

ТЕЛИН ИЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ДИФТОРИДОВ СВИНЦА И ОЛОВА:
СИНТЕЗ, ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2022

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
(ИХ ДВО РАН, главный научный сотрудник
лаборатории 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
- кандидат физико-математических наук
Сорокин Николай Иванович
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия
ведущий научный сотрудник
- Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии твердого тела и
механохимии Сибирского отделения Российской
академии наук (ИХТТМ СО РАН)

Защита состоится _____ 2022 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 24.1.145.01 при Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук по адресу: 690022, г. Владивосток, проспект 100-летия
Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН и на сайте ИХ ДВО РАН <http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан ____ _____ 2022 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ ____ _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Бровкина О.В.

e-mail: brovkina@ich.dvo.ru

Введение

Актуальность темы. В число фундаментальных разделов современной химии входят синтез и исследование физико-химических свойств новых соединений с целью получения на их основе новых функциональных материалов. Одним из актуальных типов твердотельных материалов являются суперионные проводники, характеризующиеся высокой ионной подвижностью и проводимостью [1 – 3]. Высокая проводимость необходима для эффективной работы твердых электролитов для химических источников тока, различных электрохимических устройств, газовых сенсоров и др. [4].

Процесс диффузии в кристаллических и аморфных соединениях напрямую связан с тепловым движением атомов, молекул и молекулярных ионов в конденсированных средах. В отличие от жидких и полимерных систем, применение ТЭЛ позволяет кардинально повысить прочность устройства, расширить диапазон рабочих температур, обеспечить униполярный характер проводимости. Для получения новых материалов с высокой ионной проводимостью и оптимизации их транспортных характеристик требуется всесторонний анализ факторов, обуславливающих проявление этих свойств в твердом теле.

К числу перспективных систем, в которых реализуется диффузионная ионная подвижность и, как следствие, высокая проводимость, несомненно, принадлежат фторсодержащие системы, в которых основным переносчиком заряда выступают ионы фтора.

Ионные фториды образуют большой класс соединений, среди которых немало представителей с аномально высокой анионной проводимостью, и являются удобными модельными объектами для изучения механизмов диффузионной подвижности и ионного транспорта [2, 5]. Особенно актуальными выглядят исследования в области фторид-ионных ТЭЛ в свете высокой теоретической энергетической емкости фторидных химических источников тока, достигающей ~ 4800 Вт·ч/л ($\text{CuF}_2|\text{Sm}$) [6]. Для конструирования твердотельных химических источников тока используются твердые электролиты с проводимостью по ионам фтора, среди которых высокие значения

Список используемых сокращений: м.д. – миллионные доли; РФА – рентгенофазовый анализ; ТР – твердый раствор; ТЭЛ – твёрдый электролит; ХИТ – химический источник тока; ФП – фазовый переход; ХС – химический сдвиг сигнала ЯМР; ЯМР – ядерный магнитный резонанс; ΔH , $\Delta H_{1/2}$ - полуширина спектра ЯМР, кГц.

электропроводности характерны в частности для соединений и твердых растворов на основе дифторидов олова и свинца [7 - 9]. Поиск путей применения таких соединений ставит новые задачи – такие, например, как синтез и исследование строения нанокристаллических фторидов, электропроводность которых выше электропроводности монокристаллов на один–два порядка [10].

Научная ценность исследований характера ионных движений методом ЯМР определяется возможностью прямого разделения эффектов локальной и вращательной диффузии, не связанных с переносом заряда, и трансляционной диффузии ионов, ответственной за возникновение и величину ионной проводимости во фторидных системах, определения корреляционных частот движений каждого типа ионов.

Удельная проводимость любого материала независимо от природы носителя заряда описывается уравнением:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N n_i z_i u_i,$$

где σ – проводимость материала, n_i – число подвижных ионов; z_i – заряд иона; u_i – ионная подвижность. Небольшой ионный радиус, низкое координационное число и низкая валентность высокоподвижных фторидных ионов – все это обеспечивает высокую ионную проводимость во фторидных системах [1, 2, 4].

Традиционно в качестве объектов, в которых наблюдаются высокая фторидная подвижность и проводимость, рассматривают кристаллические ионные фториды, твердые растворы и фторсодержащие стекла. В связи с этим основной задачей многих исследователей является поиск и изучение свойств кристаллических и аморфных соединений, перспективных для получения материалов с необходимыми электрофизическими свойствами. Процесс создания таких материалов и оптимизации их транспортных характеристик требует знания и всестороннего анализа факторов, влияющих на механизм переноса зарядов в твердом теле. На ионную диффузию и проводимость влияют структура материала (соединения, твердого раствора, стекла), характер и степень разупорядочения решетки, размер и концентрация подвижных ионов, ионная поляризуемость, характер межионных взаимодействий и др. [1]. Набор перечисленных факторов требует всесторонних исследований высокопроводящих материалов.

Наше внимание было уделено анализу литературных и оригинальных данных по исследованию неорганических фторидов, содержащих катионы с высокой поляризуемостью, к которым относятся ионы свинца(II) и олова(II). Комплексное изучение систем с высокой проводимостью с привлечением

современных различных физико-химических методов позволит приблизиться к пониманию процессов формирования высокопроводящих фаз, создать новые материалы с перспективными практическими свойствами.

Как известно [4, 7] дифторид свинца и материалы на его основе принадлежат к классу ТЭЛ, характеризующихся высокой ионной проводимостью, которая обусловлена миграцией дефектов во фторидной подрешетке. Результаты исследований твердых растворов на основе PbF_2 , таких как $\text{M}_{1-x}\text{Pb}_x\text{F}_{1+x}$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb, Cs}$), $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, и др. свидетельствуют о наличии у них высокой ионной проводимости, что позволяет рассматривать их в качестве возможных компонентов материалов с необходимыми электрическими свойствами. Подавляющее число работ по исследованию ионной подвижности и проводимости выполнено для бинарных фторидных систем, хотя имеется и работы, касающихся тройных систем, содержащих ионы свинца. Поэтому вполне оправданной задачей является поиск новых тройных фторидных систем с участием дифторида свинца, в которых могут образовываться твердые растворы с высокой ионной проводимостью.

К числу соединений с высокой ионной проводимостью можно отнести и ряд фторидов олова(II) с одновалентными внешнесферными катионами [2, 3]. Среди соединений, содержащих дифторид олова, особое внимание привлекают MSnF_4 ($\text{M} = \text{Pb, Ba, Sr}$) [3] и MSn_2F_5 ($\text{M} = \text{K, Rb, Cs, NH}_4$) ввиду наличия у некоторых представителей этих семейств высокой ионной проводимости уже при комнатной температуре. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ образуют различные структурные типы в зависимости от значения x : наблюдается эволюция от полностью разупорядоченной структуры для фаз с высокой концентрацией свинца к тетрагональной структуре с упорядоченными катионными слоями $\dots\text{PbPbSnSnPbPb}\dots$ для $x = 0.5$. Литературные данные по исследованию ионной подвижности и проводимости в соединениях, содержащих SnF_2 , указывают на перспективность поиска в этом направлении новых оловофторидных систем с целью получения соединений и кристаллических фаз переменного состава с высокой проводимостью.

