расплав), то есть соединение является термически довольно устойчивым. Для гексафтортитаната калия характерна высокая термическая стабильность вплоть до температуры плавления 1173 К. В ходе нагрева в твердом состоянии обнаружены три эндотермических эффекта, приходящихся на температуры 653, 850 и 903 К, причем при визуальном рассмотрении интегральная величина первого пика (653 К) оказалась наибольшей, превышая даже таковую для плавления. Такое соотношение двух теплот — полиморфного превращения при 653 К и плавления при 1173 К — свидетельствует в пользу того, что в этом интервале температур подрешетка ионов  $\text{K}^+$  должна быть существенно разупорядоченной, следовательно, соединение может демонстрировать высокую ионную проводимость (есть основания полагать, что здесь происходит превращение в структуру антифлюорита).

Полученные данные показали, что изучение электропроводности рассматриваемой группы веществ должно предусматривать использование пресованных поликристаллических образцов. С этой целью была разработана ячейка для проведения измерений в вакууме или инертной атмосфере.

Весьма интересны результаты изучения композитного твердого электролита  $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{—BN}$ , представляющего собой, по существу, механическую смесь материалов, инертных друг к другу в исследованном интервале температур (по данным дериватографии) и совершенно разнородных в отношении электрофизических свойств: фторсиликат калия — катионный проводник (что можно ожидать для соединения со структурой антифлюорита), а гексагональный нитрид бора — прекрасный диэлектрик [20]. Здесь использовали образцы в виде спрессованных и отожженных таблеток сме-

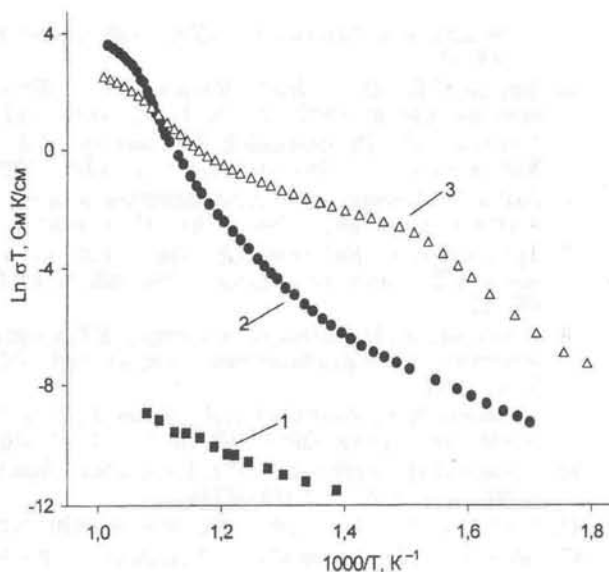


Рис 3. Сравнительная характеристика температурной зависимости электропроводности поликристаллических образцов гексагонального нитрида бора (1), фторсиликата калия (2) и их композита в массовом соотношении 1:1 (3).

си  $K_2SiF_6$  и BN различного состава.

Для индивидуального фторсиликата калия на аррениусовском графике проводимости (рис. 3) можно выделить три участка: низкотемпературный с относительно небольшим наклоном характеризует область примесной проводимости; за ним следует более крутой участок, соотношенный с областью собственной проводимости. Исходя из наклонов этих двух участков оценена в классическом приближении [21] энтальпия образования катионных френкелевских дефектов (208 кДж/моль), которая оказалась сравнимой с таковой для других кристаллов со структурой флюорита. Затем, выше примерно 860 К, кривая проводимости приобретает "сигмоидную" форму, демонстрируя вначале положительное, а затем отрицательное отклонение от линейной зависимости. При этом кажущаяся энергия активации проводимости изменяется с температурой, проходя через максимум при  $T_c \approx 910$  К. Такое поведение, специфичное для флюоритов, отражает высокотемпературный "размытый" переход в суперионное состояние, при котором происходит дальнейшее, но более интенсивное разупорядочение подрешетки ионов калия (более полную картину суперионной области проследить не удастся из-за термической нестабильности соединения в интервале от 1000 К до точки плавления 1144 К).

Композитные материалы  $K_2SiF_6$ —BN различ-

ного состава были исследованы в широком интервале температур. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что индивидуальные компоненты существенно различаются по величине электропроводности и ее температурной зависимости. Иное поведение обнаружено для композитов, причем в широкой области состава образцов (10—90 % мас. изолятора) они продемонстрировали примерно сходный характер изменения проводимости с температурой. Типичный аррениусовский график показан на рис. 3 для смеси, включающей 50 % мас. нитрида бора, а зависимость электропроводности от состава композитов для ряда изотерм приведена на рис. 4.

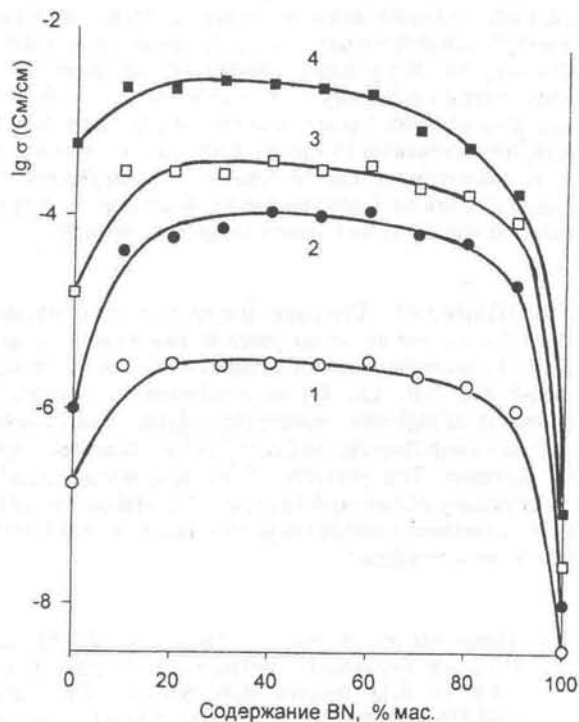


Рис. 4. Зависимость проводимости композитного твердого электролита  $K_2SiF_6$ —BN от его состава при температурах (К): 1 — 573; 2 — 673; 3 — 773; 4 — 873.

