

На правах рукописи

ПОЛЯНЦЕВ МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРАХ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДОВ СУРЬМЫ И  
ВИСМУТА

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Владивосток 2017

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

- Научный руководитель доктор химических наук  
**Кавун Валерий Яковлевич**  
(ФГБУН Институт химии  
Дальневосточного отделения РАН,  
зав. лабораторией химической  
радиоспектроскопии)
- Официальные оппоненты доктор физико-математических наук  
**Козлова Светлана Геннадьевна**  
(ФГБУН Институт неорганической химии  
им. Ак. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,  
зав. лабораторией физической химии  
конденсированных сред)
- доктор химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Денисова Татьяна Александровна**  
(ФГБУН Институт химии твердого тела  
Уральского отделения РАН,  
ученый секретарь института)
- Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии твердого тела и  
механохимии Сибирского отделения Российской  
академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Защита состоится 27 октября 2017 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного  
совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном  
учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской  
академии наук по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект Столетия  
Владивостока, д. 159.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Дальневосточного  
отделения Российской академии наук и на сайте Института химии ДВО РАН  
<http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан \_\_\_\_ \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

**Актуальность темы.** В последние годы в связи с открытием новых твердотельных материалов с высокой ионной подвижностью усилился интерес к поиску неорганических веществ с высокими электрофизическими свойствами, на основе которых могут быть разработаны новые функциональные материалы. Учитывая высокую электропроводность, такие материалы имеют хорошую перспективу практической реализации при разработке твердых электролитов, твердотельных электрохимических устройств и др.

Диффузионная подвижность в кристаллических и аморфных соединениях является одним из проявлений теплового движения атомов, молекул и молекулярных ионов в конденсированных средах. Актуальность исследований диффузионной подвижности обусловлена универсальностью данного явления, а также тем фактом, что эффекты диффузионной подвижности могут в значительной степени влиять на функциональные свойства материалов. Фундаментальный интерес к процессам диффузии в ионных кристаллах связан с возможностью получения суперионных проводников (твердых электролитов). Переход от жидких и полимерных систем к твердым электролитам позволяет повысить прочность материала, расширить диапазон рабочих температур и обеспечить униполярный характер проводимости. Твердотельные электрохимические системы совместимы с базовыми элементами микропроцессорной техники и могут быть встроены в гетероструктуры, что существенно расширяет области практического использования электролитов в промышленности наносистем и наноматериалов. Процесс поиска и получения новых материалов с высокой ионной проводимостью, оптимизации их транспортных характеристик требует всестороннего анализа факторов, обуславливающих проявление этих свойств в твердом теле.

Большой интерес представляют ионные фторидные соединения, характеризующиеся высокой диффузионной подвижностью и как следствие – высокой анион-

---

Список используемых сокращений: ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия; КМ – компьютерное моделирование; РСА – рентгеноструктурный анализ; РФА – рентгенофазовый анализ; ТР – твердый раствор; ФП – фазовый переход; ХС – химический сдвиг сигнала ЯМР (м.д.); ЯМР – ядерный магнитный резонанс; MAS – magic-angle spinning (вращение образца под магическим углом).

ной проводимостью. Ионные проводники с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств. Ионные фториды образуют большой класс соединений с аномально высокой анионной проводимостью и являются удобными модельными объектами для изучения механизмов диффузионной подвижности и ионного транспорта.

Известно, что наиболее высокими значениями ионной проводимости обладают фториды тяжелых металлов, такие как  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ . Твердые электролиты на основе  $\text{BiF}_3$ , такие как  $\text{MBiF}_4$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  обладают ионной проводимостью порядка  $10^{-2}$  См/см при 500 К. В литературе имеются данные о проводимости во флюоритовых твердых растворах (ТР) в системах  $\text{MF}-\text{BiF}_3$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ),  $\text{PbF}_2-\text{BiF}_3$ . Электропроводность ТР в таких системах высока и достигает значений порядка  $10^{-5}-10^{-3}$  См/см при 373 К. Однако данные по ионной подвижности и транспортным свойствам в ТР, содержащих катионы  $\text{Bi}^{3+}$  в тройных системах  $\text{MeF}_n-\text{BiF}_3-\text{MF}$  ( $M$  – катион щелочного металла и др.,  $n = 2, 3, 4$ ), практически отсутствуют.

К числу соединений с высокой ионной проводимостью можно отнести и ряд фторидов сурьмы(III) с одновалентными внешнесферными катионами. В частности, соединение  $\text{KSbF}_4$  по разным данным в области температур 450–480 К переходит в суперионную  $\beta$ -фазу с проводимостью порядка  $10^{-2}$  См/см, причем высокотемпературная фаза остается стабильной и после охлаждения. Несомненный интерес вызывают исследования ионной подвижности (проводимости) в относительно новом классе комплексных фтороантимонатов(III) с гетероатомными катионами, в которых по предварительным данным ЯМР и импедансной спектроскопии наблюдается высокая ионная подвижность и проводимость.

Таким образом, перспективным направлением в исследовании фторидных систем является поиск новых составов комплексных фторсодержащих соединений (ТР) сурьмы(III) и висмута(III) с высокой проводимостью. Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что в Институте химии ДВО РАН, в лаборатории химии редких металлов и в лаборатории оптических материалов, прово-

дятся систематические работы по синтезу фторосодержащих соединений сурьмы(III) и висмута(III).

Фундаментальные исследования и разработки в области твердотельных электрохимических систем полностью соответствуют современным тенденциям развития науки и техники и определяют актуальность настоящей работы. Научная новизна настоящей работы состоит в дальнейшем развитии научного направления физической химии, связанного с вопросами экспериментального исследования локальной (диффузионной) подвижности и электрофизических свойств объектов разной природы, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы.

**Цель работы:**

– установление взаимосвязи между характером ионных движений, фазовыми переходами (ФП) и ионной проводимостью в новых комплексных соединениях трехвалентной сурьмы с гетероатомной катионной подрешеткой и твердых растворах, полученных в системах на основе трифторида висмута, и поиск среди них соединений перспективных для получения новых функциональных материалов;

Для выполнения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

– определить виды ионной подвижности в комплексных фтороантимонатах(III) с гомо-, гетероатомной катионной подрешеткой и висмут-фторсодержащих твердых растворах на основе анализа данных ЯМР с целью выявления среди них потенциальных объектов с высокой ионной проводимостью;

– установить факторы, определяющие характер и активационные параметры ионных движений веществ в указанных выше системах;

– измерить электропроводность отобранных образцов для выяснения их принадлежности к классу суперионных проводников и возможности их практического использования в электрохимических устройствах.

**Научная новизна работы:**

– открыт новый класс суперионных проводников - фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой;

– впервые изучены характер ионной подвижности и ионный транспорт в новых комплексных соединениях сурьмы(III)  $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$  ( $M = Rb, NH_4$ ),  $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$  и установлено, что в результате фазовых переходов образуются суперионные фазы с проводимостью выше  $10^{-4} - 10^{-2}$  См/см;

– впервые установлено, что новые твердые растворы в системах  $KF-MeF_2-BiF_3$  ( $Me = Ba, Cd$ ) и  $MF-PbF_2-BiF$  ( $M = K, Rb$ ) обладают удельной проводимостью  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$  См/см при 450 К, что свидетельствует об их принадлежности к классу суперионных проводников;

– впервые изучена ионная подвижность в литиевой и фторидной подрешетках новых координационных соединений сурьмы(III)  $LiSbF_4$  и  $LiSb_2F_7$ , а также проведен сравнительный анализ влияния катиона  $M^+$  на характер ионных движений в рядах однотипных комплексов  $MSbF_4$  и  $MSb_2F_7$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$ ).