Таким образом, перспективным направлением в исследовании фторидных систем, на наш взгляд, является поиск новых комплексных соединений и твердых растворов свинца(II) и олова(II) с высокой проводимостью. Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что в Институте химии ДВО РАН в лаборатории оптических материалов проводятся систематические работы по

синтезу фторосодержащих соединений свинца(II) и олова(II). Несомненный интерес вызывают исследования влияния добавок различных фторидов на характер ионной подвижности и электрофизические свойства новых соединений (твердых растворов), содержащих дифториды свинца и олова.

Степень разработанности темы исследования. Как упоминалось выше значительная часть исследований соединений и твердых растворов на основе дифторида свинца выполнены для бинарных систем, которые могут выступать отправной точкой для выбора наиболее перспективных направлений при поиске ионных проводников среди тройных систем. Так среди фаз со структурой флюорита наибольшее внимание привлекли твердые растворы на основе дифторида свинца с участием фторидов кадмия, висмута(III) и редкоземельных элементов. В данной работе было решено рассмотреть возможность допирования дифторида свинца фторидами лития, натрия, калия, кальция, сурьмы(III) и других элементов с образованием твердых растворов со структурой флюорита.

В случае с дифторидом олова большое внимание было уделено его соединениям, отличающимся высокой ионной подвижностью. В частности, множество работ посвящено синтезу и исследованию ионной подвижности и проводимости соединений $M\text{SnF}_4$ ($M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$), исследованиям полиморфизма PbSnF_4 (подробнее в Главе 1, раздел 1.2.6 в диссертации). Однако исследованию влияния допирующих гетеро- и гомовалентных компонентов на свойства тетрафторидостанната(II) свинца(II) к моменту начала настоящей работы была посвящена единственная публикация. К тому же, при активном исследовании твердых растворов и соединений в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$, данных для построения фазовой диаграммы в области концентраций дифторида свинца 100 – 50 мол.% было недостаточно.

Цель работы:

– установление взаимосвязи между составом, строением, природой и концентрацией допирующих добавок и характером ионных движений, величиной ионной проводимости в твердых растворах на основе дифторидов олова и свинца с целью создания перспективных функциональных материалов;

Для выполнения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

– отработать методики синтеза и синтезировать композиты, кристаллические соединения и фазы переменного состава в двойных и тройных системах, содержащих дифториды свинца и олова;

–используя данные ЯМР, импедансной спектроскопии и других методов определить и исследовать факторы, влияющие на характер ионной подвижности и величину ионной проводимости в рассматриваемых соединениях, фазах переменного состава и композитах;

– с учетом полученных данных выявить составы с высокой ионной проводимостью, оценить возможности их практического использования в электрохимических устройствах.

Научная новизна работы:

– с применением различных методик были синтезированы 28 твердых растворов и кристаллических фаз (в том числе 19 новых) с высокой ионной подвижностью и проводимостью, перспективные в качестве ТЭЛ для электрохимических устройств;

– впервые изучены термодинамические равновесия и построена фазовая диаграмма для системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ в области 100 – 50 мол.% PbF_2 . Это позволило установить зависимость с между термической предысторией образцов и характером ионной подвижности в эвтектических композитах состава $90\text{SnF}_2\text{--}10\text{PbF}_2$ и твердом растворе $84\text{SnF}_2\text{--}16\text{PbF}_2$ при вариациях температуры. По предварительным данным проводимость монофазного образца достигает 5.2×10^{-3} См/см, а композита – 3.6×10^{-3} См/см при температуре около 400 К;

– впервые методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии исследованы влияние состава образца на характер ионной подвижности и электрофизические свойства в кристаллических фазах в системах $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$, $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и в твердых растворах в тройных системах $\text{MF--PbF}_2\text{--BiF}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, удельная проводимость которых достигала значений $\sim 10^{-4}$ – 10^{-2} См/см при 400 – 450 К;

– впервые методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии рассмотрено влияние механической обработки образца на характер ионной подвижности и проводимость твердого раствора $\text{Pb}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}\text{F}_{2,33}$;

Практическая значимость работы:

.– примененные в работе методики синтеза твердых растворов и кристаллических фаз с высокой ионной проводимостью могут быть использованы при синтезе аналогичных объектов в других фторидных системах;

– высокая фтор-ионная проводимость изученных в работе соединений и твердых растворов делает возможным их использование в качестве компонентов

для получения твердых электролитов, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах;

– выявленные закономерности, определяющие величину ионной проводимости и связь между данными ЯМР и характером ионных движений в рассмотренных соединениях и твердых растворах, могут применяться для поиска суперионных проводников в других системах и соединениях.

Теоретическая значимость работы состоит в получении новых данных, способствующих дальнейшему развитию научного направления физической химии, связанного с вопросами экспериментального исследования ионной подвижности и электрофизических свойств неорганических объектов разной природы, на основе которых могут быть синтезированы новые функциональные материалы; полученные данные ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании кристаллических и аморфных фторсодержащих фаз.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе были применены три различных методики синтеза исследуемых твердых растворов и соединений, выбранные по результатам анализа литературных данных. Исследования физических свойств фторидных фаз проводились с применением методов ДТА, порошковой рентгеновской дифракции для контроля фазового состава, ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии.

На защиту выносятся:

- фазовая диаграмма и фазовые равновесия в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$;
- полученные по результатам анализа термических трансформаций спектров ЯМР ^{19}F характеристики ионных движений в эвтектических композитах $90\text{SnF}_2\text{--}10\text{PbF}_2$ и твердого раствора $84\text{SnF}_2\text{--}16\text{PbF}_2$ и их зависимость от термической предыстории образцов;
- результаты анализа спектров ЯМР и электрофизических измерений, на основании которых установлены виды ионной подвижности и значения проводимости в новых ТР и фазах переменного состава в системах $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$ и в твердых растворах в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$;
- установленные зависимости величины ионной проводимости в твердых растворах в системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($\text{M} - \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) от природы и концентрации допирующей добавки;
- результаты анализа влияния механической обработки образца на величину проводимости твердого раствора в системе $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных и взаимодополняющих методов исследования: ЯМР и импедансной спектроскопии с учетом информации, полученной при использовании РФА, РСА и ДСК, и воспроизводимостью результатов исследования. Температурные границы существования исследуемых твердых растворов и кристаллических фаз контролировались методами ДСК и ЯМР.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: World congress on engineering and chemistry. Shanghai, China. 2012; 18th International Symposium Non- Oxide and New Optical Glasses, Saint-Malo, France, 2012; 17th European Symposium on Fluorine Chemistry, Paris, France, 2013; II Всероссийской конференции (с международным участием) Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов, Новосибирск, Россия, 2015, 12th Intern. Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12), Kaunas, Lithuania 2016, 15–е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, Россия, 2020, XII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия, 2021.