Из полученных экспериментальных данных заслуживают внимания следующие факты. Композитные материалы на основе  $K_2SiF_6$ —BN характеризуются существенно повышенной проводимостью в интервале температур 570—780 К. Так, композит, содержащий 40—50 % мас. BN, имеет при 670 К значение электропроводности на два порядка выше по сравнению с исходным  $K_2SiF_6$ . Для всех смесей температурные зависимости проводимости характеризуются примерно одной и той же "переходной" точкой 660 К, ниже которой кри-

вая имеет более крутой наклон, нежели выше этой температуры (сравним с поведением чистого фтор-силиката). Наконец, необычным является то, что изотермы проводимости не имеют отчетливо выраженного максимума. При этом даже для смесей, содержащих 70—90 % мас. изолятора, проводимость остается более высокой, чем в случае индивидуального  $K_2SiF_6$  (рис. 4). Этот пример поведения композитного твердого электролита ждет своего объяснения, возможно, в рамках теории протекания, предусматривающей два порога перколяции [22].

**РЕЗЮМЕ.** Викладено результати досліджень, проведених в останні роки за двома напрямками: в галузі електрохімії фторидних комплексів тугоплавких металів (Ti, Nb, Ta, W) у низькотемпературних розплавах та хімії високотемпературних електролітів — фторидів лужно-земельних і рідкісноземельних металів та гексафторидів елементів IV групи. Розглянуто питання низькотемпературного електрохімічного полірування тугоплавких металів і використання фторидів з суперіонною провідністю для електрохімічних пристроїв.

**SUMMARY.** The paper presents results of investigations carried out in recent years in two directions: in the field of electrochemistry of complex fluorides of refractory metals (Ti, Nb, Ta, W) in low-temperature melts and chemistry of high-temperature electrolytes — alkaline-earth and rare-earth fluorides and complex hexafluorides of group IV elements. The problem of low-temperature polishing of refractory metals and the use of fluorides, demonstrating superionic conductivity, in electrochemical devices has been considered.

1. *Tumanova N., Boyko O., Buryak N., Kochetova S.* // Green Industrial Applications of Ionic Liquids / Ed. by R.D. Rogers, K.R. Seddon, S.V. Volkov. -NATO Science Series IV Farth and Environmental Sciences. -Kluwer Acad. Publ. Printed in the Netherlands. -2002. -18. -P. 335—352.
2. *Волков С.В., Туманова Н.Х., Кочетова С.А. и др.* // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 4. -С. 97—101.
3. *Tumanova N., Volkov S., Kochetova S., Buryak N.* //

- J. Mining and Metallurgy. -2003. -39, №1-2 В. -P. 69—79.
4. *Волков С.В., Буряк Н.И., Бандур В.А.* // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 11. -С. 2634—2637.
5. *Мирный В.И., Присяжный В.Д., Пушкарев Е.А.* // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 10. -С. 1027—1029.
6. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х ч. -М.: Мир, 1987.
7. *Туманова Н.Х., Бабенков Е.А., Буряк Н.И., Богданович Л.В.* // Укр. хим. журн. -1999. -65, № 6. -С. 48—52.
8. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
9. *Туманова Н.Х., Кочетова С.А., Буряк Н.И. и др.* // Укр. хим. журн. -2003. -69, № 11. -С. 37—40.
10. *Voronin B.M., Volkov S.V.* // J. Phys. Chem Solids. -2001. -62, № 7. -P. 1349—1358.
11. *Voronin B.M.* // Ibid. -1995. -56, № 6. -P. 839—847.
12. *Воронин Б.М., Волков С.В.* // Тез. докл. 12-й Рос. конф. по физической химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов. -Т. 2. -Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2001. -С. 37, 38.
13. *Воронин Б.М., Волков С.В.* // Электрохимия. -2004. -40, № 1. -С. 54—60.
14. *Воронин Б.М., Волков С.В.* // Расплавы. -2001. -№ 4. -С. 38—41.
15. *Нараи-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. -Будапешт: Изд-во АН Венгрии, 1969.
16. *Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И.* Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов 4 и 5-й групп. -М.: Наука, 1972.
17. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. -М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1956.
18. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. -М.: Химия, 1967.
19. *Давидович Р.Л.* Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов 3-5 групп. -М.: Наука, 1975.
20. *Воронин Б.М., Присяжный В.Д., Хижняк К.К., Компан Я.Ю.* // Укр. хим. журн. -1980. -46, № 3. -С. 229—233.
21. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов: Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
22. *Уваров Н.Ф.* // Тез. докл. 12-й Рос. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов. -Т. 2. -Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2001. -С. 107—110.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 26.05.2005