#### **Практическая значимость работы:**

– изученные в работе соединения и твердые растворы с высокой проводимостью могут быть использованы в качестве основы для получения твердых электролитов, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах;

– выявленные закономерности, определяющие характер ионных движений и величину ионной проводимости в рассмотренных соединениях и твердых растворах, могут применяться для поиска суперионных проводников в других системах и соединениях;

– полученные данные ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании разнообразных кристаллических и аморфных фторсодержащих фаз;

#### **На защиту выносятся:**

– результаты анализа спектров ЯМР новых комплексных фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой и твердых растворов в системах на основе трифторида висмута для выявления у них высокой ионной подвижно-

сти и возможного применения их в качестве основы для получения функциональных материалов;

– установленные зависимости характера ионной подвижности и транспортных свойств в исследуемых комплексных фтороантимонатах(III) от состава катионной подрешетки;

– обоснование роли фазовых переходов в исследуемых комплексных фтороантимонатах(III) при переходе в суперионное состояние с образованием  $\beta$ -модификаций с диффузионной подвижностью ионов фтора (аммония) и высокой ионной проводимостью;

– закономерности влияния состава твердых растворов в системах  $\text{KF-MeF}_2\text{-BiF}_3$  ( $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Cd}$ ),  $\text{KF-PbF}_2\text{-BiF}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) и  $\text{KF-ZrF}_4\text{-BiF}_3$  на характер ионных движений во фторидной подрешетке и ионную проводимость.

**Достоверность** полученных результатов обеспечена сопоставлением экспериментальных данных, полученных при помощи взаимодополняющих основных физико-химических методов исследования: ЯМР и импедансной спектроскопии с учетом информации, полученной при использовании РФА, РСА и ДСК. Температурные границы существования фаз контролировались методами ДСК и ЯМР. При обработке полученных данных использовались методы математической статистики, и учитывалась повторяемость результатов исследований.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ. 2. 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.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены и обсуждены на: 17<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chemistry, Paris, France, 2013; The International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology, ISIF –

2014, Tomsk, Russia; 11-ой Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения», Санкт-Петербург, Россия, 2014; XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Казань, Россия, 2014; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, Россия, 2016.

По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в числе которых 5 статей в центральных отечественных журналах и 6 статей в зарубежных журналах, рекомендованных ВАК, 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

**Связь работы с научными программами.** Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения» № 01.2014.59476. Работа поддержана грантами РФФИ: «Экспериментальное и теоретическое исследование природы и особенностей механизма ионной и суперионной проводимости в кристаллических фторидах элементов III–VI групп» № 14–03–00041, «Кристаллические и аморфные фториды в системах с неполновалентными р-катионами как основа функциональных материалов с высокой ионной проводимостью» № 11–03–00229.

**Личный вклад автора** состоял в планировании и проведении экспериментов ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$ , расчетов и систематизации данных ЯМР в виде таблиц и графического материала. Автором были проанализированы литературные данные по теме диссертации, обработаны и обобщены полученные результаты, подготовлены статьи, материалы конференций.

**Структура и объём диссертации:** Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах, включает 62 рисунка, 11 таблиц и имеет список цитируемой литературы из 169 наименований.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** проведено обоснование выбора темы диссертации, определены объекты исследования, показана научная актуальность, новизна, практическая значимость результатов работы.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор. Рассмотрены особенности строения комплексных фтороантимонатов(III) с гомо- и гетероатомными внешнесферными катионами. Показано, что для данного класса соединений характерен широкий ряд реализуемых структур. Наиболее перспективными с точки зрения получения материалов с высокой ионной подвижностью (проводимостью) являются соединения  $MSbF_4$ ,  $MSb_2F_7$  и  $M_3Sb_4F_{15}$  (M – одновалентный катион). Известно, что замещение части катионов в соединении на другой катион во многих случаях приводит к понижению энергии активации ионных движений по сравнению с таковой в комплексах с однородными катионами. В ряде случаев высокотемпературные фазы стабилизируются при охлаждении, что приводит к существенному возрастанию проводимости при комнатной температуре. Поэтому представляет интерес исследование ионной подвижности и проводимости в соединениях, изоморфных перечисленным выше, содержащих катионы различной природы.

Этот же подход применяется для модификации твердых электролитов на основе  $KBiF_4$ , имеющих проводимость порядка  $10^{-3} \div 10^{-2}$  См/см при 420 К, а также на основе других тетрафторовисмутатов(III). ТР на основе  $MBiF_4$  имеют достаточно широкие области гомогенности. Допирование позволяет стабилизировать высокотемпературную флюоритовую модификацию соединения, менять концентрацию примесных дефектов и объем элементарной ячейки. В данном случае перспективным является исследование двойных и тройных систем с целью отдельной оптимизации стабильности переохлажденной фазы и характеристик ионного транспорта в ней.

Также в первой главе приведены основные положения ЯМР твердого тела, используемые при анализе строения и диффузионных свойств неорганических соединений.

Во второй главе описаны методики регистрации и обработки спектров ЯМР, данных импедансной спектроскопии и других методов, использованное оборудование и условия эксперимента. Также приведено описание методик синтеза исследуемых соединений.

Третья глава посвящена изучению ионной подвижности и проводимости в комплексных соединениях на основе трифторида сурьмы.

**LiSbF<sub>4</sub>.** Кристаллы LiSbF<sub>4</sub> (I) относятся к кубической сингонии. Основной структурной единицей в LiSbF<sub>4</sub> выступают группы SbF<sub>3</sub>E, связанные между собой тройными фторидными мостиками в трехмерную структуру, и катионы Li<sup>+</sup>.

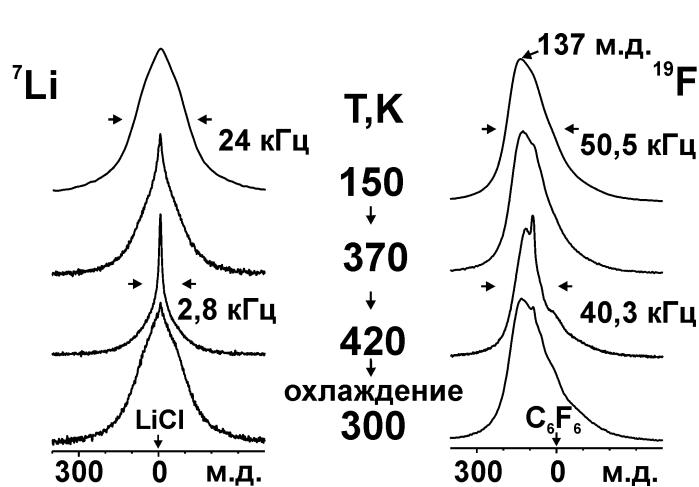


Рисунок 1 – Спектры ЯМР <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F LiSbF<sub>4</sub> при разных температурах

представлены сравнительно широкой асимметричной линией, форма которой практически не меняется в этом диапазоне температур. Ниже температуры 320 К ионных движений во фторидной подрешетке с частотами выше 10<sup>4</sup> Гц не зарегистрировано (жесткая решетка). С повышением температуры наблюдается уменьшение ширины спектра (с 45.8 кГц при 320 К до 35.7 кГц при 450 К), которое может быть связано с появлением диффузионных процессов в литиевой подрешетке за счет усреднения взаимодействий F – Li. Выше 410 К в спектре ЯМР появляется «узкая» линия небольшой интенсивности (2.5%) с химическим сдвигом (ХС) 84 м.д. (рисунок 1). Можно утверждать, что ионная подвижность во фторидной подрешетке соединения LiSbF<sub>4</sub> в исследованном интервале температур (150 – 470 К) практически отсутствует. Отметим, что эндоэффектов на кривой

Координационным полиэдром атома лития выступает тетраэдр LiF<sub>4</sub>.

В спектрах ЯМР <sup>7</sup>Li I (рисунок 1) выше 370 К наблюдается появление узкой компоненты, принадлежащей высокоподвижным ионам лития, составляющей при 420 К около 40% общей площади спектра. Спектры ЯМР <sup>19</sup>F I (рисунок 1) в интервале температур 150– 450 К

ДСК в области температур 300 – 520 К не обнаружено. Температура плавления образца  $\text{LiSbF}_4$  составила 528 К.

**$\text{LiSb}_2\text{F}_7$  (II).** Соединение  $\text{LiSb}_2\text{F}_7$  относится к ромбической сингонии, пр.гр.  $R\bar{3}m$ . Структура образована катионами  $\text{Li}^+$  и димерными комплексными анионами  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ , построенными из двух тригональных бипирамид  $\text{SbF}_4\text{E}$  (атомы сурьмы в них занимают эквивалентные положения), связанных между собой общей аксиальной вершиной – мостиковым атомом фтора.