Публикации по материалам диссертации: Опубликовано 16 работ, в числе которых 5 статей в центральных рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в зарубежных журналах, 9 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 работ, синтезе исследуемых объектов, обработке и систематизации данных ЯМР в виде таблиц и графического материала. Автором были проанализированы литературные данные

по теме диссертации, обобщены полученные результаты и подготовлены материалы для статей и докладов на конференциях.

Структура и объём диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 256 наименования. Работа изложена на 152 страницах, включает 54 рисунков, 2 схемы, 11 таблиц.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств вещества, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено обоснование выбора темы диссертации, определены объекты исследования, показана научная актуальность и новизна, практическая значимость результатов работы. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях.

Первая глава представляет собой литературный обзор. Рассмотрены строение, ионная подвижность и проводимость соединений PbF_2 , SnF_2 , MSnF_3 , MSn_2F_5 (M – щелочные металлы, NH_4 , Tl(I)), MSnF_4 (M – Pb, Ba, Sr), твердых растворов на их основе в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}$ (M – щелочной катион), $\text{PbF}_2\text{--MF}_2$ (M – Mg, Ca, Ba, Sr, Cd), $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$, $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4$, $\text{MF}_2\text{--SnF}_2$. Уделено внимание особенностям спектров ЯМР ^{19}F этих соединений, исследованию ионных движений этим методом. Прослежено влияние стереохимически-активной неподеленной электронной пары на строение и ионную подвижность в соединениях, их ионную проводимость. Подробно рассмотрены известные способы синтеза соединений и твердых растворов с участием фторидов PbF_2 и SnF_2 - осаждение из раствора, твердофазная реакция, механохимический синтез. Проведен анализ влияния метода и условий синтеза образцов на морфологию и размерность кристаллов, на электрофизические свойства получаемых на основе синтезированных соединений функциональных материалов.

Показано, что для систем на основе PbF_2 характерным является наличие широких областей твердых растворов флюоритовой структуры с более высокой ионной проводимостью, чем проводимость исходных компонентов. Замещение части катионов в соединении на другой катион зачастую приводит к понижению энергии активации ионных движений. В ряде случаев имеется возможность стабилизации высокотемпературной высокопроводящей фазы, что приводит к существенному возрастанию проводимости при комнатной температуре.

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. В данном случае перспективным является исследование двойных и тройных систем с целью отдельной оптимизации стабильности переохлажденной фазы и характеристик ионного транспорта в ней. Таким образом, в целях получения новых фторопроводящих твердых электролитов вызывает интерес к исследованию ионной подвижности и проводимости в нестехиометрических соединениях, содержащих ионы Pb^{2+} и Sn^{2+} и имеющих в составе катионы различной природы.

Во второй главе описаны методики синтеза исследуемых соединений, твердых растворов и композитов. Приведены основные положения ЯМР твердого тела, соотношения, используемые при анализе строения и диффузионных свойств неорганических соединений. Описаны методики регистрации и обработки спектров ЯМР, данных импедансной спектроскопии и других методов, использованное оборудование и условия эксперимента. Рассмотрены использованные методики измерения электрофизических и термических свойств образцов, условия проведения рентгенофазового анализа.

Третья глава посвящена изучению ионной подвижности и проводимости в стехиометрических фазах и твердых растворах, содержащих дифторид олова. В первом разделе главы описано исследование фазовой диаграммы системы SnF_2 - PbF_2 , определены координаты областей твердых растворов и области эвтектики. Исследованы ионные движения в эвтектических композитах 10PbF_2 - 90SnF_2 , полученных различными способами в сравнении с SnF_2 , PbF_2 , PbSnF_4 и флюоритовой фазой 16PbF_2 - 84SnF_2 . Установлено, что форма спектров ЯМР ^{19}F перечисленных образцов (рисунок 1) и ход их температурных трансформаций являются сходными, отличаясь величинами анизотропии магнитного

экранирования ионов фтора и энергиями активации их локальных и трансляционных движений. Наиболее низкой энергией активации (0.32 эВ) характеризуется композит, полученный твердофазным синтезом.

Рассмотрены ионная подвижность и проводимость фаз в системах $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-MF}$ (M – Li, Na, K). Характер трансформации спектров ЯМР ^{19}F PbSnF_4 ,

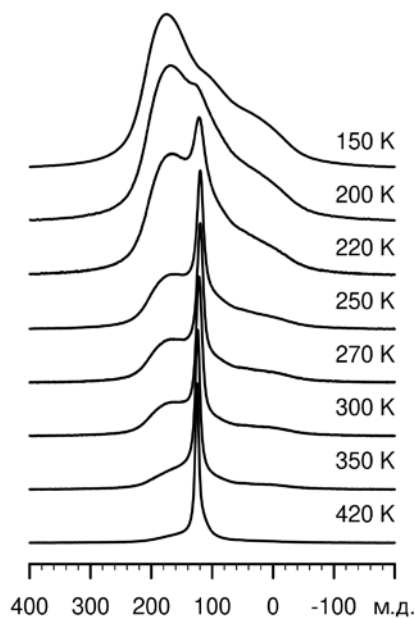


Рисунок 1 - Спектры ЯМР ^{19}F эвтектики, полученной механохимическим способом

допированного фторидами щелочных металлов, в интервале температур 150–420 К представляет собой переход от широкой асимметричной линии, соответствующей жесткой решетке к двухкомпонентному спектру, состоящему из широкой и узкой компонент и затем к узкой симметричной линии. Температуры перехода спектра от одной формы к другой определяются природой и концентрацией катиона добавки. Введение 5% LiF в PbSnF_4 приводит к снижению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке и к увеличению доли высокоподвижных анионов при 180 К. При 300 К спектры ЯМР ^{19}F образцов PbSnF_4 , содержащих 5, 10 и 15 мол. % LiF, представлены узкой симметричной лоренцевой линией с полушириной менее 2.6 кГц. При температуре 420 К спектр сужается до 2.3 кГц для образца, содержащего 5 мол.% LiF и < 2 кГц для образцов с 10 и 15 мол.% соответственно, что указывает на доминирующую роль диффузии ионов фтора. В системе $\text{PbSnF}_4\text{-NaF}$ наиболее низкая энергия активации перехода фторид-ионных группировок от жесткой решетки к локальным движениям характерна для образца $90\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{NaF}$, а в системе, содержащей KF – для образца $95\text{PbSnF}_4\text{-}5\text{KF}$.

Спектры ЯМР ^7Li твердых растворов $(100-x)\text{PbSnF}_4\text{-}x\text{LiF}$ в области 220–300 К представлены одиночной линией шириной ~23 кГц и соответствуют жесткой решетке. При температурах выше 300 К в спектре образца $90\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{LiF}$ появляется узкая компонента ($\Delta H \approx 3\text{кГц}$), соответствующая подвижным ионам лития. Интенсивность компоненты растет, достигая 4% при температуре 420 К (максимальной в эксперименте). Аналогичная компонента ($\Delta H \approx 4\text{кГц}$) в спектре

образца $85\text{PbSnF}_4-15\text{LiF}$ появляется выше 360 К, однако при 420 К её интенсивность составляет не более 2% от общей площади спектра.

