

На правах рукописи

Подгорбунский Анатолий Борисович

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
АМОРФНЫХ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,
старший научный сотрудник
Синебрюхов Сергей Леонидович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кудяков Владимир Яковлевич
главный научный сотрудник
ФГБУН Института Высокотемпературной Элек-
трохимии УРО РАН

доктор физико-математических наук
Грузнев Дмитрий Вячеславович
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Института Автоматики и Процессов
Управления ДВО РАН

Ведущая организация: ФГБУН Институт химии твердого тела и меха-
нохимии Сибирского отделения РАН,
г.Новосибирск

Защита состоится __ мая 2014 г. в _____ часов на заседании диссертационного со-
вета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-
летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН.

Автореферат разослан «__» апреля 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Актуальной задачей на сегодняшний день является поиск новых ионопроводящих суперионных соединений и изучение их свойств с целью получения функциональных материалов. Твердые электролиты (ТЭЛ) на основе фторидов свинца(II), олова(II), щелочноземельных металлов (ЩЗМ), редкоземельных элементов и актинидов с примесным и структурным типом разупорядоченности относятся к наилучшим из известных в настоящее время ТЭЛ с униполярным характером электропроводности по ионам фтора [1, 2]. Несмотря на то, что системы подобного типа ранее широко изучались и проводились детальные исследования, в основном для соединений на основе фторидов свинца, олова и элементов I–III групп, однако сложность синтеза фторсодержащих соединений и ограниченный температурный диапазон исследований оставляют нерешенными некоторые вопросы, касающиеся механизма проводимости в данных соединениях и системах на их основе. Существует широкий круг фторидных соединений на основе SnF_2 и PbF_2 с различными гетеровалентными добавками, благодаря которым образуются как суперионные фазы (в первом случае), так и твердые растворы, обладающие суперионной проводимостью. Ионы фтора в сочетании с высокой поляризующей способностью ионов свинца(II) и особыми физико-химическими свойствами Sn^{2+} образуют анизотропные структуры, в которых одна из подрешеток разупорядочена [1–3]. Высокая ионная проводимость суперионных соединений на основе фторидов олова и свинца – PbSnF_4 , BaSnF_4 , MSn_2F_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), висмутсодержащих ТЭЛ, включая стеклообразные системы $\text{MnNbOF}_5\text{–BaF}_2\text{–BiF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{–BiF}_3\text{–MF}$, ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), а также ТЭЛ на основе фторантимонатов KF–M'F–SbF_3 ($M' = \text{Cs}, \text{NH}_4$) – в сочетании с малыми величинами электронной составляющей, ставят эти соединения в ряд лучших анионпроводящих ТЭЛ.

Ионы фтора, являясь наиболее легкими из анионов, обладают достаточно высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, что создает благоприятные условия для использования фторидов в батареях с высокой удельной мощностью. В отличие от повсеместно используемых жидких и по-

лимерных электролитов, твердый электролит обладает неоспоримыми преимуществами, такими как механическая прочность, широкий диапазон рабочих температур, низкая токсичность и устойчивость к самовозгоранию и взрыву. Все это позволяет улучшить характеристики устройств, расширить температурный диапазон их использования и уменьшить их размеры [4, 5].

Данная работа представляет собой комплексное исследование электролитических и физико-химических свойств поликристаллических соединений на основе дифторида олова, тетрафторстанната свинца(II), пентафтордистаннатов(II) калия, рубидия, трифторида сурьмы, в том числе соединений переменного состава; стеклообразных соединений на основе оксифторниобата марганца $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$ и тетрафторцирконата $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$) – с целью установления взаимосвязи между составом, структурой и ионной проводимостью указанных фторсодержащих неорганических соединений.

Перечисленные системы могут обладать уникальными электрофизическими характеристиками и найти применение в электроэнергетике в качестве компонентов твердотельных химических источников тока, газоанализаторов и сенсоров. Актуальность представленной работы определяется потребностью современной электронной, вычислительной техники и приборостроения в направленном синтезе современных ионопроводящих суперионных материалов, обеспечивающих прорывные направления развития в данных областях. Представленная работа получила поддержку грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 11-03-00114-а), грантов ДВО РАН (№ 12-I-П8-16, № 10-III-B-04-070, № 12-III-B-04-055), а также в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

Цель диссертации заключается в изучении ионопроводящих и физико-химических свойств поликристаллических материалов на основе дифторидов олова, свинца, трифторида сурьмы, пентафтордистаннатов калия и рубидия, обладающих высокими значениями фторионной проводимости, а также в опреде-

лении влияния состава на ионную проводимость в стеклообразных оксифторниобатных и фторцирконатных системах.

Задачи исследования:

– установить характер влияния структуры и состава на транспортные свойства и динамику носителей заряда в следующих фторсодержащих твердых электролитах: $\text{SnF}_2\text{--MF}$, $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), KF--MF--SbF_3 ($M = \text{Cs, NH}_4$), MSn_2F_5 ($M = \text{K, Rb}$), а также оксифторидных стеклах $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ и $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$;

– изучить электрохимические и структурные особенности, термические свойства рассматриваемых фторсодержащих соединений с целью определения оптимального состава для достижения максимальных значений ионной проводимости;

– исследовать динамику носителей заряда, смещение термоиндуцированных фазовых переходов, рассчитать энергии активации процессов переноса заряда в исследуемом диапазоне температур для вновь синтезированных фторпроводящих соединений.

Научная новизна

– Разработаны модельные представления о механизме ионного переноса во фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии.

– Впервые установлены закономерности изменения проводимости с изменением частоты тестового сигнала для ряда фторидных поликристаллических соединений переменного состава, а также стеклообразных оксифторниобатных и фторцирконатных систем.

– На основании сопоставления результатов исследования электропроводности и структуры соединений в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) обнаружено увеличение проводимости, связанное с образованием высокопроводящих фаз соответствующих смешанных фторидов: KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 .

– Впервые для системы $(1-x)\text{PbSnF}_4\text{--}x\text{LiF}$ установлена оптимальная концентрация фторида лития, обуславливающая увеличение проводимости (10^{-3} См/см

при комнатной температуре) по сравнению с исходным соединением PbSnF_4 .

– Показано, что в системе на основе фтороантимоната сурьмы(III) в температурном диапазоне 428–443 К реализуются фазовые переходы в суперионное состояние с увеличением проводимости на четыре порядка по сравнению с исходным соединением.

– Установлено, что для висмутфторцирконатных стекол $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$.