В исследованном интервале температур движения ионов  $\text{Li}$  в II по данным ЯМР отсутствуют. Некоторое сужение спектра ЯМР  $^7\text{Li}$  (рисунок 2) выше 370 К вызвано частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий  $\text{F-Li}$

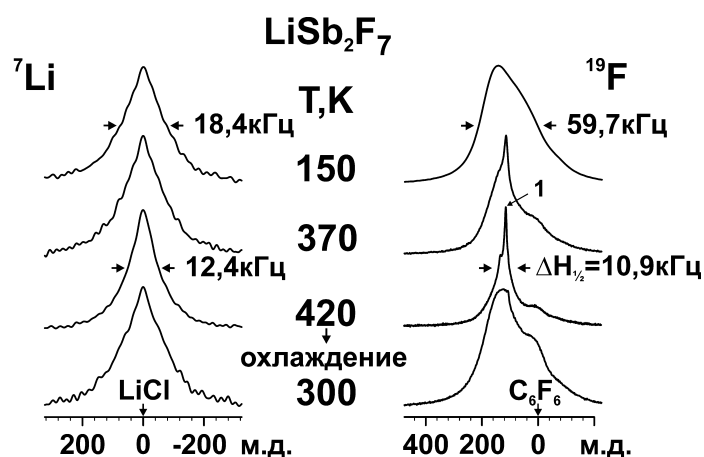


Рисунок 2 – Спектры ЯМР  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$   $\text{LiSb}_2\text{F}_7$

из-за локальной подвижности, которая появляется выше 290 К во фторидной подрешетке. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  II при 320 К моделируется тремя линиями и на долю компоненты 1, отвечающей мобильным ионам фтора, приходится ~8% от общей площади спектра. До температуры ФП (427 К) число высокоподвижных ионов фтора остается неизменным. При этом линия 1 в спектре ЯМР сужается до ~ 2.4 кГц при 420 К, что говорит о наличии диффузии части фторид-ионов.

**$\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{SbF}_4$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$ ).** Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$  (III) и  $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$  (IV) при температурах 150 – 300 К имеют асимметричную форму (рисунок 3), обусловленную структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией ХС. Спектры практически не меняются в этой области температур и отвечают «жесткой» решетке (в терминах ЯМР). Наличие структурно неэквивалентных позиций фтора подтверждается данными MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$ : в спектре III при 300 К регистрируются две линии при 135 и 95 м.д. (рисунок 4), а для IV – при 111 и 83 м.д. Локальные движения во фторидной подрешетке возникают в области температур 300–360 К. Регистрация

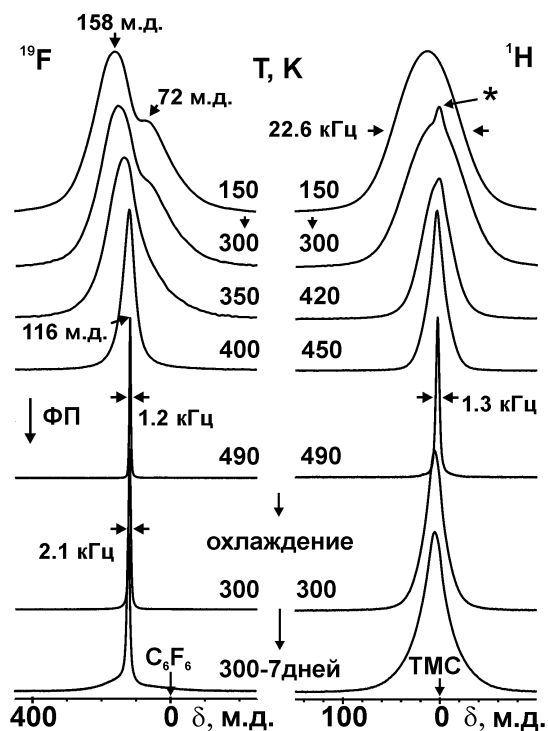


Рисунок 3 – Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$   $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$  с температурой. \* - сигнал от сорбированных молекул воды

шириной  $\approx 2.4, 1.3$  и  $1.8$  кГц ( $S_2 \leq 0.05 \text{ Гс}^2$ ) и ХС 110, 116 и 104 м.д. Эти данные свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии ионов фтора в соединениях **III** и **IV**, обуславливающей высокие значения ионной проводимости (выше  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  См/см при 450–500 К).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения  $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$  в диапазоне температур 150-300 К представлены одиночной линией с шириной  $\approx 22.6$ – $20.7$  кГц,  $S_2(\text{H}) \approx 6.4$ – $5.0 \text{ Гс}^2$ , (рисунок 3). В области 300–420 К заметное сужение спектра (до 11.2 кГц) связано с частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий F–H вследствие появления локальных движений во фторидной подрешетке. При 450 К спектр становится двух-

при 370 К отдельной узкой компоненты, относящейся к высокоподвижным ионам фтора, наблюдается только для **III**.

Ширина спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений с гетероатомными катионами в области температур 370–450 К уменьшена по сравнению с  $\text{KSbF}_4$ . При 420 К по данным компьютерного моделирования спектры ЯМР соединений **III**, **IV** и  $\text{KSbF}_4$  можно представить широкой и узкой компонентами, причем на долю последней приходится  $\sim 35, 55$  и  $30\%$  от общей площади спектра в перечисленных соединениях соответственно. При 490 К в спектрах ЯМР соединений **III**, **IV** и  $\text{KSbF}_4$  остается одна компонента с

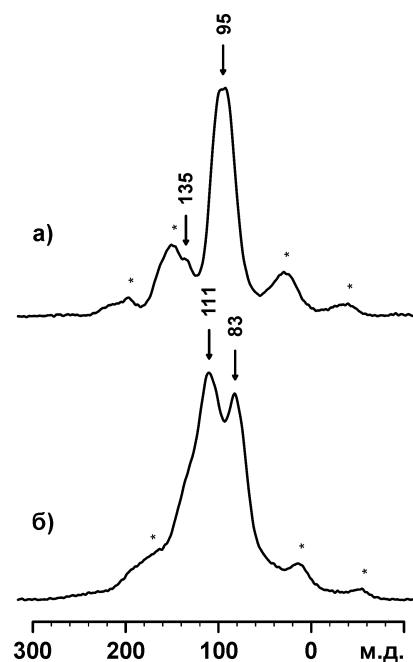


Рисунок 4 – Спектры MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений **III** (а) и **IV** (б),  $T=300 \text{ К}$

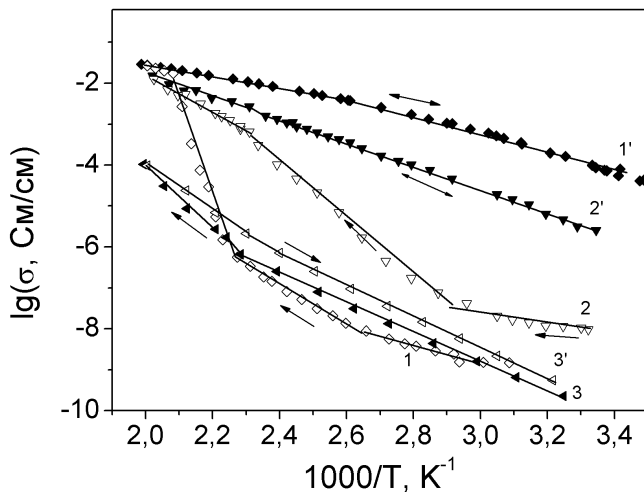


Рисунок 5 – Температурные зависимости электропроводности образцов  $\text{KSbF}_4$  (1, 1'), **IV** (2, 2') и **III** (3, 3'). Кривые 1, 2 и 3 соответствуют первому нагреву, 1', 2' и 3' получены после охлаждения и повторного нагрева

$(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$ . Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$  (**V**) при разных температурах приведены на рисунке 6. Асимметричная форма спектров ЯМР ниже 350 К отвечает «жесткой» решетке. Изменения формы и величины  $S_2$  спектра ЯМР, отвечающие локальным движениям во фторидной подрешетке, возникают в области температур 330–350 К. С повышением температуры до 450 К в спектрах ЯМР соединения **V** остается одна компонента с шириной порядка 5.5 кГц ( $S_2 \approx 1.5 \text{ Гс}^2$ ) и ХС 104 м.д. (рисунок 6), что свидетельствуют о высокой подвижности фторид-ионов.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **V** в диапазоне температур 150–300 К представлены линиями с шириной  $\approx 22.5\text{--}20$  кГц,  $S_2(\text{H}) \approx 5.4\text{--}4.4 \text{ Гс}^2$ . В области 300–420 К заметное сужение спектра (до 12.5 кГц) связано с частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий F—H вследствие появления локальных движений во фторидной подрешетке. При этом на кривых ДСК потери веса не зафиксировано, тепловые эффекты в интервале температур 300–450 К – отсутствуют (плавление образца выше 453 К). Несмотря на это, при охлаждении соедине-

компонентным вследствие перехода части ионов аммония к диффузии, а при 485 К доля высокоподвижных ионов аммония достигает 100%.