Наиболее высокой электропроводностью из образцов $(100-x)\text{PbSnF}_4-x\text{MiF}$ обладают образцы $90\text{PbSnF}_4-10\text{LiF}$ и $95\text{PbSnF}_4-5\text{LiF}$ (рисунок 2). Можно

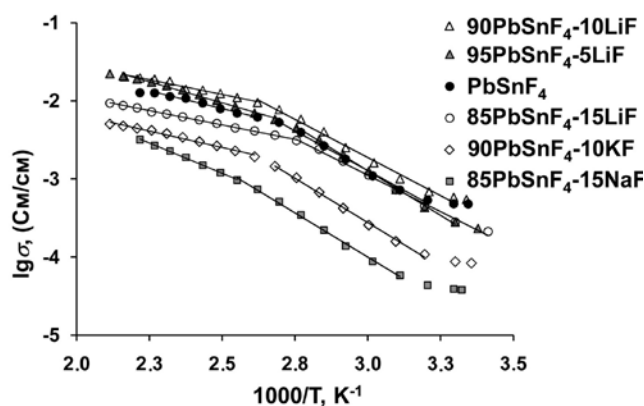


Рисунок 2 – Температурные зависимости ионной проводимости образцов состава $(100-x)\text{PbSnF}_4-x\text{MiF}$

предположить, что более высокая электропроводность этих образцов по сравнению с чистым PbSnF_4 обусловлена наличием в составе твердого раствора ионов лития, вносящих дополнительный вклад в перенос заряда. Снижение проводимости в образце $85\text{PbSnF}_4-15\text{LiF}$ может быть объяснено концентрационно-диффузионными ограничениями подвижности

носителей заряда, а в составах, содержащих Na и K - большим ионным радиусом этих ионов. Величина проводимости исследованных образцов (выше 10^{-2} См/см при 450 К) позволяет рассматривать их как перспективные ТЭЛ.

Исследована ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном CaF_2 . Спектры ЯМР ^{19}F исследованных образцов указывают на образование твердых растворов $(100-x)\text{PbSnF}_4-x\text{CaF}_2$ ($x = 2.5, 5, 7.5, 10$). Трансформация спектров ЯМР ^{19}F в переходной области (150–310 К) аналогична наблюдавшейся

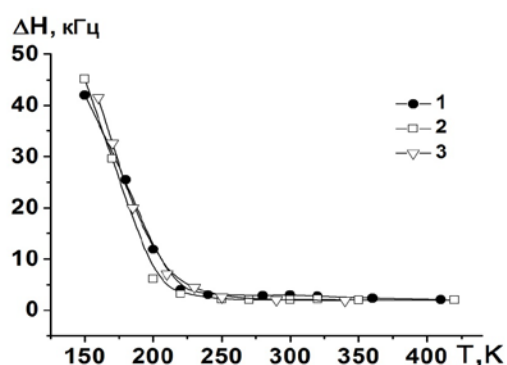


Рисунок 3 – Зависимость $\Delta H_{1/2}$ спектров ЯМР ^{19}F от температуры для $\alpha\text{-PbSnF}_4$ (1); $95\text{PbSnF}_4-5\text{CaF}_2$ (2); $90\text{PbSnF}_4-10\text{CaF}_2$ (3)

для добавок щелочных ионов. Отсутствие плато на температурной зависимости ширины спектра ЯМР в области 150 – 200 К (рисунок 3) означает, что состояние жесткой решетки реализуется ниже 130–140 К.

На долю узкой компоненты в спектрах ЯМР ^{19}F кристаллических фаз, содержащих CaF_2 , приходится от 40 до 45% от общей площади спектра ЯМР, тогда как для $\alpha\text{-PbSnF}_4$ - не более 35% при её большей ширине. Таким образом, локальные

движения в допированных образцах являются более интенсивными, при этом

переход всех ионов к состоянию трансляционной диффузии заканчивается при более высоких температурах. Наиболее высокой электропроводностью ($1.2 \cdot 10^{-2}$ См/см при 453 К) обладает состав $\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{CaF}_2$.

Рассмотрено влияние допирования высокополяризуемым ионом Sb^{3+} фторидов PbF_2 и PbSnF_4 на ионно-транспортные и электрофизические свойства образующихся твердых растворов. Установлено, что энергия активации локальных движений ионов фтора по данным ЯМР ^{19}F твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ существенно снижена по сравнению с $\beta\text{-PbF}_2$. Спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ при температурах 150–170 К представлены асимметричной линией шириной ≈ 39 кГц. В области температур 190–250 К наблюдается появление узкой компоненты, связанной с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ($E_a \approx 0.30$ эВ), сужение и преобразование спектра ЯМР к лоренцевой форме. Ширина спектра при 300 К составляет 1.9 кГц, что свидетельствует о развитии трансляционной диффузии ионов фтора.

Форма спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-(}50\text{-}x\text{)SnF}_2\text{-}x\text{SbF}_3$ ($x = 5, 7.5, 10$) и ее трансформация при вариациях температуры изменения этих спектров аналогичны наблюдавшимся для состава $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$. Начальная температура трансформации формы спектра определяется соотношением компонентов SnF_2 и SbF_3 в составе образца.

Таблица 1 – Характеристики ионной подвижности твердых растворов, определенные методом ЯМР ^{19}F

Параметр	Твердый раствор*						
	1	2	3	4	5	6	7
B , кГц	1.34	1.17	2.27	2.12	2.44	1.27	1.43
ΔH_0 , кГц	41.3	46.8	45.6	46.8	47.0	45.9	45.6
ΔH , кГц	1.41	1.42	2.33	2.26	2.51	1.45	1.59
ν_c , МГц	8.1	3.1	11.5	5.3	10.6	4.0	4.3
$D_{\text{ЯМР}}$, см ² /с	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$
$\sigma_{\text{ЯМР}}$, См/см	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$

* $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ (1), $50\text{PbF}_2\text{-(}50\text{-}x\text{)SnF}_2\text{-}x\text{SbF}_3$ ($x = 5$ (2), 7.5 (3), 10 (4)), $45\text{PbF}_2\text{-}45\text{SnF}_2\text{-}10\text{SbF}_3$ (5), $47.5\text{PbF}_2\text{-}47.5\text{SnF}_2\text{-}5\text{SbF}_3$ (6), $46.25\text{PbF}_2\text{-}46.25\text{SnF}_2\text{-}7.5\text{SbF}_3$ (7).

Сужение спектров и появление обменной компоненты, связанное с возникновением локальной фторид-ионной подвижности наблюдается в диапазоне температур 150–200 К ($E_a < 0.22$ эВ). Выше 340 К спектры ЯМР ^{19}F свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке твердых растворов. Температуры перехода к локальным движениям во фторидной подрешетке образцов в этой системе зависят от содержания SbF_3 , однако, переход к трансляционной диффузии ионов фтора имеет место при температурах выше 340–350 К.