– Установлена взаимосвязь состава оксифторниобатных стекол $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$ с величиной ионной проводимости. Произведена оценка влияния состава на термические и электрофизические свойства, а также на динамику подвижных носителей заряда; определено оптимальное соотношение компонентов для системы $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$, при котором достигнута электропроводность порядка 10^{-3} См/см при ~ 500 К.

Практическая значимость

Полученные данные об ионной подвижности, электролитических свойствах, термическом поведении изученных систем позволили выделить ряд суперионных фторпроводящих соединений, перспективных для практического применения в качестве твердых электролитов в таких электрохимических устройствах, как источники тока, газовые датчики, инжекционные ключи и т.п.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 1 («Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»), 2 («Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»).

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения; использованием совокупности взаимодополняющих современных физико-

химических методов исследования структуры (ИК-, КР-спектроскопия); состава и свойств ионопроводящих веществ (ДТА, РФА, импедансная, ЯМР-спектроскопия); статистической обработкой экспериментальных данных и повторяемостью результатов экспериментов.

Основные положения, выносимые на защиту:

– Модельные представления о механизме ионного переноса во фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии.

– Взаимосвязь ионной проводимости, термических свойств поликристаллических материалов на основе дифторидов олова, свинца, трифторида сурьмы, пентафтордистантатов(II) $K[Rb]Sn_2F_5$, являющихся перспективными фторпроводящими твердыми электролитами, с их строением и составом.

– Обоснование результатов оптимизации химического состава оксифторниобатных и фторцирконатных стекол, проводимой с целью достижения наилучших ионопроводящих свойств.

Личный вклад соискателя

Автор осуществил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, выполнил обработку и анализ экспериментальных данных, участвовал в обсуждении полученных результатов, в написании научных статей, материалов конференций. Часть экспериментальных исследований, а также синтез соединений проведены при участии сотрудников Института химии ДВО РАН.

Апробация работы

Основные материалы работы прошли апробацию на научных сессиях ИХ ДВО РАН, а также в форме устных и стендовых докладов, представленных на различных всероссийских, региональных и международных конференциях в период 2009–2013 гг.: 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials (Italy, 2013), XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием, Екатеринбург, 2013), Вторая азиатская школа-конференция по

физике и технологии наноструктурированных материалов (Владивосток, 2013), XII межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO–NANOMAT) (Vladivostok, 2011), VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010), 5-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, 8 тезисов конференций.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и обозначений, а также списка использованной литературы. Содержание диссертации изложено на 132 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 30 рисунков. Список литературы включает 222 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

Первая глава. Представлен обзор отечественной и зарубежной литературы, посвященный анализу твердых электролитов в целом: типов соединений, механизмов ионного переноса, моделированию процессов ионопереноса, а также методам исследования физико-химических свойств ТЭЛ и прикладным аспектам. Отдельно рассматриваются фторпроводящие ТЭЛ с преимущественно флюоритовой структурой. Проанализированы литературные данные по исследованным ранее фторпроводящим кристаллическим и стеклообразным твердым электролитам различных составов.

Вторая глава. Описаны инструментальные методы, используемые для изучения рассматриваемых систем ТЭЛ на основе дифторидов олова, свинца, трифторида сурьмы, стеклообразных трехкомпонентных систем с различными стеклообразователями: $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$). Электрофизические, структурные и физико-химические свойства указанных соединений исследованы с применением взаимодополняющих современных методов.

Термический анализ поликристаллических образцов производился с помощью дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГА) на дериватографах DSC 204F1 Phoenix и DTG-60H. Были определены температуры фазовых переходов, плавления ($T_{\text{пл}}$), кристаллизации исследуемых кристаллических и стеклообразных фторсодержащих образцов. Фазовый состав всех исследуемых веществ исследовали рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Строение и структуру соединений тетрафторантимонатов сурьмы, а также стеклообразной системы $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ и стекол состава $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) изучали с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на спектрометрах IFS EQUINOX 55S и TriVista 777. Ионная подвижность исследовалась методом ядерного магнитного резонанса на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE-300 (на ядрах ^{19}F , а также ^7Li , ^{23}Na). Электрические свойства рассматриваемых соединений исследовались методом импедансной спектроскопии с помощью двухэлектродной схемы подключения на установочном комплексе, включающим в себя: анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и диэлектрический интерфейс Solartron Dielectric Interface 1296, печь Lenton с температурным контроллером Eurotherm 2704 и ячейкой Norecs Probostat. В качестве измерительного использовался сигнал синусоидальной формы амплитудой 0,5 В и частотой от 1 Гц до 7 МГц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Нагревание и охлаждение проводили при остаточном давлении 20–40 Па либо в инертной атмосфере гелия.

Расчет собственной проводимости материала при разных температурах производился по данным импедансной спектроскопии путем моделирования экспериментальных данных электрическими эквивалентными схемами (ЭЭС). Собственную ионную проводимость материала рассчитывали по формуле:

$$\sigma = l / (R_1 \cdot s), \quad (1)$$

где l – толщина образца, s – площадь контакта. Построение зависимости материала от температуры в аррениусовских координатах позволяет определить энергию активации диффузии носителей заряда:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / kT) \quad (2)$$

Третья глава. Представлены результаты исследования ионной проводимости, физико-химических свойств и ионной подвижности соединений, полученных в системах $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) и $\text{KF--CsF--SbF}_3\text{--H}_2\text{O}$.

Изучение электропроводящих свойств соединений $(1-x)\text{SnF}_2\text{--}x\text{MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, $x = 0,05, 0,07, 0,10$) проводилось на поликристаллических образцах, полученных из расплава, а затем прессованных в таблетки. В качестве электрода использовалась углеродная электропроводная краска.

Анализ аррениусовских зависимостей для исследуемой группы образцов (рисунок 1) позволил проследить влияние внедряемого иона на процессы ионопереноса. Из рассчитанных данных (таблица 1) следует, что наибольшую проводимость имеют образцы с примесью рубидия ($\sigma = 6,3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 453 К). Во всех случаях, кроме допирования фторидом натрия, наблюдался рост проводимости по сравнению $\gamma\text{-SnF}_2$ (твердые электролиты с примесью CsF, LiF) или же со всеми тремя модификациями SnF_2 .