По данным ДСК для соединений **III** и **IV** зафиксированы эндоэффекты с максимумами при 495 и 450 К, отвечающие ФП. Можно предположить, что интенсивные динамические процессы в соединениях связаны с образованием высокотемпературной  $\beta'$ -фазы с высокой подвижностью ионов фтора, сохраняющейся и после охлаждения образца.

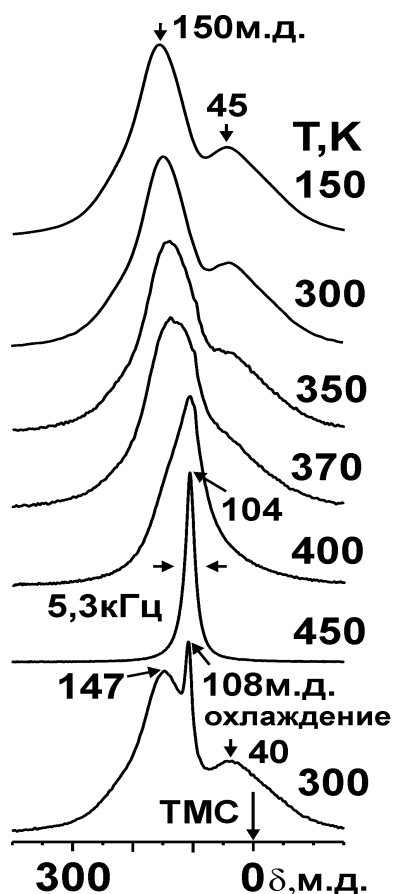


Рисунок 6 – Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$  при вариации температуры

ния **V** (450  $\rightarrow$  300 К) в его спектре ЯМР  $^{19}\text{F}$  (рисунок б) наряду с линией, соответствующей исходной фазе, присутствует компонента, отвечающая высокоподвижным ионам фтора.

**Соединения  $\text{M}^{\text{I}}_x\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{Sb}_2\text{F}_7$ .** Форма статических спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  при температурах ниже 300–350 К практически одинакова как для стехиометрических образцов ( $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  (**VI**),  $\text{KSb}_2\text{F}_7$  (**VII**),  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**VIII**)), так и соединений с гетероатомными катионами:  $\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**IX**) и  $\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**X**),  $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**XI**) и  $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**XII**),  $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**XIII**),  $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  (**XIV**). Температуры начала локальных и диффузионных движений ионов фтора для соединений со смешанными катионами понижены по сравнению с исходными соединениями **VI-VIII**. Состояние жесткой решетки сохраняется до 350 К, а в соединениях с аммонием – до 300 К. Форма спектров в переходной области (рисунок 7), положение и ширина спектральной линии при диффузии фтора также определяются составом соединения. Для **IX-XIV** характерно сохранение после прогрева до 420-450 К и охлаждения до 300 К подвижности во фторидной подрешетке, проявляющейся в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  в виде наличия узкой компоненты или в виде общего сужения спектра. По данным ДСК, все соединения имеют ФП, температура которых зависит от состава образца: ~440 К для **IX** и **X**, ~420 К для **XI**, **XII**, **XIV** и 460 К для **XIII**. Переход в высокотемпературную модификацию сопровождается резким сужением спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  до 1.3-2.3 кГц ( $S_2 = 0.1-1.8 \text{ Гс}^2$ ) за исключением **XII** и **XIII**. В этих образцах переходу к высокой трансляционной подвижности ионов фтора соответствует постепенное перераспределение интенсивностей узкой и широкой компонент спектра, завершающееся трансформацией спектра к лоренцевой форме. Движение в аммо-

нийной подсистеме соединений **XI** и **XII** до 390 К представлено изотропными реориентациями тетраэдрических ионов  $\text{NH}_4^+$ . Выше 390 К начинается переход ионов аммония от изотропных реориентаций к диффузии ( $E_{\text{ЯМР}} > 0.62$  эВ). С повышением температуры до 450 К доля высокоподвижных ионов аммония увеличивается до  $\approx 60$  и 25 %, а ширина узких компонент спектра уменьшается до  $\approx 3$  и 1.3 кГц для соединений **XI** и **XII** соответственно. Ионная проводимость образцов **IX-XIV** составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см при 430–450 К.

**CsRb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>F<sub>15</sub>** и **Cs<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>F<sub>15</sub>**. Кристаллическая структура соединения **CsRb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>F<sub>15</sub>** (**XV**) имеет островной характер. Ее основными структурными элементами являются димерные анионы  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ , изолированные анионы  $[\text{SbF}_4]^-$  и катионы  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$ , которые объединяются между собой в каркас ионными связями. Геометрические параметры полиэдров сурьмы соединения **XV** близки к таковым для известного комплекса **Cs<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>F<sub>15</sub>** (**XVI**). По данным ДСК в области температур 300–470 К соединение (**XV**) не претерпевает ФП. Температура начала плавления образца **XV** - 477 К.

Форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  **XV** и **XVI** (рисунок 8) при низких температурах обусловлена структурной неэквивалентностью и анизотропией ХС. Учитывая форму и ширину спектра ЯМР, можно утверждать, что ниже 200 К ионные движения с частотами выше  $10^4$  Гц во фторидной подрешетке **XV** отсутствуют. Для соединения **XVI** жесткая решетка сохраняется вплоть до 270 К. Выше 200 (280) К начинается активация локальных движений во фторидной подрешетке **XV** (**XIV**). В области температур 300 – 400 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения **CsRb<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>F<sub>15</sub>** трансформируется в относительно симметричную линию с ХС  $\approx 109$  м.д., шириной 8 кГц и вторым моментом менее  $4 \text{ Гс}^2$ . Анализ параметров спектра ЯМР **XV**

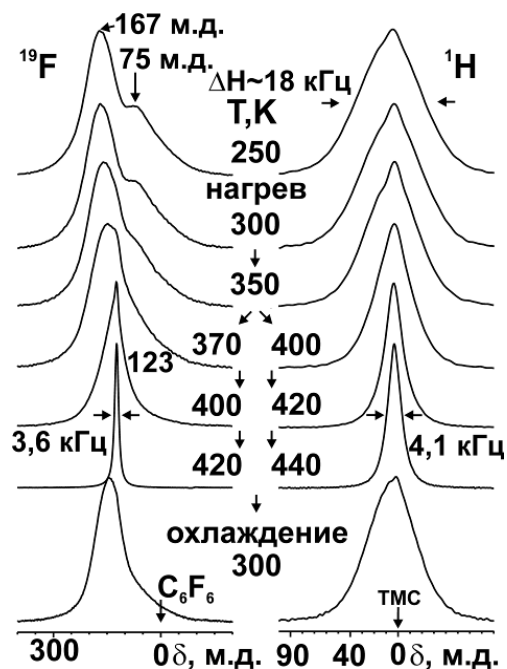


Рисунок 7 – Форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$   $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$  при разных температурах

при 400 К позволяет предположить, что при данной температуре основным видом ионных движений являются реориентации фторсодержащих группировок сурьмы.

При температуре 420 К форму спектров **XV** и **XVI** можно представить кривой, характерной для аксиально-симметричного тензора магнитного экранирования (рисунок 9), при этом второй момент спектра составляет менее  $0.15 \text{ Гс}^2$ . Из-за особенностей структуры рассматриваемых соединений полного усреднения ТМЭ ядер фтора при его диффузии не происходит. Несмотря на более низкую энергию активации локальных ионных движений в **XV** по сравнению с **XVI**, значения удельной проводимости  $\sigma$  в первом из соединений оказались лишь немного выше, чем во втором, для  $T < 420 \text{ К}$ . Но уже при 450 К проводимость **XV** становится  $5.8 \times 10^{-5} \text{ См/см}$ , что на порядок меньше, чем для **XVI** при той же температуре ( $6.9 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ ). Последнее можно объяснить более высоким содержанием высокополяризуемых катионов цезия в составе **XVI**.