Температурные зависимости полуширины спектров ТР в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ в интервале температур 150–320 К были описаны с помощью модели Бломбергера-Парселла-Паунда, определены корреляционные частоты ионных движений ν_c . Коэффициент диффузии был оценен с использованием соотношения $D_{\text{ЯМР}} = fd^2/6\tau_c$, где d - расстояние прыжка одного иона фтора d , $\tau_c = 1/\nu_c$, и корреляционный фактор $f \approx 1$. Величина проводимости σ может быть оценена с помощью уравнения Нернста-Эйнштейна $\sigma/D = e^2N/(fkT)$, где e – заряд электрона; $f \approx 1$; k – постоянная Больцмана; N - полное число мобильных ионов в ячейке. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Величина ионной проводимости твердых растворов $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ (таблица 2) зависит от режима синтеза соединений. Максимальную проводимость имел исходный образец, полученный твердофазным спеканием PbF_2 и SbF_3 . Проводимость образцов, полученных механохимической обработкой исходного соединения в течение 5 и 15 часов снижена на 0.5 – 1 порядок соответственно. Наиболее вероятной причиной различия в проводимостях образцов является частичное разложение соединения вследствие локального разогрева при его помоле.

Таблица 2 – Параметры проводимости образцов $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$

Образец (№)	Температурный интервал, К	E_a , эВ	\lg (А, См·К/см)	σ , См /см (298 К)	σ , См /см (420 К)
1	290 – 420	0.43±0.02	6.39 ± 0.03	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$
2	290 – 420	0.48±0.02	6.76 ± 0.04	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
3	290 – 420	0.51±0.02	7.00 ± 0.04	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$

* 1 – исходный образец, 2, 3 – образцы после механохимической обработки в течение 5 и 15 часов соответственно.

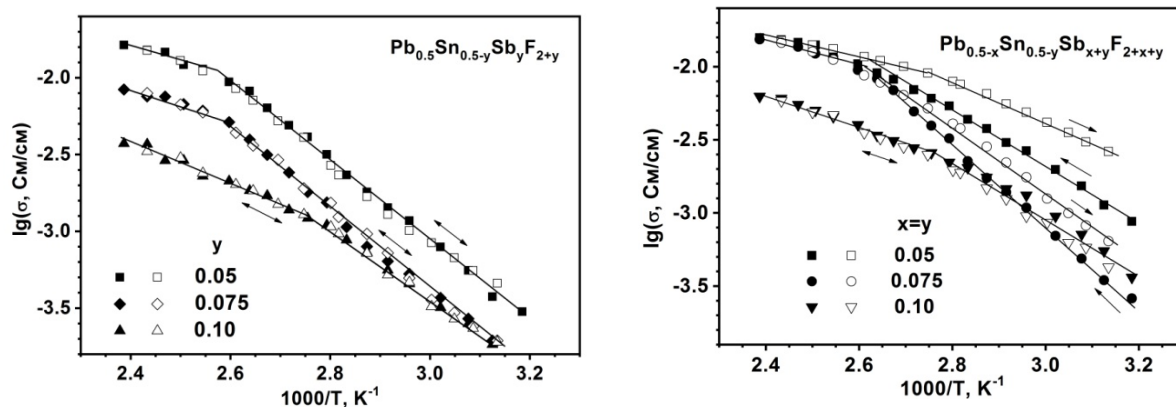


Рисунок 4 – Зависимости $\lg \sigma \sim 1/T$ для образцов $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5-y}\text{Sb}_y\text{F}_{2+y}$ (слева) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$ при $x=y$ (справа). Черные и светлые символы соответствуют значениям, полученным при нагревании и охлаждении образцов соответственно

Температурные зависимости проводимости образцов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$ представлены на рисунке 4. Для всех образцов, как и для PbSnF_4 , зависимости $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$ имеют изгибы в диапазоне температур 360–380 К, сопровождаемые уменьшением энергии активации от 0.42–0.60 эВ при низких температурах до 0.17–0.31 эВ в области высоких температур. Вследствие близких радиусов катионов Sb^{3+} и Sn^{2+} вероятно замещение одних другими и тогда исследуемые твердые растворы могут быть представлены общей формулой $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$.

Как можно заметить, в отличие от флюоритовых ТР в системе $\text{PbF}_2\text{--SbF}_2$, проводимость ТР на основе PbSnF_4 уменьшается при введении трифторида сурьмы. Вероятным объяснением этого является то, что дополнительные ионы фтора, введенные вместе с катионами Sb^{3+} , аккумулируются в слоях $\text{Pb}^{2+}\text{--Sn}^{2+}$ вблизи катионов сурьмы вследствие их более высокого заряда. Это приводит к перекрытию каналов проводимости и её снижению. Тем не менее, ионная проводимость исследованных твердых растворов достаточно высока и составляет $\approx 10^{-2}$ См/см при 450 К.

В главе 4 рассмотрены ионная подвижность и ионный транспорт в ТР на основе дифторида свинца. В качестве модельного был исследован твердый раствор $50\text{PbF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$. Локальные движения во фторидной подрешетке этого ТР появляются при температуре выше 220 К, а в интервале 300 – 320 К в диффузию вовлекается до 70% ионов фтора. Характер трансформации спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов в тройных системах $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) определяется природой щелочного катиона и температурой (рисунок 5).

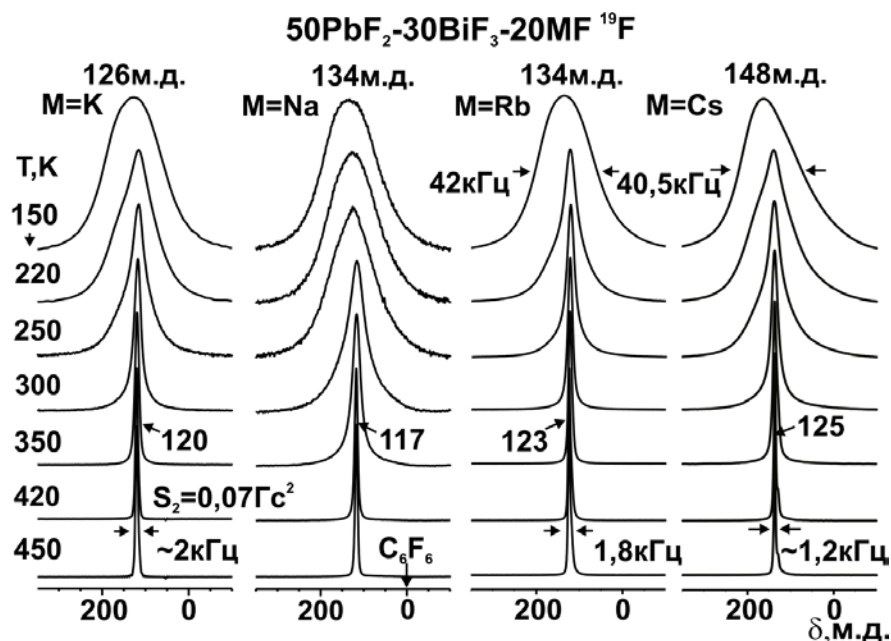


Рисунок 5 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$ при вариациях температуры

Введение фторида щелочного металла в систему $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ приводит к снижению энергии активации как локальных так и диффузионных движений фтора, о чем свидетельствует вид температурных зависимостей полуширины спектров ЯМР твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ (рисунок 6).