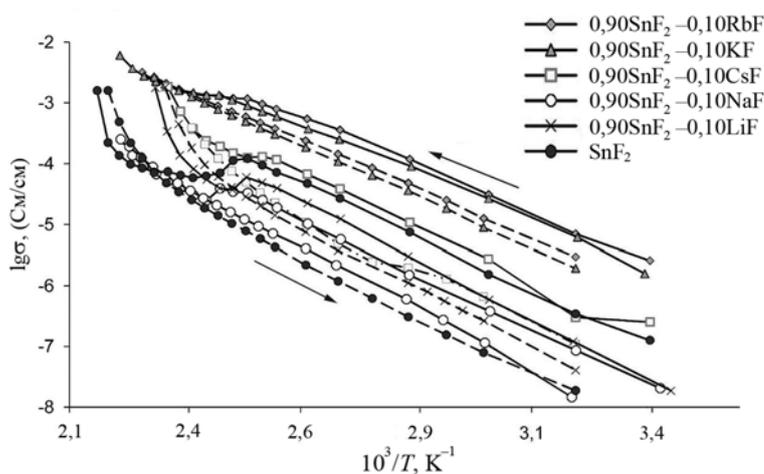


Рисунок 1 – Аррениусовские зависимости для образцов $0,90\text{SnF}_2\text{--}0,10\text{MF}$ ($M = \text{Rb, K, Cs, Na, Li}$)

Таблица 1 – Параметры электропроводности некоторых образцов в системе SnF₂–MF

Состав образца	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
0,97SnF ₂ –0,03KF	298–403	0,618 ± 0,003	11,5 ± 0,3	7,46·10 ⁻⁷ (298)
				3,76·10 ⁻⁴ (403)
				2,37·10 ⁻² (463)
0,90SnF ₂ –0,10KF	299–413	0,61 ± 0,01	10,8 ± 0,4	1,58·10 ⁻⁶ (299)
	443–313	0,67 ± 0,01	10,8 ± 0,2	1,35·10 ⁻³ (413) 6,05·10 ⁻³ (453)
0,95SnF ₂ –0,05NaF	313–413	0,83 ± 0,01	15,4 ± 0,2	7,87·10 ⁻⁹ (296)
	448–313	0,76 ± 0,01	13,3 ± 0,2	4,18·10 ⁻⁵ (413) 2,62·10 ⁻⁴ (453)
0,93SnF ₂ –0,07NaF	299–408	0,770 ± 0,006	14,9 ± 0,3	1,87·10 ⁻⁸ (299)
	428–			4,73·10 ⁻⁵ (408)
	31Полу3			0,740 ± 0,005
0,90SnF ₂ –0,10LiF	294–408	0,70 ± 0,01	14,1 ± 0,3	2,40·10 ⁻⁸ (294)
				5,28·10 ⁻⁵ (408)
				1,50·10 ⁻³ (443)
SnF ₂	298–403	0,697 ± 0,011	13,4 ± 0,3	1,27·10 ⁻⁷ (298)
	433–313	0,77 ± 0,01	14,3 ± 0,1	1,60·10 ⁻³ (463)

По данным рентгенофазового анализа, при разной концентрации примесных элементов происходит образование фаз, что обуславливает изменение поведения проводимости с изменением температуры. Анализ полученных результатов показывает, что повышение проводимости связано с образованием фаз следующих смешанных фторидов: KSn₂F₅, CsSn₂F₅, и RbSn₂F₅.

Для исследуемых образцов в системе K_{1-x}Cs_xSbF₄ характерно наличие нескольких фазовых переходов в температурном диапазоне от 299–483 К, которые фиксируются по изменению угла наклона на зависимости проводимости от обратной температуры (рисунок 2). Проводимость соединений K_{0,92}Cs_{0,08}SbF₄ и KSbF₄ в исследуемом температурном диапазоне изменяется практически на 8 порядков (от 10⁻¹⁰ при 299 К до 10⁻² См/см при 483 К).

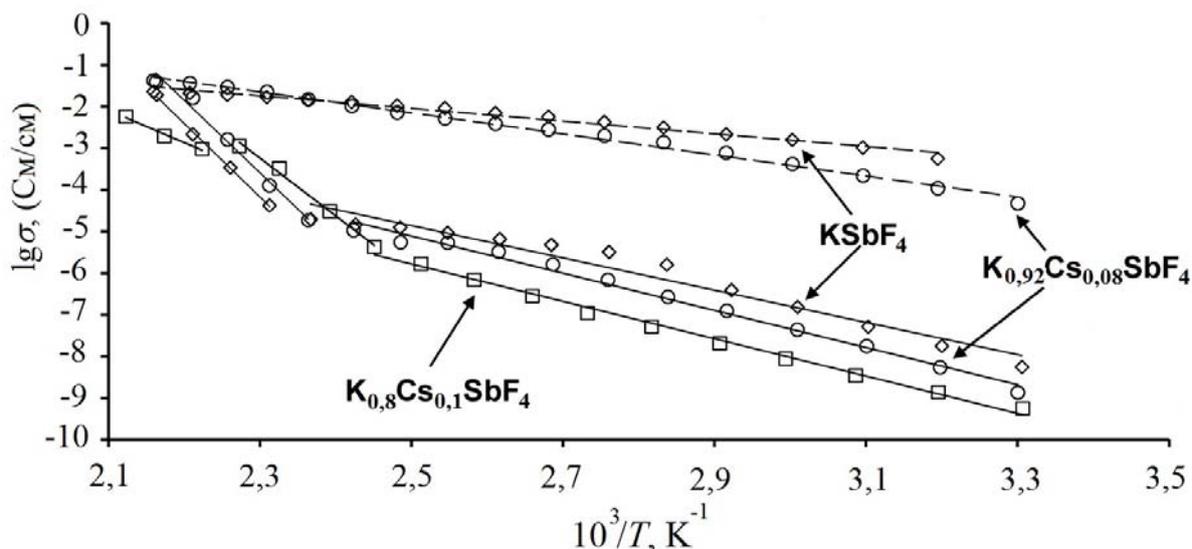


Рисунок 2 – Аррениусовские зависимости для образцов в системе $K_{1-x}Cs_xSbF_4$. Сплошной линией обозначен нагрев образцов, штриховой – охлаждение

Наблюдаемые фазовые переходы, при которых образуются β -модификации с диффузионной подвижностью ионов фтора выше комнатных температур, являются фазовыми переходами в суперионное состояние. Анализ поведения проводимости при различных температурах показал, что внедрение ионов цезия в кристаллическую решетку сложным образом сказывается на значении энергии активации E_a по сравнению с ее изменением для $KSbF_4$.