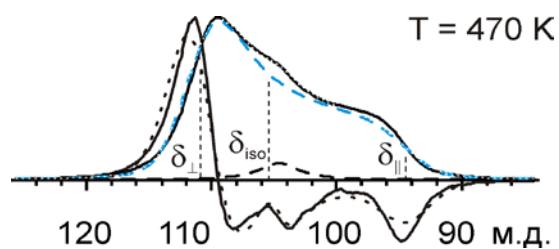


Рисунок 9 – Разложение на компоненты спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$

В четвертой главе описано исследование ионной подвижности в твердых растворах на основе трифторида висмута.

**Твердые растворы  $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Me}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$  (Me = Cd, Ba).** Ниже температуры 180 К спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР  $\text{K}_{0.41}\text{Ba}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$  (**I**),  $\text{K}_{0.41}\text{Cd}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$  (**II**) (рисунок

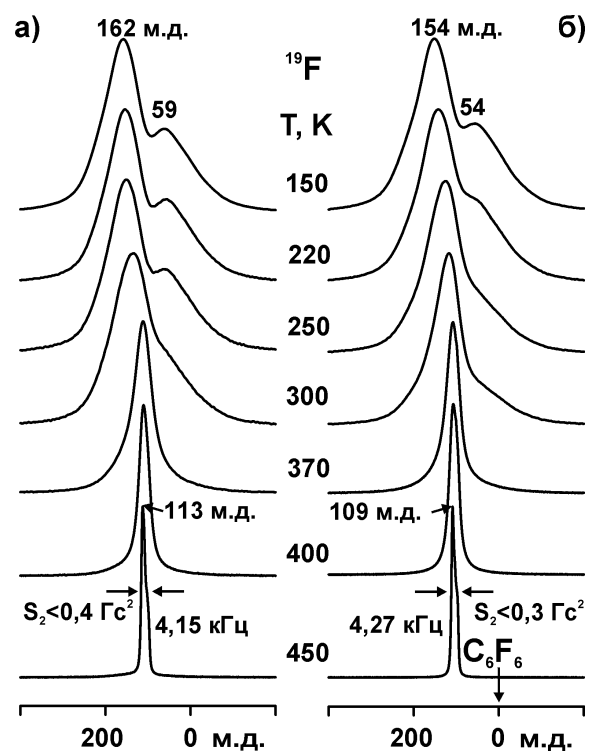


Рисунок 8 – Температурная трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$  (а) и  $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$  (б)

Рисунок 9 – Разложение на компоненты спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$



10),  $K_{0.45}Ba_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05}$  (III) и  $K_{0.45}Cd_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05}$  (IV) соответствуют жесткой решетке. В области температур 150–200 К спектры можно разложить на две гауссовы компоненты  $p_1$  и  $p_2$  с ХС  $\approx 146 \pm 5$  и  $38 \pm 5$  м.д. (рисунок 11), которые можно отнести к ионам фтора в нормальных и междуузельных позициях. Повышение температуры от 190 до 350 К приводит к активации локальных движений ( $E_a \approx 0.29 - 0.31$  эВ) во фторидной подсистеме ТР, сужению спектра ЯМР, изменению его формы – появлению расположенной между компонентами  $p_1$  и  $p_2$  «узкой» линии  $p_3$  с ХС = 109–115 м.д., шириной  $\Delta H \approx 11$  кГц для ТР III, IV и выше 15 кГц для ТР I, II ( $T = 200$  К, рисунок 11).

В области температур 270–320 К линии  $p_1$  и  $p_2$  сливаются с узкой компонентой  $p_3$ , и спектр ЯМР  $^{19}F$  моделируется практически симметричной линией с шириной  $\approx 3.4-5$  кГц (рисунки 10, 11), отвечающей высокоподвижным ионам фтора. Число таких ионов при данной температуре зависит от природы фторида  $MF_2$  и его концентрации и растет с увеличением температуры. Более высокий интервал температур перехода фторсодержащих группировок от жесткой решетки к локальным движениям (диффузии) в ТР, содержащих ионы кадмия  $K_{(0.5-x)}Cd_xBi_{0.5}F_{2+x}$ , по сравнению с аналогич-

ными ТР  $K_{(0.5-x)}Ba_xBi_{0.5}F_{2+x}$ , может быть связан с размером кубической ячейки. В исходном  $KBiF_4$  параметр  $a = 5.9224$  Å, добавка  $BaF_2$  приводит к увеличению этого параметра ( $a = 5.9315$  Å,  $x = 0.09$ ), что обеспечивает более легкий переход ионов фтора от одного вида движения к другому. Напротив, добавка  $CdF_2$  ведет к уменьшению параметра ( $a = 5.8635$  Å,  $x = 0.09$ ). Выше 350 К спектры ЯМР ТР I–IV состоят из одиночных симметричных линий (рисунок 10), параметры которых свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторид-

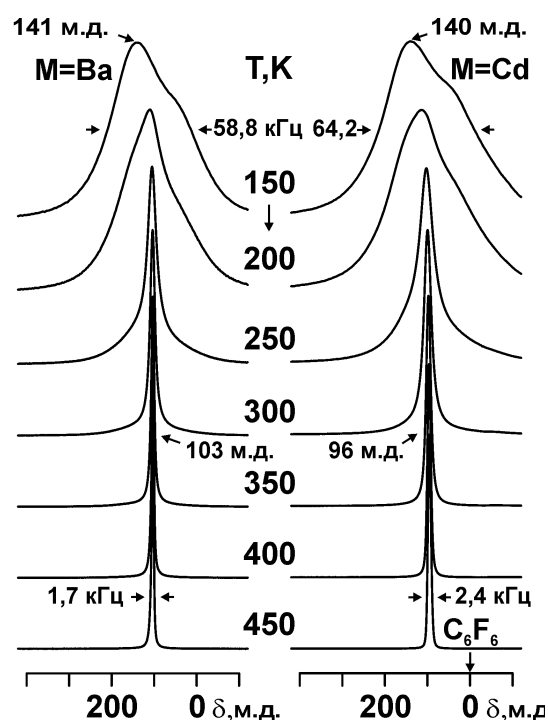


Рисунок 10 – Трансформация спектров ЯМР  $^{19}F$  твердых растворов I и II при вариациях температуры

ной подрешетке ( $\Delta H \leq 1.8$  кГц для ТР I, III, IV и 2.4 кГц для ТР II при 450 К;  $S_2 \leq 0.09$  Гс<sup>2</sup>).

Температурные зависимости электропроводности подчиняются аррениусовской зависимости  $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ . Значения энергии активи-

зации,  $E_a = 0.46, 0.44$  и  $0.45 (\pm 0.02)$  эВ), и предэкспоненциального множителя,  $\log(A, \text{К} \times \text{См/см}) = 5.72, 5.63$  и  $5.70 (\pm 0.03)$ , полученные для образцов II, III и IV соответственно, очень близки. Изученные ТР имеют высокую ионную проводимость порядка  $10^{-4}$  См/см при 310 К и  $10^{-2}$  См/см при 450 К. Результаты измерений находятся в хорошем согласии с данными ЯМР, рассмотренными выше.

**Твердые растворы в системе  $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_{1-y}\text{Zr}_{x+y}\text{F}_{4+2(x+y)}$ .** Согласно данным РФА ТР состава  $\text{K}_{0.975}\text{Bi}_{0.975}\text{Zr}_{0.05}\text{F}_{4.1}$  (V) имеет флюоритовую структуру с параметрами ячейки, близкими к параметрам ячейки для ТР  $40\text{KF}-60\text{BiF}_3$ . Для образцов  $\text{K}_{0.95}\text{Bi}_{0.95}\text{Zr}_{0.1}\text{F}_{4.2}$  (VI) и  $\text{K}_{0.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{F}_{4.4}$  (VII) и  $\text{K}_{0.85}\text{Bi}_{0.85}\text{Zr}_{0.3}\text{F}_{4.6}$  (VIII) параметры решетки близки к  $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$  (в VII и VIII имеется неидентифицируемая РФА примесь).