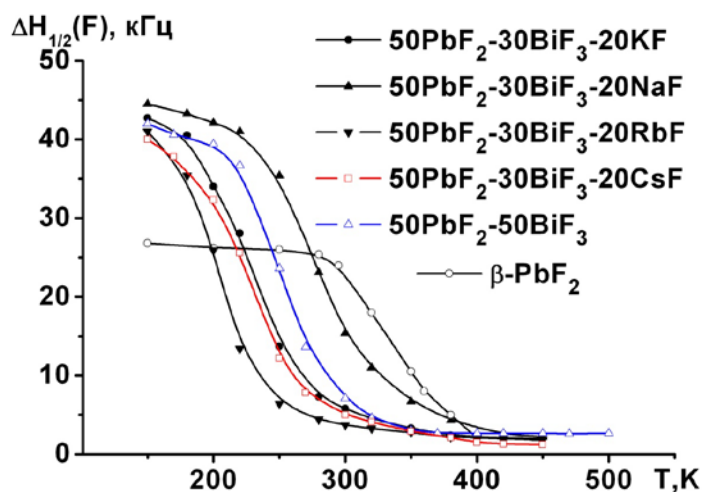


Рисунок 6 - Температурные зависимости ширины $\Delta H_{1/2}(\text{F})$ спектров ЯМР ^{19}F $\beta\text{-PbF}_2$ и твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{BiF}_3$ и $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$

Отсутствие плато на температурных зависимостях полуширины спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов с $\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$ в диапазоне 200–150 К (рисунок 6) свидетельствует о низкой энергии активации локальных движений фтора в них. Оценка энергии активации локальных движений в твердых растворах в ряду образцов с $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ дает значения в 0.40, 0.34, 0.29 и 0.32 эВ соответственно. Концентрация мобильных анионов зависит от состава и увеличивается с ростом температуры.

В переходной области спектр ЯМР состоит как минимум из трех линий – двух широких и узкой p_m , которая локализована между компонентами p_1 и p_2

(рисунок 7). Одновременное присутствие в спектрах ЯМР трех компонент с разными ХС свидетельствует о динамической неоднородности фторидной подрешетки, т.е. сужение спектра ЯМР начинается для разных ядер при разных температурах. Оценка энергии активации локальных движений ионов во фторидной подрешетке E_a для образца с добавкой RbF составляет ≈ 0.24 эВ. Трехкомпонентная форма спектра ЯМР ^{19}F сохраняется вплоть до ~ 290 К. Выше 300 К спектр трансформируется в одиночную лоренцевую линию, параметры которой свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке.

Трехкомпонентный характер спектров ТР допированных CsF сохраняется до 320–350 К. Энергия активации локальной подвижности ионов фтора в этих ТР равна 0.30-0.34 эВ в зависимости от состава. Выше 390 К спектры ЯМР ^{19}F

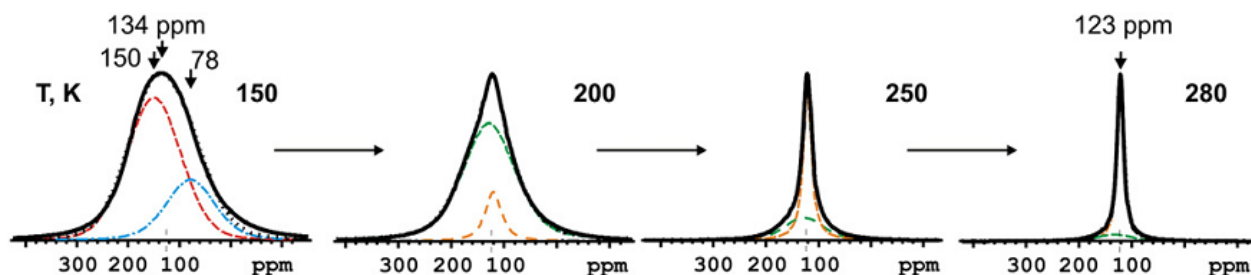


Рисунок 7 - Деконволюция на компоненты спектра ЯМР ^{19}F образца $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{RbF}$ при различных температурах

твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{CsF}$ и $50\text{PbF}_2\text{-}25\text{BiF}_3\text{-}25\text{CsF}$ трансформируются в одиночную лоренцевую линию с шириной ≈ 1.1 и 1.4 кГц соответственно при 450 К, свидетельствующей о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке рассматриваемых твердых растворов.

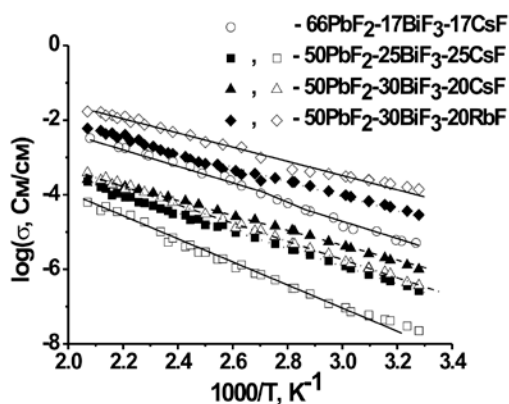


Рисунок 8 - Температурные зависимости проводимости изученных твердых растворов.

По данным ДСК при нагревании исследованных твердых растворов в них наблюдаются только размытые фазовые переходы, связанные с разупорядочением фторидной подрешетки.

Исследования электрофизических свойств образцов в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) показывают, что величина проводимости определяется природой и концентрацией фторидов

щелочных металлов (рисунок 8). Наиболее высокой электропроводностью обладает ТР, содержащий RbF. Проводимость ТР, содержащего фторид натрия несколько ниже проводимости ТР двухкомпонентной системы $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$, составляя $\approx 7 \times 10^{-5}$ См/см при 450 К, а ТР, содержащие KF, RbF, CsF имеют промежуточные значения проводимости. Полученные результаты можно объяснить тем, что размеры катиона Rb^+ (0.149 нм) являются оптимальными для формирования канала проводимости в твердом растворе, образованном катионами Bi^{3+} (0.120 нм) и Pb^{2+} (0.126 нм). Проводимость образцов в системе $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-CsF}$ в зависимости от состава превышает $10^{-4} \div 10^{-3}$ См/см при 500 К, а твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-30BiF}_3\text{-20KF}$ и $50\text{PbF}_2\text{-30BiF}_3\text{-20RbF}$ – превышает 10^{-2} См/см. Такие значения проводимости позволяют рассматривать ТР в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ (M= Na, K, Rb, Cs) в качестве перспективной основы при создании функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

Коротко резюмировать результаты проведенных исследований можно сравнительной таблицей ионной проводимости характерной для некоторых фторид-ионных ТЭЛ из литературных данных и полученных нами (таблица 3).

Таблица 3 – Параметры ионной проводимости некоторых соединений и твердых растворов во фторидных системах содержащих ионы Pb^{2+} и Sn^{2+}

Образец	T, К	σ , См/см	Ссылки из диссертации
$\beta\text{-PbF}_2$	500	2.6×10^{-4}	[252]
SnF_2	465	5.6×10^{-5}	[253]
SbF_3	440	1.3×10^{-7}	[254]
$\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{F}_2$	473	1.0×10^{-3}	[86]
$\text{Pb}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{F}_{2,1}$	473	7.6×10^{-3}	[86]
$\text{Pb}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{F}_{2,1}$	473	5.0×10^{-3}	[86]
RbSn_2F_5	450	8.0×10^{-3}	[3]
$\beta\text{-BaSnF}_4$	423	7.0×10^{-2}	[3]
RbBiF_4	373	5.0×10^{-3}	[255]
$2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$	420	4.5×10^{-2}	Настоящая работа
PbSnF_4	450	4.0×10^{-2}	Настоящая работа
$90\text{PbSnF}_4\text{-10LiF}$	450	6.5×10^{-2}	Настоящая работа
$90\text{PbSnF}_4\text{-10CaF}_2$	453	1.2×10^{-2}	Настоящая работа
$\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,45}\text{Sb}_{0,5}\text{F}_{2,05}$	400	1.3×10^{-2}	Настоящая работа
$\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,3}\text{F}_{2,1}$	483	1.9×10^{-2}	Настоящая работа

Как видно из таблицы, исследованные образцы демонстрируют весьма достойные электрофизические свойства на фоне исходных фторидов свинца и олова и ряда двойных систем с их участием, что расширяет класс суперионных ионных проводников, перспективных для конструирования различных электрохимических устройств.

Заключение

1. Рассмотрены подходы к получению материалов с высокой ионной подвижностью и проводимостью, перспективных в качестве ТЭЛ для электрохимических устройств. Методами ЯМР, ДСК, РФА и импеданса исследованы твердые растворы со структурой флюорита в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$, $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), фазы и композиты около точки эвтектики в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$, твердые растворы состава $\text{PbSnF}_{4-x}\text{MF}$, ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, x = 5\text{-}15\%$), $\text{PbSnF}_{4-x}\text{CaF}_2$ ($x = 2.5\text{-}10\%$). Установлена и уточнена роль состава и строения исследованных твердых растворов и композитов, природы и концентрации катионов допирующих фторидов на характер, механизмы развития динамических процессов и активационные параметры ионной подвижности и проводимости твердых электролитов. Большая часть исследованных объектов получена впервые, величина ионной электропроводности некоторых из них достигает $10^{-4} - 10^{-2}$ См/см.

2. При исследовании термодинамических равновесий в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$, содержащей от 100 до 50 мол.% дифторида свинца, установлено, что упорядочение структуры твердых растворов на основе дифторидов свинца и олова носит прерывистый характер с возможным существованием областей гомогенности на основе упорядоченных фаз. На основании данных ЯМР впервые определены виды ионной подвижности в эвтектических композитах в данной системе при вариациях температуры, изучено влияние термической обработки на фазовый состав и характер ионных движений.

3. Установлено влияние условий синтеза кристаллических фаз и твердых растворов различного состава на их ионную проводимость. Показано, что уменьшение величины ионной проводимости в твердых растворах, синтезированных твердофазным способом в системе $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$, при увеличении времени помола образца, может быть обусловлено как разложением образца, так и ростом поверхностного сопротивления из-за увеличения удельной поверхности образца.

4. Установлено, что введение в бинарную систему $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ фторидов калия, рубидия и цезия приводит к образованию твердых растворов с более низкой энергией активации перехода от «жесткой» решетки к локальным движениям и диффузии во фторидной подрешетке. Согласно данным ЯМР характер изменения фтор-ионной подвижности в диапазоне температур 150–450

К, включающий стадии жесткой решетки, локальных движений и диффузии ионов фтора, практически не зависит от природы допанта. Предположено, что более высокая ионная проводимость среди твердых растворов в изученных системах, характерная для образцов, содержащих фторид рубидия ($>10^{-2}$ См/см при 483 К), обусловлена оптимальным размером канала проводимости.

5. Установлены факторы, определяющие величину проводимости и характер ионной подвижности во впервые полученных кристаллических фазах PbSnF_4 , допированного фторидами щелочных металлов. Показано, что оптимальным допантом с точки зрения достижения высокой проводимости в образцах $\text{PbSnF}_{4-x}\text{MF}$ ($x = 5-10\%$) является фторид лития, при определенных концентрациях которого ионы лития участвуют в переносе заряда.

6. Показано, что в разупорядоченных флюоритовых фазах твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$, впервые синтезированных механохимическим способом, трансляционная диффузия ионов фтора обеспечивает высокую проводимость, зависящую от концентрации и природы ионов Sn^{2+} и Sb^{3+} в образце. Установлено, что уменьшение проводимости твердого раствора при внедрении ионов Sb^{3+} в структуру PbSnF_4 происходит за счет кулоновского захвата высокоподвижных анионов фтора, расположенных между катионными слоями Sn^{2+} и Pb^{2+} , участвующими в ионном транспорте. Высокая электропроводность твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ ($> 10^{-2}$ См/см, $T = 400 - 450$ К) указывает на их принадлежность к классу суперионных проводников.

7. Впервые установлено, что при допировании PbSnF_4 ионами кальция, последние, замещая близкие по размеру катионы Sn^{2+} , способствуют исключению ионов фтора, входящих в координацию Ca^{2+} , из диффузионного процесса. Одновременно с этим образуются вакансионные дефекты в окружении Sn^{2+} , что приводит при определенных концентрациях допанта к нелинейности концентрационной зависимости ионной проводимости. Высокая ионная проводимость кристаллических фаз в системе $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$ при комнатной температуре ($\sim 10^{-3}$ См/см) позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения материалов с высокой проводимостью.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. В.Я. Кавун, А.И. Рябов, И.А. Телин, А.Б. Подгорбунский, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков, В.К. Гончарук. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном фторидом щелочного металла, по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. струк. химии. 2012. Т. 53. № 2. С. 292 – 296.
2. В. Я. Кавун, Н.Ф. Уваров, И. А. Телин, Р. М. Ярошенко, А. С. Улихин, А. Б. Подгорбунский, В. К. Гончарук Ионная подвижность и проводимость в твердом растворе состава $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF}$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Неорган. материалы. 2013. Т.49. № 11. С. 1247 – 1251.
3. V. Ya. Kavun, N. F. Uvarov, V. K. Goncharuk, E. B. Merkulov, A. S. Ulikhin, I. A. Telin, V. I. Kharchenko Ion mobility and transport properties of fluorite-type solid solutions in the $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ systems ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) according to NMR and conductivity data // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 17 – 22.
4. В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, И. А. Телин, М. М. Полянцев, А. Б. Подгорбунский, О. В. Бровкина, В. К. Гончарук Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном CaF_2 , по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. струк. химии. 2016. Т. 57. № 2. С. 346 – 352.
5. П. П. Федоров, В. К. Гончарук, И. Г. Масленникова, И. А. Телин, Т. Ю. Глазунова Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 252 – 255.
6. В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, А. Б. Слободюк, А. С. Улихин, И. А. Телин, В. К. Гончарук Ионная подвижность и электрофизические свойства в твердых растворах в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 991 – 1000.
7. V.Ya. Kavun, I.A. Telin, M.M. Polyantsev, A.B. Slobodyuk, V.K. Goncharuk, V.I. Sergienko, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin Transport properties of solid solutions $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ prepared by solid state technique // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 186 – 191.

Тезисы конференций:

1. V.Ya. Kavun, A.B. Slobodyuk, I.A. Telin, R.M. Yaroshenko, I.F. Maslennikova, V.K. Goncharuk, V.I. Kharchenko Ion mobility in the fluorite solid solutions $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{K(Na)F}$ according to ^{19}F , ^{23}Na NMR data // Advances in materials physics and chemistry suppl. 2012 World congress on engineering and chemistry. P.71 – 73.
2. V.Ya. Kavun, V.I. Kharchenko, V.K. Goncharuk, I.A. Telin, N.F. Uvarov Ion Mobility and Transport Properties of Solid Solutions in the $\text{PbF}_2\text{-Na(Rb)F-BiF}_3$ Systems According to NMR and Conductivity Data // 17th European Symposium on Fluorine Chemistry. Book of abstracts. 2013. P. 124.
3. L.N. Alexeiko, V.Ya. Kavun, Kharchenko V.I., Maslennikova I.G., Yaroshenko R.M., Telin I.A., Goncharuk V.K. Physical-chemical research of glass formation and crystallization in the $\text{ZrF}_4\text{-SnF}_2\text{-NaPO}_3\text{-MF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3\text{-MF}_3$ (M = Ga, In, Bi) system // The 23rd International Congress on Glass. Prague, Czech Republic. 2013. Book of Abstracts. P. 64.
4. V.Ya. Kavun, I.A. Telin, Alexeiko L.N., Voit E.I., Yaroshenko R.M., Goncharuk V.K. Ion mobility and structure of glasses in the $\text{BiF}_3\text{-MF-ZrF}_4$ systems (M = Li, Na, K, Cs) // The 23rd International Congress on Glass. Prague, Czech Republic. 2013. Book of Abstracts. P. 256.
5. И.А. Телин, М.М. Полянцев, В.К. Гончарук, В.Я. Кавун Синтез и исследование свойств твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$, полученных механохимическим способом // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов. – Тезисы докладов II Всероссийской конференции (с международным участием). 2015. С. 74.
6. V.Ya. Kavun, N.F. Uvarov, I.A. Telin, M.M. Polyantsev, V.K. Goncharuk. Ionic Mobility and Conductivity of PbSnF_4 Doped with CaF_2 Studied by NMR and Impedance Spectroscopy // 12th Intern. Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12). 2016. Kaunas, Lithuania. Program and abstracts. P. 139.
7. V.Ya. Kavun, N.F. Uvarov, I.A. Telin, M.M. Polyantsev, A.S. Ulihin, V.K. Goncharuk Transport Properties of Solid Solutions $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ Prepared by Solid State Techniques // 12th Intern. Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12). Program and abstract. 2016. P. 140.
8. А.Б. Слободюк, И.А. Телин, М.М. Полянцев, В.Я. Кавун. Ионно-транспортные свойства композитов на основе дифторидов олова и свинца по

данным ЯМР ^{19}F // 15-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела». Труды совещания 2020. С. 106.

9. И.А. Телин, А.Б. Слободюк Синтез и исследование ионно-транспортных свойств композитов на основе дифторидов олова и свинца // Сборник материалов XII научной сессии-конкурса молодых ученых ИХ ДВО РАН. 2021. С. 47 – 50.

Список цитируемой литературы

1. А.К. Иванов–Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела: в 2т., том 1 // СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2000. 616 с.
2. А.К. Иванов–Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела: в 2т., том 2 //СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2010. 1000 с.
3. Н.И. Сорокин. Твердые электролиты на основе SnF_2 // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1128–1136.
4. Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5 – 16.
5. В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III) // Владивосток: Дальнаука. 2004. 298 с.
6. F. Gschwind, G. Rodriguez-Garcia, D.J.S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, N. Hörmann. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinational screening of new electrodes // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76 – 90.
7. И.И. Бучинская, П.П. Федоров. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404 – 434.
8. F. Fujisaki, K. Mori, M. Yonemura, Y. Ishikawa, T. Kamiyama, T. Otomo, E. Matsubara, T. Fukunaga. Mechanical synthesis and structural properties of the fast fluoride-ion conductor PbSnF_4 // J. Solid State Chem. 2017. V. 253. P. 287 – 293.
9. Yu.V. Pogorenko, R.M. Pshenychnyi, A.O. Omelchuk, V.V. Trachevskiy. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{SnF}_{4+x}$ (R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with β - PbSnF_4 structure // Solid State Ionics. 2019. V. 338. P. 80 – 86.

10. M. Uno, M. Onitsuka, Y. Ito, S. Yoshikado. Synthesis and evaluation of $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ by mechanical milling // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2493 – 2498.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.х.н. Кавуну Валерию Яковлевичу, а также к.х.н. Слободюку Арсению Борисовичу за наставничество, помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов, и доброму другу к.х.н. Михаилу Михайловичу Полянцеву за совместную работу при получении результатов спектроскопии ЯМР ^{19}F , представленных в настоящей работе.

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

- зав. лаб. оптических материалов, д.х.н. Гончаруку В.К. за доступ к материальной базе, использованной для синтеза образцов материалов, представленных в работе;
- к.х.н. Подгорбунскому А.Б., его научному руководителю чл.-корр. РАН, д.х.н. Синебрюхову С.Л., д.х.н. Уварову Н.Ф. (ИХТТМ СО РАН) и его коллегам за проведение исследований проводимости ТР и композитов;
- Савченко Н.Н. за проведение калориметрических исследований;
- к.х.н. Масленниковой И.Г. за получение кривых ДТА, использованных для построения фазовой диаграммы, а также д.х.н., проф. Федорову П.П. (ИОФ РАН) и его коллегам за плодотворную совместную работу при обработке результатов термических исследований;
- сотрудникам лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН (зав. лаб. к.х.н. Герасименко А.В.) за проведение рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа;
- д.х.н. Лапташ Н.М. и д.х.н., проф. Медкову М.А. за ряд ценных замечаний при знакомстве с черновиком диссертации.