С целью установления влияния катиона на проводимость соединений в системе $K_{1-x}M_xSbF_4$ ($M = Cs, NH_4$) были проведены сравнительные исследования ионной проводимости поликристаллических образцов $K_{1-x}(NH_4)_xSbF_4$, синтезируемых в водной среде ($KSbF_4$, $K_{0,95}(NH_4)_{0,05}SbF_4$ и $K_{0,85}(NH_4)_{0,15}SbF_4$). Полученные данные согласуются с результатами авторов работы [6], исследовавших проводимость и ионную подвижность соединений системы $K_{1-x}(NH_4)_xSbF_4$. Анализ построенных в аррениусовских координатах графиков температурной зависимости собственной проводимости для системы $KF-NH_4F-SbF_3$ указывает на то, что энергии активации (E_a) системы варьируются в зависимости от соотношений компонентов, в частности содержания NH_4F . Добавление большего количества фторида аммония (образец $K_{0,85}(NH_4)_{0,15}SbF_4$) значительно усложняет энергетический рельеф ионпереноса: при максимальных температурах нагрева проводимость образца $K_{0,85}(NH_4)_{0,15}SbF_4$ увеличивается до $9,8 \cdot 10^{-3}$ См/см против $3,6 \cdot 10^{-3}$

См/см для KSbF_4 . Однако при охлаждении до ~ 423 К проводимость образца $\text{K}_{0,85}(\text{NH}_4)_{0,15}\text{SbF}_4$ снижается до уровня исходного KSbF_4 .

Четвертая глава. Представлены результаты исследования электропроводящих свойств и структурных особенностей оксифторидных стекол системы $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ в диапазоне температур 299–550 К, а также висмутфторцирконатного стекла $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ в сравнении с составами $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [8] в диапазоне температур 300–500 К.

Показано, что проводимость оксифторидных стекол системы $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ обусловлена главным образом присутствием в структуре стекол ионов фтора, входящих в состав фторвисмутых полиэдров, и достигает величины $7,46 \cdot 10^{-3}$ См/см (533 К). На

рисунке 3 представлен импедансный спектр одного из образцов – стрелками показано, в какой частотной области проявляются эффекты, связанные с переносом заряда на границе раздела электрод / ионный проводник, а в какой – объемные свойства материала. Моделирование спектров дает возможность выделить собственное сопротивление материала R_1 на фоне электродных эффектов в определенном диапазоне частот. С целью обоснования выбора ЭЭС, моделирующей экспериментальные импедансные данные и используемой для расчета собственной проводимости исследуемого образца, была произведена оценка влияния электродных эффектов с ростом температуры. Сплошной линией обозначен расчетный спектр, смоделированный по эквивалентной электрической схеме,

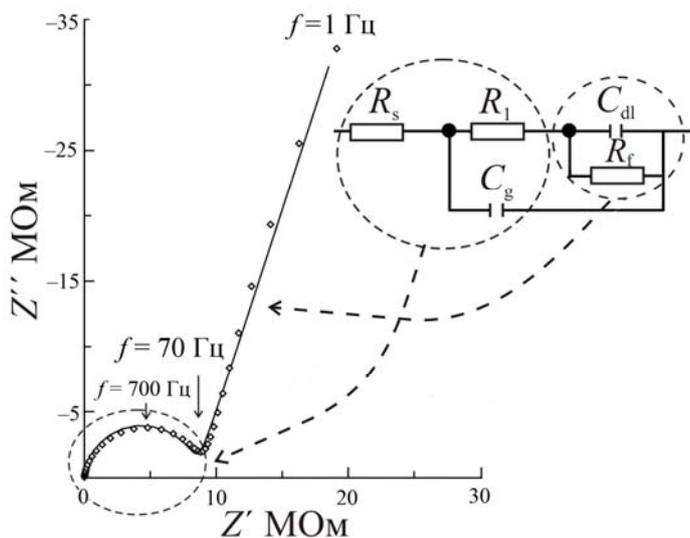


Рисунок 3 – Зависимость мнимой составляющей импеданса (Z'') от реальной (Z') для стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{BaF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$ при комнатной температуре. Элементы схемы включают в себя: C_g – геометрическая емкость образца, R_s – элемент, отвечающий за сопротивление подводящих проводов, C_{dl} и R_f – емкость двойного электрического слоя на границе раздела твердый раствор / электрод и сопротивление переносу заряда

символами – экспериментальный спектр. По значениям сопротивления R_1 по формуле 1 рассчитывалась удельная ионная проводимость образца с учетом его геометрических размеров.

Наибольшие значения электропроводности демонстрируют стекла состава $20\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{F}_2\text{--}50\text{BiF}_3$ и $20\text{MnNbOF}_5\text{--}40\text{BaF}_2\text{--}40\text{BiF}_3$ ($\sigma = 7,5 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 533 К и $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 523 К, соответственно) (таблица 2). Также образцы с большим содержанием трифторида висмута обладают меньшими энергиями активации, что логично, если учесть предположение о влиянии BiF_3 на структуру стекла и формирование фторниобат-ионов $\text{NbO}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{NbO}_3\text{F}_3^{3-}$ [7].

Таблица 2 – Характеристики ионной проводимости стекол в системе $20\text{MnNbOF}_5\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$

Состав образца	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(\sigma T)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
$20\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{BaF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$	299–513	$0,63 \pm 0,01$	$11,0 \pm 0,5$	$2,97 \cdot 10^{-8}$ (299)
				$5,89 \cdot 10^{-5}$ (433)
				$7,46 \cdot 10^{-3}$ (533)
$20\text{MnNbOF}_5\text{--}40\text{BaF}_2\text{--}40\text{BiF}_3$	323–523	$0,63 \pm 0,01$	$10,3 \pm 0,6$	$4,61 \cdot 10^{-6}$ (373)
				$5,23 \cdot 10^{-5}$ (423)
				$1,78 \cdot 10^{-3}$ (523)
$20\text{MnNbOF}_5\text{--}50\text{BaF}_2\text{--}30\text{BiF}_3$	300–543	$0,65 \pm 0,01$	$11,5 \pm 0,4$	$5,69 \cdot 10^{-9}$ (299)
				$1,64 \cdot 10^{-5}$ (433)
				$6,57 \cdot 10^{-4}$ (530)
$20\text{MnNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}20\text{BiF}_3$	300–553	$0,65 \pm 0,01$	$11,1 \pm 0,6$	$5,41 \cdot 10^{-9}$ (299)
				$2,35 \cdot 10^{-5}$ (433)
				$4,51 \cdot 10^{-4}$ (530)

Несмотря на «тормозящее» влияние дифторида бария, на фоне которого сглаживается положительный эффект, обусловленный наличием трифторида висмута, увеличение концентрации BiF_3 в данных трехкомпонентных системах увеличивает их электропроводность во всем исследованном диапазоне температур и благоприятно сказывается на ионном транспорте, выражаясь в уменьшении энергии активации.

Анализ спектров в координатах $\sigma' - f$ (диаграмма Боде) для разных составов стекол (рисунок 4) указывает на рост проводимости стекла состава

$20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$ по сравнению с составом $20\text{MnNbOF}_5-50\text{BaF}_2-30\text{BiF}_3$. Снижение составляющей BaF_2 и одновременное увеличение содержания третьего компонента, BiF_3 , положительно сказывается на ионной проводимости. Это может быть связано как с увеличением подвижности носителей заряда (анионов фтора), так и с увеличением их концентрации. В целом система $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$ характеризуется средними значениями энергий активации $E_a \approx 0,6$ эВ и высокими значениями проводимости – до 10^{-3} См/см при ~ 520 К. Проводимость образцов в исследуемом температурном диапазоне изменяется на 5 порядков (в частности, для $20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$ от 10^{-8} при 299 К до 10^{-3} См/см при 483 К)

Анализ ИК- и КР-спектров данных стекол указывает на наличие полос, соответствующих колебаниям связи Vi-F фторвисмутовых полиэдров (ниже 400 см^{-1} в ИК-спектрах и в области 300 см^{-1} в КР-спектрах) – рисунок 5. При анализе частот полос установлено, что для всех составов стекол в системе $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ не происходит существенного смещения полосы, характеризующей колебания связи Nb-F (область 550 см^{-1}), в низкочастотную область спектра при возрастании содержания трифторида висмута в стекле, что должно происходить, если полиэдры висмута связаны с оксифторниобатными полиэдрами большим числом «фторных мостиков». В стеклах системы $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ полиэдры, формируемые в стекольной сетке трифторидом висмута, не входят в область среднего порядка и, скорее всего, формируют собственные слои или области, не связанные напрямую с цепями или кольцами, образуемы-

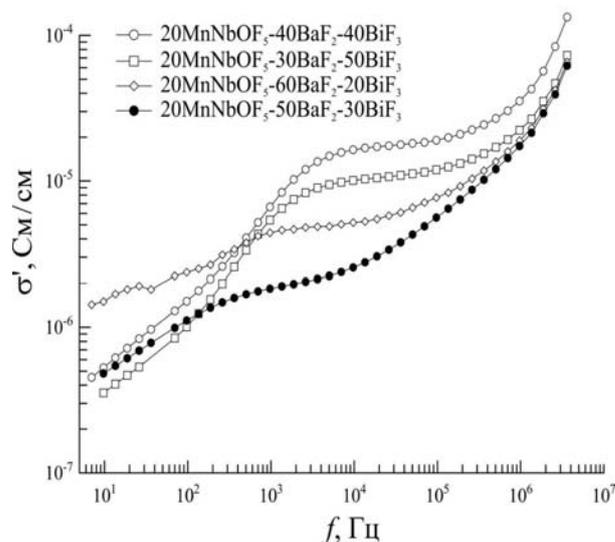


Рисунок 4 – Зависимость удельной проводимости σ от частоты подаваемого сигнала для стекол системы $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ при 373 К

ми фторниобатными анионами. В таком случае структура стекол в изучаемой системе должна содержать как цепочки из различных $(\text{NbOF})_6^-$ -полиэдров, которые связаны между собой фтормарганцевыми полиэдрами [7], так и фрагменты трехмерной сетки из разных группировок висмута (координационное число Bi(III) в кристаллических фторидах изменяется от 6 до 9).

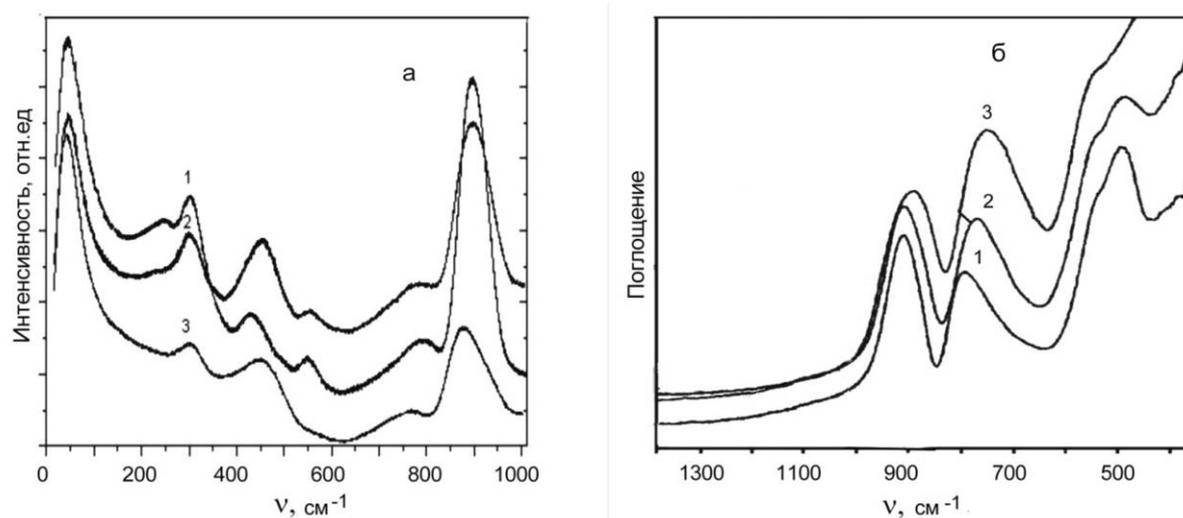


Рисунок 5 – Спектры комбинационного рассеяния (а) и инфракрасные спектры поглощения (б) стекол: 1 – $20\text{MnNbOF}_5-60\text{BaF}_2-20\text{BiF}_3$, 2 – $20\text{MnNbOF}_5-50\text{BaF}_2-30\text{BiF}_3$, 3 – $20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$

Такая особенность строения сетки обсуждаемых стекол подтверждается наличием многостадийной кристаллизации в данной системе, причем кристаллическая фаза при температуре первого пика кристаллизации содержит только фторвисмутбариевые соединения. Наличие самостоятельных областей, образованных фторвисмутвыми полиэдрами и не связанных с цепочками, состоящими из фтороксониобиевых группировок, объединенных «кислородными мостиками», объясняет зависимость ионной проводимости от содержания BiF_3 . Варьированием состава стекол в системе $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ можно получить материал с ионной проводимостью, сравнимой с уровнем лучших стандартов для фторидных стекол. Широкая область стеклообразования, высокая термическая стойкость и устойчивость этих материалов к кристаллизации позволяют прогревать стекло до 530 К без кристаллизации, достигая при этом электропровод-

ности порядка 10^{-3} См/см. Проводимость носит ионный характер и обусловлена присутствием в структуре ионов фтора, входящих в состав фторвисмутовых полиэдров. Предполагается, что ионы висмута пополняют количество слабосвязанных немостиковых фторов в стекольной сетке, а ионы бария, образуя фторбарийвисмутные группы, уменьшают количество немостиковых фторов и «тормозят» при больших концентрациях BaF_2 их подвижность.

Методами импедансной, ЯМР-, ИК- и КР-спектроскопии было подробно исследовано стекло состава $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{CsF}$ и проведен сравнительный анализ с полученными ранее данными для стекол $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [8]. При температуре выше 455 К (рисунок 6) происходит трансформация

механизма проводимости, о чем свидетельствует изменение угла наклона аррениусовской зависимости для стекол, содержащих 20 мол. % LiF или KF . Это связано с приближением к температуре размягчения стекла T_g . Из данных таблицы 3 и рисунка 6 следует, что для всех исследованных стекол энергия активации ионной проводимости на линейном участке аррениусов-

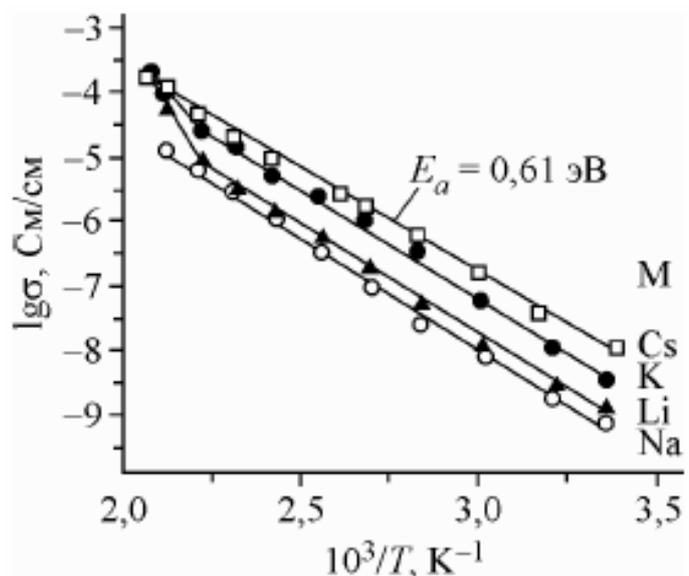


Рисунок 6 – Температурные зависимости электрической проводимости стекол $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$)

ской зависимости практически одинакова, а величина удельной проводимости σ определяется природой и концентрацией щелочного катиона. Ионный транспорт в стеклах рассматриваемого состава (по данным ЯМР ^7Li , ^{19}F) осуществляется ионами фтора (стекло с KF) и ионами лития и фтора (стекло с LiF).

Согласно полученным ранее результатам [8], характер ионных движений в стеклах в системах $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-Li}(\text{Na}, \text{K})\text{F}$ определяется несколькими факторами. Чем больше размер катиона M ($\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$), тем меньше энергия актива-

ции локальных движений во фторидной подрешетке ($E_a^{лок.}$) и тем большее количество ионов фтора при данной температуре участвует в этих движениях.

Таблица 3 – Характеристики ионной проводимости висмутфторцирконатных стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Li, Na, K, Cs$)

Состав	T, K	$E_a, эВ$	$lgA,$ (См К/см)	$\sigma, См/см$ (при T, K)	Примечание
$45ZrF_4-35BiF_3-20LiF$	297–453	$0,69 \pm 0,06$	$5,7 \pm 0,1$	$4,1 \cdot 10^{-9}$ (297 К)	[8]
	453–482	$1,53 \pm 0,02$	15 ± 2	$8,0 \cdot 10^{-6}$ (453 К) $8,9 \cdot 10^{-5}$ (482 К)	
$45ZrF_4-35BiF_3-20NaF$	297–453	$0,71 \pm 0,01$	$5,92 \pm 0,05$	$9,7 \cdot 10^{-10}$ (297 К) $1,4 \cdot 10^{-5}$ (453 К)	
$45ZrF_4-35BiF_3-20KF$	297–453	$0,69 \pm 0,06$	6 ± 1	$3,6 \cdot 10^{-9}$ (297 К)	[8]
	453–482	$0,61 \pm 0,02$	$5,4 \pm 0,2$	$3,2 \cdot 10^{-5}$ (453 К) $2,1 \cdot 10^{-4}$ (482 К)	
$45ZrF_4-35BiF_3-20CsF$	297–483	$0,63 \pm 0,02$	$5,6 \pm 0,1$	$9,6 \cdot 10^{-9}$ (297 К) $3,8 \cdot 10^{-5}$ (453 К) $2,6 \cdot 10^{-4}$ (483 К)	

В ходе исследования данного класса стекол нами предложены эквивалентные электрические схемы, учитывающие влияние как скорости переноса заряда, так и диффузионных ограничений массопереноса. По модельным представлениям выделен элемент ЭЭС, ответственный за собственную ионную проводимость стекла, которая для исследуемой группы стекол в соответствии с проведенными расчетами составляет $10^{-5}-10^{-4}$ См/см при температуре ~ 482 К. Сравнительный анализ данных, полученных с помощью метода импедансной спектроскопии для стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ (Li, Na, K) [8] и стекла $45ZrF_4-35BiF_3-20CsF$, позволяет утверждать, что наибольшей проводимостью обладают образцы состава $45ZrF_4-35BiF_3-20CsF$ (таблица 3). Для всех стекол данного состава E_a на линейном участке аррениусовской зависимости практически одинакова, а величина удельной проводимости σ определяется природой и концентрацией щелочного катиона.

Пятая глава. Представлены результаты сравнительного исследования

ионной проводимости суперионных фаз на основе фторстаннатов, таких как PbSnF_4 , KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , а также результаты допирования данных фаз фторидами щелочных металлов

($\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-LiF}$, $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$, $\text{M} = \text{Li, K, Rb}$). В пентафтордистаннатах $\text{K[Rb]Sn}_2\text{F}_5$ присутствует ярко выраженный фазовый переход, фиксируемый на аррениусовских зависимостях (рисунок 7). Для соединения KSn_2F_5 фазовый переход наблюдается при 443 К, для RbSn_2F_5 – при 398 К, образование новой фазы приводит к снижению энергии активации переноса заряда.

Как показывает анализ аррениусовских зависимостей, вплоть до 413 К проводимость RbSn_2F_5 выше, чем KSn_2F_5 . Анализ данных импедансной спектроскопии и построенных аррениусовских зависимостей для соединений PbSnF_4 и пентафтордистаннатов(II) калия и рубидия указывает на то, что в целом электропроводность ТЭЛ на основе чистого PbSnF_4 и легированного фторидом лития выше, чем электропроводность пентафтордистаннатов(II) (до 400 К). Однако при максимальных температурах нагрева (~ 470 К) ионная проводимость RbSn_2F_5 достигает $\sim 10^{-1}$ См/см (таблица 4), что сравнимо с проводимостью PbSnF_4 при тех же температурах. При этом энергия активации переноса заряда для RbSn_2F_5 составляет $\sim 0,3$ эВ, что является значительной величиной при таких высоких значениях σ .

Добавление в KSn_2F_5 ионов LiF немного смещает фазовый переход, зафиксированный для чистого пентафтордистанната калия при 443 К, в низкотемпературную область (433 К для $0,90\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-}0,10\text{LiF}$). При этом повышается про-

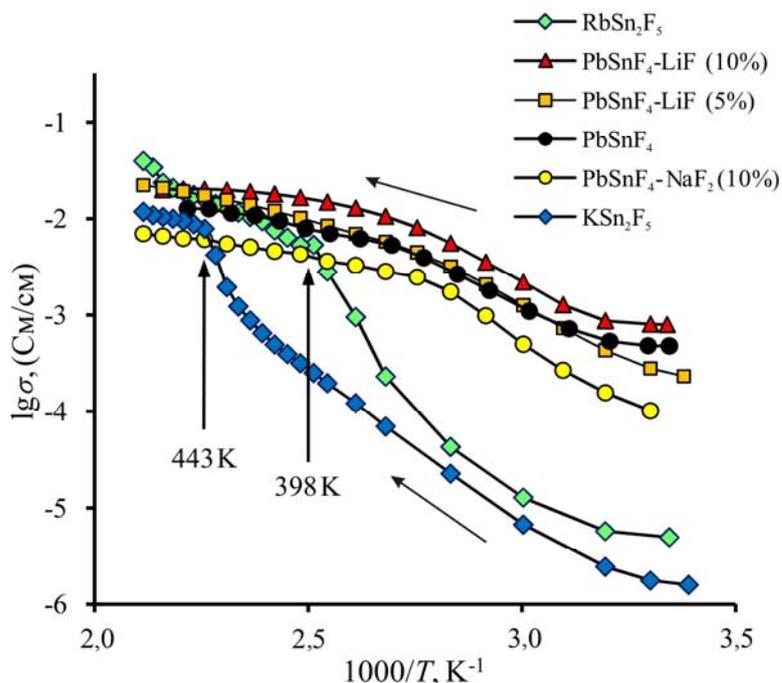


Рисунок 7 – Сравнение температурных зависимостей проводимости ряда супериоников с отмеченными фазовыми переходами для KSn_2F_5 и RbSn_2F_5

водимость образцов на участках как нагрева, так и охлаждения по сравнению с чистым KSn_2F_5 . Добавление 10 % фторида лития увеличивает общую электропроводность системы $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--LiF}$ в сравнении с KSn_2F_5 почти в два раза. Высокая подвижность анионов F^- обусловлена «слоистостью» структуры (характерно для соединений $\text{K[Rb]Sn}_2\text{F}_5$) и образованием каналов проводимости, а ионы Li^+ либо вносят дополнительный вклад в поляризацию окружения, что благоприятно сказывается на подвижности F^- , либо сами служат переносчиками заряда. Установление данного факта является предметом дальнейших исследований с привлечением дополнительных методов анализа (ЯМР).

Таблица 4 – Характеристики ионной проводимости ряда суперионных фаз фторстаннатов и твердых растворов на основе фторида олова(II) и свинца(II)

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	σ , См/см (T , К)
PbSnF_4	312–370	$0,40 \pm 0,01$	$1,51 \cdot 10^{-3}$ (300)
	382–441	$0,18 \pm 0,01$	$1,68 \cdot 10^{-2}$ (371)
	440–453	–	$4,01 \cdot 10^{-2}$ (451)
$\text{PbSnF}_4\text{--LiF}$ (10 %)	313–383	$0,44 \pm 0,01$	$1,26 \cdot 10^{-3}$ (300)
	373–433	$0,18 \pm 0,01$	$3,43 \cdot 10^{-2}$ (373) $6,30 \cdot 10^{-2}$ (463)
RbSn_2F_5	303–373	$0,73 \pm 0,03$	$1,57 \cdot 10^{-5}$ (300)
	383–423	$0,35 \pm 0,01$	$9,10 \cdot 10^{-3}$ (373) $1,25 \cdot 10^{-1}$ (473)
KSn_2F_5	295–408	$0,54 \pm 0,02$	$5,04 \cdot 10^{-6}$ (295)
	443–473	$0,22 \pm 0,02$	$2,21 \cdot 10^{-4}$ (371) $3,73 \cdot 10^{-2}$ (473)
$\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--LiF}$ (10 %)	299–398	$0,53 \pm 0,03$	$1,16 \cdot 10^{-5}$ (299)
			$6,17 \cdot 10^{-3}$ (373)
			$8,29 \cdot 10^{-2}$ (453)

Для образцов $\text{PbSnF}_4\text{--LiF}$ на аррениусовской зависимости (рисунок 8) может быть выделено несколько линейных участков, что обусловлено протеканием в исходной тетрагональной модификации $\beta\text{-PbSnF}_4$ размытого фазового перехода, температура которого зависит от степени допирования фторидами ме-

таллов(I). Добавление фторида лития (5–10 мол. %) приводит к увеличению проводимости в высокотемпературной области (выше 370 К), а для образца с 10 мол. % – во всем исследуемом температурном диапазоне (см. таблицу 4). Учитывая данные ЯМР ^7Li , можно предположить, что более высокая электропроводность образца $0,90\text{PbSnF}_4-0,10\text{LiF}$ по сравнению с PbSnF_4 обусловлена увеличением концентрации ионов Li^+ , осуществляющих перенос заряда. Причем 10 % концентрация ионов лития является оптимальной для достижения максимальных значений проводимости. Снижение проводимости в образце $0,85\text{PbSnF}_4-0,15\text{LiF}$ может быть объяснено концентрационно-диффузионными ограничениями подвижности носителей заряда. Замена фторида лития на фториды калия и натрия при равных концентрациях фторидов металлов первой группы также снижает проводимость.

Вероятнее всего, такой эффект обусловлен меньшим размером ионов лития по сравнению с ионами натрия и калия при более высокой поляризующей способности Li^+ , что, по совокупности, сказывается на подвижности ионов, участвующих в переносе заряда. В целом, величина σ при температуре 450 К для исследованных образцов (за исключением составов $0,95\text{PbSnF}_4-0,05\text{LiF}$ и $0,90\text{PbSnF}_4-0,10\text{LiF}$) несколько ниже, чем для чистого PbSnF_4 (рисунок 8), хотя порядок этой величины для всех образцов примерно одинаковый ($\sim 10^{-2}$ См/см).

Таким образом, высокие значения проводимости позволяют рассматривать исследованные кристаллические образцы в качестве возможной основы при создании функциональных материалов с суперионной проводимостью.

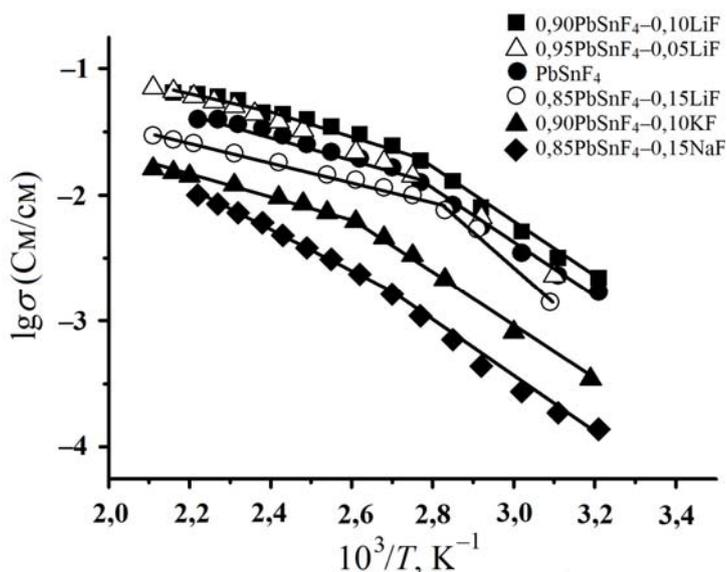


Рисунок 8 – Температурные зависимости ионной проводимости соединения PbSnF_4 , допированного фторидом щелочного металла

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны модельные представления о механизме ионного переноса в исследованных фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии. Выделены области переноса заряда, связанные с электродными эффектами и объемными свойствами исследуемых систем, установлена взаимосвязь ионной проводимости и структуры.

2. Впервые для системы $(1-x)\text{PbSnF}_4-x\text{MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) установлено оптимальное соотношение компонентов ($x = 10$ мол. % – содержание LiF), обуславливающее максимальные значения проводимости (10^{-3} См/см при комнатной температуре) по сравнению с исходным соединением PbSnF_4 . Фториды калия и натрия при равных концентрациях снижают проводимость системы, что обусловлено меньшим размером иона лития по сравнению с ионами натрия и калия, а также более высокой поляризующей способностью Li^+ .

3. Установлено влияние концентрации различных допирующих элементов в системе SnF_2-MF ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) на образование высокопроводящих фаз соответствующих смешанных фторидов KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 , определяющих ионную проводимость данных систем.

4. Показано, что фазовые переходы в системе фтороантимонатов(III) $\text{K}_{1-x}(\text{Cs, NH}_4)_x\text{SbF}_4$ для температурного диапазона 428 К–443 К связаны с переходами в суперионное состояние ($\sigma \sim 10^{-2}$ См/см). Методом импедансной спектроскопии установлено существенное возрастание проводимости при комнатной температуре, что обусловлено стабилизацией суперионных фаз при охлаждении.

5. Установлено влияние трифторида висмута и катиона M^+ на проводимость, энергии активации процесса переноса заряда, термические свойства в новых оксифторниобатных $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$ и фторцирконатных $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) стеклах. Впервые определено оптимальное соотношение компонентов для оксифторниобатного стекла ($x = 40, y = 40$), при котором достигнута ионная проводимость порядка 10^{-3} См/см при $T \sim 500$ К. Обнаружено, что для висмутфторцирконатных стекол удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона в ряду Li, Na, K, Cs .

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: an overview // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 239. P. 41–49.
2. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF_2 // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. С. 1128–1136.
3. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 404–434.
4. Bouazza S., Saberi A., Willert-Porada M. Preparation and electrochemical properties of nano-sized SnF_2 as negative electrode for lithium-ion batteries // *Mater. Lett*. 2011. Vol. 65. P. 1334–1336.
5. Tovar L.L.G., Connor P.A., Belliard F., Torres–Martinez L.M., Irvine J.T.S. Investigation of lead tin fluorides as possible negative electrodes for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 258–261.
6. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Улихин А.С., Диденко Н.А., Бровкина О.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в кристаллических фазах состава $\text{K}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 712–724.
7. Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Суровцев Н.В., Антохина Т.Ф., Полищук С.А., Марченко Ю.В., Меркулов Е.Б., Бузник В.М. Синтез и исследование висмутсодержащих оксифторниобатных стекол // *Журн. неорган. химии*. 2010. Т. 55. С. 996–1003.
8. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К. Ионная подвижность и электропроводность стекол состава $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. С. 358–365.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО
В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Подгорбунский А.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Усольцева Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость $\text{SnF}_2\text{-MF}$ // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 12–17.
2. Кавун В.Я., Войт Е.И., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Бровкина О.В., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Ионная подвижность, строение и проводимость в стекле $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{CsF}$ по данным ЯМР ^{19}F , ИК-, КР- и импедансной спектроскопии // Журнал структурной химии. 2011. Т. 51 № 6. С. 1141–1143.
3. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Comparison of superionic phases for some fluorine conducting materials // Physics Procedia. 2012. Vol. 23. P. 94–97.
4. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А., Подгорбунский А.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном фторидом щелочного металла по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журнал структурной химии. 2012. № 2. Т. 52. С. 305–309.
5. Полищук С.А., Игнатъева Л.Н., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Подгорбунский А.Б., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М. Ионная проводимость в стеклах системы $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 4. С. 1–6.
6. Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность кристаллических фаз в системе $\text{KF-CF-SbF}_3\text{-H}_2\text{O}$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 1. С. 113–119.