Жесткая решетка для фторидной подсистемы ТР V–VII реализуется ниже 150 К, а для образца VIII – ниже 210 К. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в области температур 150–320 К (рисунок 12), обусловленная появлением локальной подвижности во фторидной подрешетке ТР V–VIII, заключается в сужении спек-

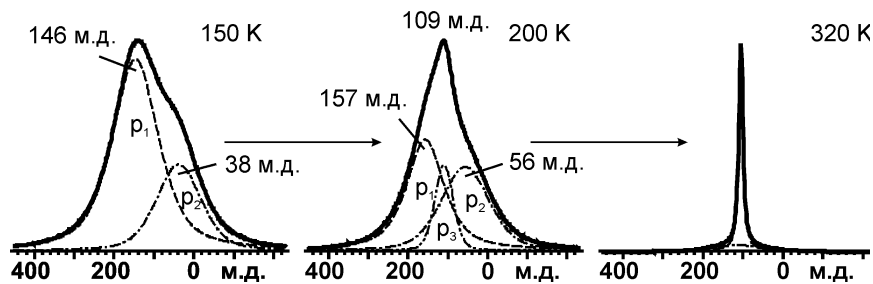


Рисунок 11 – Симуляция спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердого раствора  $\text{K}_{0.41}\text{Ba}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$

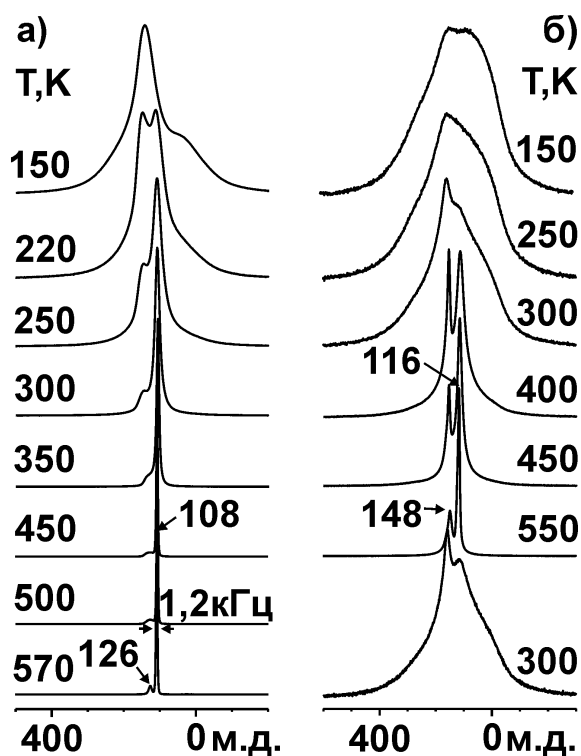


Рисунок 12 – Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов VI (а), VIII (б) при вариациях температуры

тра и появлении в нём узкой компоненты. Начальная температура этого процесса определяется концентрацией тетрафторида циркония в образце.

Интенсивность обменных процессов (реориентаций) во фторидной подрешетке с повышением температуры до 450 К возрастает, что приводит к сужению основной компоненты в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР V-VII до 1.2 кГц. На основании полученных данных можно говорить о доминирующей роли диффузии в указанных ТР в области температур 350–400 К. Данные импедансной спектроскопии находятся в соответствии с данными ЯМР  $^{19}\text{F}$ . Ионная проводимость образцов возрастает с увеличением содержания фторида калия и снижается при повышении концентрации тетрафторида циркония. ТР V–VIII обладают высокой ионной проводимостью  $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$  См/см и могут быть использованы в качестве твердых электролитов.

$\text{K}_{0.5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$ . Температурная трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР  $\text{K}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$  (IX) и  $\text{K}_{0.41}\text{Pb}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$  (X) (рисунок 13) обусловлена изменением динамического состояния резонирующих ядер во фторидной подрешетке. При температурах ниже 160 К спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоят из асимметричной линии с ХС  $\approx 140 \pm 5$  м.д. (плечо  $\approx 50 \pm 10$  м.д.) при общей ширине спектра  $\approx 57$  и 58 кГц, соответственно для ТР IX и X.

Спектр ЯМР IX в области 150–170 К можно смоделировать двумя гауссовыми компонентами  $p_1$  и  $p_2$  с ХС  $\approx 139$  и 30 м.д. (рисунок 14), относящимися к ионам фтора, локализованным соответственно в нормальных ( $F_n$ ) и межузельных ( $F_i$ ) позициях решетки. Исходя из этого, можно предположить, что структура ближнего порядка в ТР  $\text{K}_{0.5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$  может быть интерпретирована как промежуточная

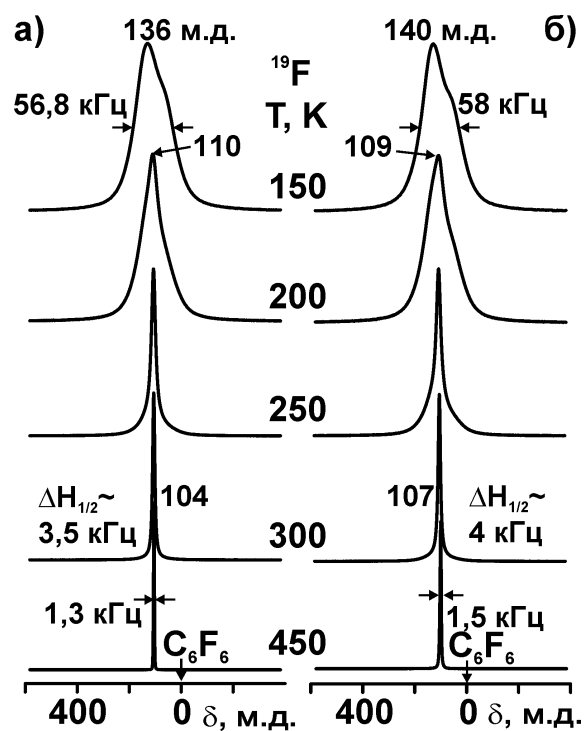


Рисунок 13 – Трансформация спектров ЯМР твердых растворов IX (а) и X (б) при вариациях температуры

между кубическими  $F_{(n)8}$  и кубооктаэдрическими  $F_{(i)12}$  кластерами. Разложение спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  при 170 К позволило оценить относительные площади различных пиков и установить процентное содержание фторид-ионов, соответствующих этим пикам. Для всех исследуемых образцов получено хорошее совпадение (таблица 1).

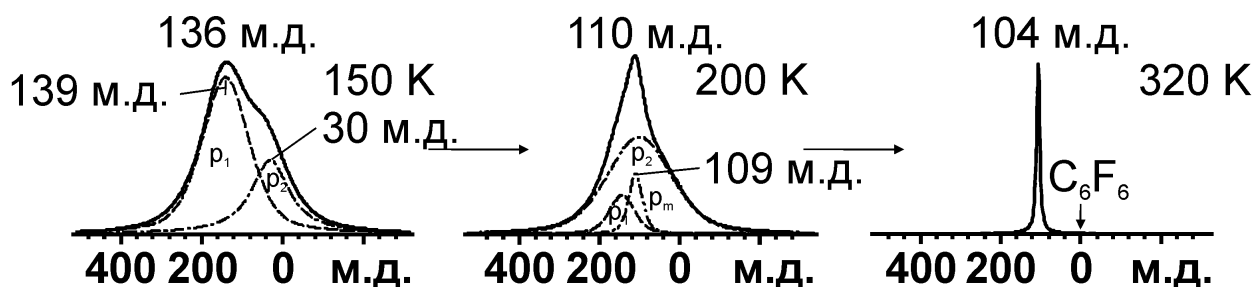


Рисунок 14 – Разложение спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  твердого раствора **IX** на компоненты

Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР **IX** и **X** свидетельствуют об отсутствии во фторидной системе ниже 180 К движений ионов с частотами выше  $10^4$  Гц ("жесткая решетка" в терминах ЯМР). В области температур 190–350 К наблюдается общее сужение спектра ЯМР, перераспределение интегральных ин-

Таблица 1 – Интенсивности пиков  $p_1$  и  $p_2$  при  $T = 170$  К и число  $n$  ионов фтора в нормальных ( $F_n$ ) и межузельных ( $F_i$ ) позициях как функция от  $x$  в твердых растворах  $\text{M}_{0.5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$

Обр-ц	$x$	% $p_1$ $\pm 2$	% $p_2$ $\pm 2$	$n(F_n) \pm$ 0.03	$n(F_i) \pm$ 0.03
<b>IX</b>	0.05	76	24	1.56	0.49
<b>X</b>	0.09	75	25	1.57	0.52
<b>XI</b>	0.05	71	29	1.48	0.59
<b>XII</b>	0.09	69.5	30.5	1.45	0.64

тенсивностей компонент  $p_1$  и  $p_2$  (данные компьютерного моделирования (КМ)) и изменение его формы (рисунок 13), связанное с появлением новой «узкой» компоненты  $p_m$  (рисунок 14). Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в отсутствие ФП в этой области температур (данные ДСК) связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ТР **IX** и **X** ( $E_a \approx 0.30$  эВ). Возникновение локальной подвижности может быть вызвано появлением обмена между атомами фтора разных фторидных подрешеток. По данным КМ новая линия  $p_m$  с ХС = 109–110 м.д., шириной  $\Delta H_{1/2} \sim 11\text{--}13$  кГц ( $T = 200$  К) расположена между компонентами  $p_1$  и  $p_2$  (рисунок 14). Интенсивность этой компоненты, принадле-

жащей мобильным ионам фтора, растет с увеличением температуры (рисунок 15), тогда как интегральные интенсивности широких компонент уменьшаются практически до нуля в области температур 200 → 310 К.

При этом число мобильных ионов при одинаковой температуре больше во фторидной подрешетке твердого раствора с меньшим содержанием KF (рисунок 15). Учитывая, что параметры ячеек ТР **IX** и **X** практически одинаковы ( $a = 5.9160$  и  $5.9112$  Å соответственно), можно предположить, что количество мобильных ионов фтора при конкретной температуре в данном случае определяется числом ионов свинца, обладающих высокой поляризуемостью, что, как известно, способствует более легкому переходу к диффузии ионов фтора в ТР. В области температур 300–350 К спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР **IX** и **X** моделируются практически симметричными линиями лоренцевой формы (95–80% от спектра) с шириной менее 3 кГц и  $S_2 \sim 0.55$  и  $0.25$  Гс<sup>2</sup> соответственно при 350 К, что свидетельствует о доминирующей роли диффузии ионов фтора в этих твердых растворах.

**Rb<sub>0.5-x</sub>Pb<sub>x</sub>Bi<sub>0.5</sub>F<sub>2+x</sub>**. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  ТР **Rb<sub>0.45</sub>Pb<sub>0.05</sub>Bi<sub>0.5</sub>F<sub>2.05</sub>** (**XI**) и **Rb<sub>0.41</sub>Pb<sub>0.09</sub>Bi<sub>0.5</sub>F<sub>2.09</sub>** (**XII**) в области 150 – 370 К аналогична рассмотренной выше для ТР **IX** и **X**, однако температуры начала изменений характера ионных движений отличаются. Интегральная интенсивность «узких» компонент в спектрах ТР **XI**, **XII** при одинаковой температуре, в области 200–300 К, выше для ТР с большим содержанием ионов рубидия, тогда как для образцов **IX**, **X** – чем меньше ионов калия в решетке, тем больше площадь узкой компоненты. Замещение калия рубидием приводит к заметному увеличению параметра решетки ТР ( $a = 6.0527$  и  $6.0393$  Å,  $x = 0.05$  и  $0.09$ ). Можно заключить, что в данном случае число подвижных ионов в большей степени определяется объемом элементарной

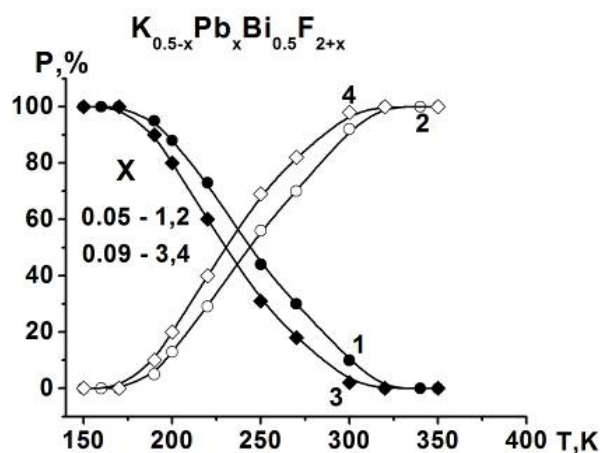


Рисунок 15 – Температурные зависимости концентрации мобильных (2, 4) и «неподвижных» (1, 3) ионов фтора в твердых растворах  $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$

ячейки по сравнению с концентрацией высокополяризуемых катионов. Наблюдаемые выше 350 К параметры спектров ЯМР ТР IX–XII свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке ( $\Delta H_{1/2} \leq 1.5$  кГц при 450 К,  $S_2(F) \leq 0.04$  Гс<sup>2</sup>). Температурный гистерезис формы спектров ЯМР практически отсутствует.

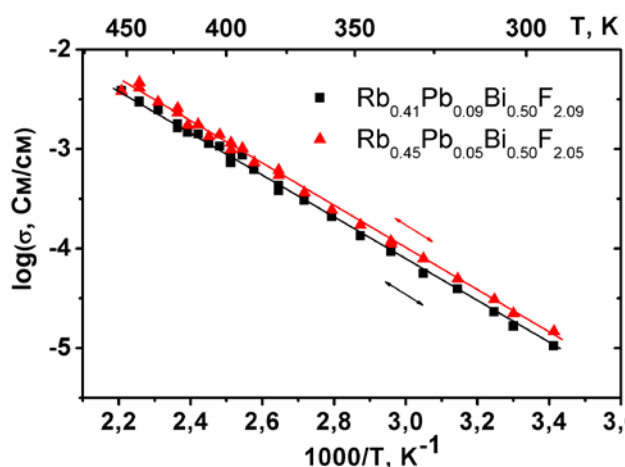


Рисунок 16 – Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов  $Rb_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$ .

Экспериментальные значения проводимости хорошо описываются аррениусовской зависимостью типа  $\sigma = (A/T) \exp(-E_a/kT)$ . Значения проводимости образцов для температуры 453 К представлены в таблице 2 и на рисунке 16.

Из температурной зависимости второго момента спектров ЯМР <sup>19</sup>F можно рассчитать частоту прыжков иона  $\nu_c$  при данной температуре, что позволяет, принимая во внимание структурные данные, оценить коэффициент диффузии и ионную электропроводность  $\sigma_{NMR}$ . Полученные значения

представлены в таблице 2. Расчетные и экспериментальные значения электропроводности достаточно хорошо совпадают. Для образцов содержащих 5%  $PbF_2$  ионная проводимость немного выше, чем для образцов с 9%-ным содержанием, несмотря на то, что частота локальных ионных движений для последних более высока.

Таблица. 2 – Корреляционная частота прыжков ионов фтора  $\nu_c$ , коэффициент диффузии  $D_{NMR}$ , оценка ионной электропроводности  $\sigma_{NMR}$ , ионная электропроводность  $\sigma$  при 453 К.

Параметр	Номер образца			
	IX	X	XI	XII
$\nu_c$ , Гц	$5.17 \times 10^7$	$4.15 \times 10^7$	$3.66 \times 10^7$	$4.84 \times 10^7$
$D_{NMR}$ , см <sup>2</sup> /с	$7.5 \times 10^{-9}$	$6.0 \times 10^{-9}$	$5.6 \times 10^{-9}$	$7.4 \times 10^{-9}$
$\sigma_{NMR}$ , См/см	$1.2 \times 10^{-3}$	$9.6 \times 10^{-4}$	$8.3 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$
$\sigma$ , См/см	$4.25 \times 10^{-3}$	$3.84 \times 10^{-3}$	$4.87 \times 10^{-3}$	$3.85 \times 10^{-3}$

## ВЫВОДЫ

1. Методами ЯМР, ДСК, РФА, РСА и импеданса исследован большой ряд неорганических систем, содержащих фториды сурьмы(III) и висмута(III), с целью поиска среди них объектов с высокой ионной подвижностью и проводимостью, а также установления факторов, определяющих характер ионных движений и величину ионной проводимости. Получены и систематизированы данные о новых соединениях и твердых растворах с высокой ионной (суперионной) проводимостью. Рассмотрено влияние катионов с высокой поляризуемостью на характер ионных движений в исследованных объектах и электрофизические свойства изученных соединений (твердых растворов).

2. Получены и систематизированы данные о характере ионной подвижности, фазовых переходах и ионной проводимости в большом ряде комплексных фторидов трехвалентной сурьмы с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой. Определены виды ионных движений в индивидуальных соединениях и кристаллических фазах переменного состава в интервале температур 150-500 К. Установлено, что фазовые переходы во фтороантимонатах(III), как правило, являются фазовыми переходами в суперионное состояние, а высокая ионная (суперионная) проводимость в  $\beta$ -модификациях ( $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$  См/см при 400-480 К) обусловлена трансляционной диффузией ионов фтора (аммония). Впервые определены структуры двух фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой  $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$  и  $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ , а также представителей рядов  $\text{MSbF}_4$  и  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  с катионами щелочных металлов:  $\text{LiSbF}_4$  и  $\text{LiSb}_2\text{F}_7$ .

3. Установлено, что доминирующим видом ионной подвижности в высокотемпературных  $\beta$ -фазах  $\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{SbF}_4$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) является диффузия ионов фтора и аммония. Показано, что при фазовых переходах в  $\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{SbF}_4$  образуются  $\beta$ -модификации с проводимостью  $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$  См/см при 450-500 К. Данные ЯМР свидетельствуют о стабилизации суперионной фазы  $\beta\text{-K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$  при охлаждении (490 $\rightarrow$ 300 К), вследствие чего наблюдается существенный рост ионной проводимости в образце при комнатной температуре. Для  $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$  стабилизация  $\beta$ -фазы происходит после нескольких циклов нагрев – охлаждение.

4. Исследованы ионная подвижность, фазовые переходы и электрофизические свойства в гептафтородиантимонатах(III)  $Cs_{(1-x)}M_xSb_2F_7$  ( $M = K, Rb, NH_4$ ) и  $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ . Динамика ионов фтора в  $Cs_{(1-x)}M_xSb_2F_7$  определяется температурой и числом вводимых в цезиевую подсистему катионов калия или аммония. Установлено, что в результате фазовых переходов в комплексных фтороантимонатах(III) цезия–калия, цезия–аммония и калия–рубидия образуются  $\beta$ -модификации, в которых доминирующей формой ионных движений становится диффузия ионов фтора (аммония). Высокотемпературные фазы  $Cs_{(1-x)}K_xSb_2F_7$ ,  $Cs_{1-x}(NH_4)_xSb_2F_7$  и  $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$  являются суперионными, их проводимость достигает значений  $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  См/см при температурах 463-483 К.

5. Впервые изучен характер ионной подвижности в новых твердых растворах в системе  $BiF_3-KF-ZrF_4$  в зависимости от температуры и содержания  $ZrF_4$ . Установлено, что интервал температур, в котором реализуется тот или иной вид ионных движений, зависит от концентрации  $ZrF_4$  в составе образца. Этот же фактор и концентрация фторида калия определяют величину ионной проводимости образца. Значения ионной проводимости для твердых растворов в системе  $BiF_3-KF-ZrF_4$  ( $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$  См/см выше 470 К) свидетельствуют об их принадлежности к семейству суперионных проводников.

6. Впервые исследованы новые твердые растворы в системах  $KF-MeF_2-BiF_3$  ( $Me = Ba, Cd$ ) и  $MF-PbF_2-BiF_3$  ( $M = K, Rb$ ) с высокой ионной (суперионной) проводимостью, величина которой определяется природой и концентрацией фторидов в составе образца. Установлены факторы, определяющие число мобильных ионов фтора при данной температуре, и интервал температур, в котором диффузия ионов становится доминирующим процессом во фторидной подрешетке образца. Высокая ионная проводимость образцов  $K_{(0.5-x)}Me_xBi_{0.5}F_{2+x}$  и  $M_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$ ,  $x = 0.05, 0.09$  ( $\approx 10^{-2} - 10^{-3}$  См/см выше 450 К) позволяет отнести эти твердые растворы к классу суперионных проводников и указывает на возможность их использования в качестве основы для получения функциональных материалов.



**Основные результаты работы изложены в следующих ведущих рецензируемых научных журналах:**

1. В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, М.М. Полянцев, Л.А. Земнухова. Ионная подвижность и фазовые переходы в гептафтородиантимонатах  $MSb_2F_7$  и  $Cs_{(1-x)}M'_xSb_2F_7$  ( $M' = K, NH_4$ ) по данным ЯМР и ДСК // Журн. структур. химии. 2013. Т. 54. Приложение. S139 – S146.
2. В.Я. Кавун, М.М. Полянцев, Л.А. Земнухова, О.В. Бровкина, В.И. Сергиенко. Ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях  $K_{0.65}Rb_{0.35}SbF_4$  и  $(NH_4)_{0.4}Rb_{0.6}SbF_4$  по данным ЯМР и ДСК // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 5. С. 962–965.
3. В.Я. Кавун, Е.Б. Меркулов, М.М. Полянцев, Р.М. Ярошенко, В.К. Гончарук. Фазовые переходы и ионная подвижность в твердых растворах в системе  $BiF_3-KF-ZrF_4$  // Журн. структур. химии. 2015. Т.56. № 4. С. 698–701.
4. В.Я. Кавун, М.М. Полянцев, Л.А. Земнухова. Ионная подвижность и фазовый переход в гептафтородиантимонате(III)  $Cs_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$  // Журн. структур. химии. 2015. Т.56. № 4. С. 806–808.
5. В.Я. Кавун, Н.Ф. Уваров, А.Б. Слободюк, М.М. Полянцев, А.С. Улихин, Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук. Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системе  $KBiF_4-ZrF_4$  // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 589–594.
6. V.Ya. Kavun, M.M. Polyantsev, L.A. Zemnukhova, A.B. Slobodyuk, V.I. Sergienko. Ion mobility and phase transitions in heptafluorodiantimonates(III)  $Cs_{(1-x)}(NH_4)_xSb_2F_7$  and  $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$  according to NMR and DSC data // J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 168. P. 198–203.
7. N.V. Makarenko, A.A. Udovenko, L.A. Zemnukhova, V.Ya. Kavun, M.M. Polyantsev. Synthesis, crystal structure and ion mobility in the complex fluorides of antimony (III) with the lithium cation // J. Fluor. Chem. 2014. Vol. 168. P. 184–188.
8. L.A. Zemnukhova, A.A. Udovenko, N.V. Makarenko, G.A. Fedorishcheva, M.M. Polyantsev, V.Ya. Kavun. Synthesis, crystal structure, and properties of pentadecafluorotetraantimonate(III)  $CsRb_2Sb_4F_{15}$  // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 178. P. 131–135.

9. V.Ya. Kavun, A.V. Gerasimenko, N.F. Uvarov, M.M. Polyantsev, L.A. Zemnukhova. Ion mobility, conductivity, structure, and phase transitions in  $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$  compounds with  $M = Rb, NH_4$  // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 241 (2016) 9 – 17.

10. V.Ya. Kavun, N.F. Uvarov, A.B. Slobodyuk, M.M. Polyantsev, E.B. Merkulov, A.S. Ulihin, V.K. Goncharuk. Ion mobility and conductivity in the  $M_{0.5-x}Pb_xBi_{0.5}F_{2+x}$  ( $M = K, Rb$ ) solid solutions with fluorite structure // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 249. P. 204–209.

11. V.Ya. Kavun, N.F. Uvarov, E.B. Merkulov, M.M. Polyantsev, A.S. Ulihin, V.K. Goncharuk, and V.I. Sergienko. Ion mobility and conductivity in fluorite-type solid solutions in  $KF-MF_2-BiF_3$  systems ( $M = Ba, Cd$ ) according to  $^{19}F$  NMR and conductivity data // Solid State Ionics 2015. Vol. 274. P. 4–7.

Автор выражает глубокую признательность всем коллегам, принимавшим участие в данной работе:

- синтез комплексных фтороантимонатов(III) осуществлялся в лаборатории химии редких металлов ИХ ДВО РАН (зав.лаб. д.х.н., проф. Л.А. Земнухова);
- синтез твердых растворов на основе  $BiF_3$  осуществлялся в лаборатории оптических материалов ИХ ДВО РАН (зав.лаб. д.х.н., проф. В.К. Гончарук);
- исследования проводимости выполнены в лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН (зав.лаб. д.х.н. Н.Ф. Уваров), а также часть измерений проведена к.х.н. А.Б. Подгорбунским в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности ИХ ДВО РАН;
- рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проведены сотрудниками лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН к.х.н. Т.А. Кайдаловой, к.х.н. А.А. Удовенко, к.х.н. А.В. Герасименко;
- калориметрические измерения проведены Н.Н. Савченко в лаборатории фторидных материалов ИХ ДВО РАН (зав.лаб. д.х.н. Л.Н. Игнатьева).

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Кавуну Валерию Яковлевичу, а также к.х.н. Слободюку Арсению Борисовичу за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов.