

СИНТЕЗ, ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИФТОРИДОВ ОЛОВА И СВИНЦА ПО ДАННЫМ ЯМР ^{19}F И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. А. Б. Слободюк^{a, *}, И. А. Телин^a, М. М. Полянцев^a,
Н. Ф. Уваров^b, В. Я. Кавун^{a, **}

^aИнститут химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

^bИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ampy@ich.dvo.ru

**e-mail: kavun@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 06.10.2023 г.

После доработки 08.12.2023 г.

Принята к публикации 14.12.2023 г.

Методами ЯМР ^{19}F и импеданса изучены ионная подвижность и электропроводность в композитах и соединениях эвтектического и близких составов, полученных различными способами в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$. Рассмотрены этапы трансформации спектров ЯМР ^{19}F полученных образцов, их связь с видами ионных движений и возможные факторы, оказывающие влияние на величину ионной проводимости. Установлено, что в состав большинства композитов входит флюоритовая фаза, обладающая высокими значениями ионной подвижности и проводимости. В области, близкой к эвтектической, был впервые получен однофазный образец со структурой флюорита. Величина удельной проводимости полученной фазы (5×10^{-3} См/см при 390 К) позволяет рассматривать последнюю в качестве основы для получения функциональных материалов.

Ключевые слова: композиты, твердые растворы, ионная подвижность, ионная проводимость, спектры ЯМР ^{19}F , РФА, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0424857024060061, EDN: PUQMXN

SYNTHESIS, IONIC MOBILITY AND CONDUCTIVITY OF COMPOSITES OF TIN AND LEAD DIFLUORIDES BY ^{19}F NMR AND IMPEDANCE SPECTROSCOPY DATA

© 2024 A. B. Slobodyuk^{a, *}, I. A. Telin^a, M. M. Polyantsev^a,
N. F. Uvarov^b, and V. Ya. Kavun^{a, **}

^aInstitute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

^bInstitute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*e-mail: ampy@ich.dvo.ru

**e-mail: kavun@ich.dvo.ru

Ionic mobility and conductivity of eutectic composites and compounds of the close composition obtained in $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ system by different pathways were studied by means of ^{19}F NMR and impedance methods. The stages of transformation of the ^{19}F NMR spectra of the obtained samples, their connection with the types of ionic movements and possible factors influencing the value of ionic conductivity were considered. It has been established that the composition of most composites includes a fluorite phase, characterizing by high values of ionic mobility and conductivity. In a region close to the eutectic, a single-phase sample with a fluorite structure was obtained for the first time. The value of the specific conductivity of the resulting phase (5×10^{-3} S/cm at 390 K) allows us to consider the latter as the basis for obtaining functional materials.

Keywords: composites, solid solutions, ionic mobility, ionic conductivity, ^{19}F NMR spectra, XRD, impedance spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Твердые электролиты с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для создания химических источников тока, химических сенсоров и других твердотельных электрохимических устройств. К числу таких электролитов относятся многие из фтористых соединений свинца(II) и олова(II). Это объясняется высокой поляризуемостью указанных металлов, а также наличием у них стереохимически-активной неподеленной электронной пары.

Одним из путей увеличения ионной проводимости является формирование композитов мелкокристаллических фаз из расплава эвтектического состава с образованием сростков кристаллов нескольких фаз с сильно развитой межфазной поверхностью [1, 2]. Наличие большого количества структурных дефектов на границе раздела фаз приводит к улучшению ионной подвижности в этой области и повышению общей ионной проводимости материала [3]. Другим способом увеличения межфазной поверхности является механическая активация. Так, композиты составов $\text{SnF}_2\text{—PbF}_2$ и $2\text{SnF}_2\text{—NH}_4\text{F}$ полученные твердофазным способом обладают рекордно высокой проводимостью уже при комнатной температуре (1.3×10^{-3} и 1.9×10^{-4} См/см) [4]. В рамках исследования твердых растворов составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ механохимическим способом был синтезирован образец $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{F}_2$ (PbSnF_4) [5], обладающий проводимостью 3×10^{-2} См/см при комнатной температуре. Проводимость PbSnF_4 , синтезированного методом сплавления дифторидов, составляет 10^{-3} См/см [6]. При образовании композитов SnF_2 с фторидами щелочных металлов может происходить как улучшение, так и ухудшение ионной проводимости на один порядок величины в зависимости от природы и концентрации щелочного металла [7]. Изменение электропроводности связано как с эффектом границ зерен, так и с образованием твердых растворов на основе SnF_2 [8]. Исследования системы $\text{PbF}_2\text{—SnF}_2$ [9, 10] показали, что область существования флюоритовых твердых растворов на основе PbF_2 простирается до состава $70\text{PbF}_2\text{—}30\text{SnF}_2$, а смесь $90\text{SnF}_2\text{—}10\text{PbF}_2$ соответствует эвтектической точке. Применение механохимического синтеза позволяет получать твердые растворы в более широком диапазоне составов [5, 11]. Твердые растворы на основе PbF_2 обладают высокой электропроводностью [12, 13], которая монотонно возрастает с ростом концентрации SnF_2 , достигая величины 8×10^{-3} См/см при 100°C , что

уступает, впрочем, электропроводности PbSnF_4 . По данным [14], дифторид олова практически не образует твердых растворов, хотя, по данным [8], был получен твердый раствор SnF_2 с фторидом лития. В рамках настоящей работы методами ЯМР ^{19}F и импеданса были исследованы ионно-транспортные свойства эвтектических композитов в системе $\text{SnF}_2\text{—PbF}_2$, синтезированных различными способами, а также свойства впервые полученной флюоритовой фазы состава $16\text{PbF}_2\text{—}84\text{SnF}_2$ ($20\text{PbSnF}_4\text{—}80\text{SnF}_2$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные эвтектические композиты E1–E3 представляли собой термически обработанные смеси 90 мол.% SnF_2 с 10 мол.% PbF_2 , соответствующие эвтектической точке. Образец E1, полученный измельчением смеси исходных фторидов в агатовой ступке в атмосфере сухого инертного газа (N_2), был помещен в герметичный тefлоновый реактор, который затем нагревался до 225°C для полного расплавления фторида олова и выдерживался при заданной температуре 1 ч, затем выдерживался в течение часа при 180°C и в течение 3–4 ч охлаждался до комнатной температуры. Для синтеза образца E2 смесь исходных фторидов плавилась в стеклоуглеродном тигле в перчаточном боксе, заполненном сухим азотом, при температуре в печи около 700°C в течение 5 мин, после чего тигель вынимали из печи и давали самопроизвольно остыть до комнатной температуры. Синтез образца E3 отличался тем, что расплав после вынимания из печи подвергался закалке.

Образцы флюоритовой модификации получали с применением механохимического метода. Образец MC1, состав которого соответствует 16 мол.% PbF_2 и 84 мол.% SnF_2 , получали из тетрафторидостанната свинца и дифторида олова (соотношение реагентов 20 к 80 мол.%) в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premium Line при скорости вращения 800 об./мин в течение 5 ч. Для синтеза использовались размольные емкости и рабочие тела из диоксида циркония, соотношение массы шаров к массе реагентов составляло 7 к 1. Образец MC2 был получен тем же способом, но соотношение исходных дифторидов составляло 10 мол.% PbF_2 и 90 мол.% SnF_2 .

PbSnF_4 синтезировали, опираясь на опубликованные в литературе подходы, прямой реакцией $\alpha\text{-PbF}_2$ марки “ос.ч.” и водного раствора SnF_2 . Молярное отношение фторидов олова и свинца составляло 4 к 1. Однако при применении

методики, описанной в [15, 16], в продукте реакции присутствуют следы α -формы дифторида свинца. Применение методики синтеза, описанной в работе [17], в которой используется α - PbF_2 и раствор SnF_2 , дало тот же результат — на дифрактограмме присутствовали следы ромбического дифторида свинца. Однофазный образец был получен путем проведения синтеза в планетарной мельнице для ускорения диффузии через слой готового продукта. Реакция велась при скорости 100 об./мин в течение часа. Полученный продукт промывался на воронке Бюхнера деионизированной водой, подкисленной небольшим объемом плавиковой кислоты. Дифрактограмма полученного таким образом тетрафторидостанната свинца, использовавшегося в дальнейшем для синтеза образца МС1, соответствовала моноклинной фазе α - PbSnF_4 (рис. 1).

Фазовый состав исходных веществ и продуктов реакции контролировался методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

Спектры ЯМР ^{19}F записывали на мультядерном цифровом спектрометре Bruker AV-300 ($B_0 = 7.05$ Тл) в диапазоне температур 150–500 К. Образец помещался в кварцевую ампулу внешним диаметром 5 мм. Точность установки температуры составляла ± 2 К. Расчет вторых моментов M_2 (в кГц^2), измерение полуширины (в кГц), разложение на компоненты спектров ЯМР методом наименьших квадратов проводили с помощью самостоятельно разработанной программы. Величины интегральных интенсивностей компонент спектров ЯМР ^{19}F измеряли с ошибкой не более 3%. Величины химических сдвигов ХС, (в м. д.) измеряли относительно внешнего эталона CFCl_3 с ошибкой не более 1 м. д. Положение сигнала эталона измерялось в отдельном эксперименте. Энергию активации (E_a , в эВ) диффузионных движений определяли из температур начала диффузионного сужения спектра (T_c , К) с применением формулы Уо–Федина $E_a = 0.0016T_c$ [18].

Проводимость исследуемых образцов была изучена на таблетках, спрессованных под давлением 400 МПа вместе с впрессованными серебряными электродами. Измерения электропроводности проводились по двухэлектродной схеме в вакууме 5×10^{-2} мм рт. ст. в интервале 300–500 К на переменном токе с помощью прецизионного измерителя LCR-параметров НР-4284А в области частот 20 Гц – 1 МГц. Температура изменялась ступенчатым образом и контролировалась с помощью терморегулятора “Термодат 11Е”. Измерения

проводились в изотермическом режиме, перед каждым измерением образец выдерживался при заданной температуре в течение 15 мин. Объемное сопротивление образца определяли методом комплексного импеданса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы синтезированных образцов (Е1–Е3, МС1, МС2, рис. 1) содержали пики фаз α - SnF_2 , β - SnF_2 , β - PbF_2 , отличаясь только относительными интенсивностями рефлексов. В частности, рефлексы, отвечающие структуре флюорита, присутствовали в дифрактограммах всех перечисленных образцов за исключением Е1. Следует отметить, что часть пиков рентгенограм-

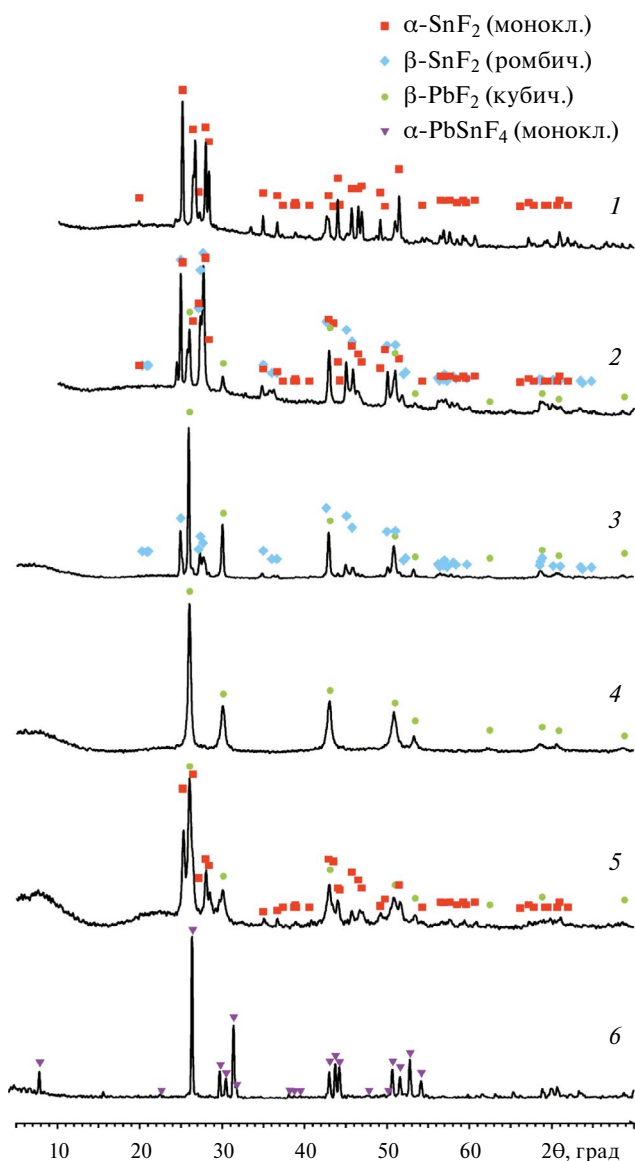


Рис. 1. Рентгенограммы исследованных образцов. 1–3: образцы Е1 – Е3, 4, 5 – образцы МС1 и МС2, 6 – α - PbSnF_4 .

мы α -PbSnF₄ практически совпадает с пиками β -PbF₂, однако рефлексы, характерные именно для α -PbSnF₄, на дифрактограммах отсутствовали. Для образца МС1 была получена дифрактограмма флюорита, практически не содержащая дополнительных рефлексов, а на рентгенограмме образца Е3 пики β -PbF₂ преобладали. Для образца МС2 наряду с флюоритовой фазой на дифрактограмме присутствовали рефлексы, характерные для моноклинной модификации SnF₂. Рентгенограммы обоих образцов отличаются уширением рефлексов, характерным для механосинтезированных соединений и твердых растворов.

Форма спектров ЯМР ¹⁹F фторидных соединений, содержащих двухвалентное олово, при низких температурах определяется анизотропией магнитного экранирования всех позиций ионов фтора и диполь-дипольными взаимодействиями ядер фтора. Первый из вкладов практически отсутствует для β -PbF₂, спектр которого, как и спектр CaF₂, описывается функцией Абрагама [19]. Спектры остальных из исследованных соединений и композитов могут быть описаны

сверткой гауссовой функции с функцией Бломбергена – Роуланда [20] (рис. 2) с параметрами $\delta_{11} = \delta_{22} = \delta_{\perp}$, $\delta_{33} = \delta_{\parallel}$. Для этого частного случая нормированная функция интенсивности линии ЯМР (без наложения свертки) имеет достаточно простой вид:

$$I(\delta) = \begin{cases} \frac{1}{2\sqrt{(\delta_{\perp} - \delta_{\parallel})(\delta_{\perp} - \delta)}}, & \text{если } \delta_{\parallel} \leq \delta \leq \delta_{\perp} \\ 0 & \text{в другом случае} \end{cases}$$

Из однофазных соединений наибольшая анизотропия $\Delta\delta = \delta_{\perp} - \delta_{\parallel}$ наблюдается в спектре SnF₂ (рис. 2, табл. 1). Для PbSnF₄ (рис. 3) наблюдается средняя величина анизотропии, равная 133 м. д. Спектры ЯМР композитов, содержащих по данным РФА фазы флюорита и SnF₂, имеют промежуточные значения $\Delta\delta$. Можно отметить, что варьирование величины анизотропии в исследованных соединениях обусловлено главным образом изменениями величины δ_{\parallel} , обычно определяющейся диамагнитным вкладом в экранирование и изменяющейся незначительно [21].

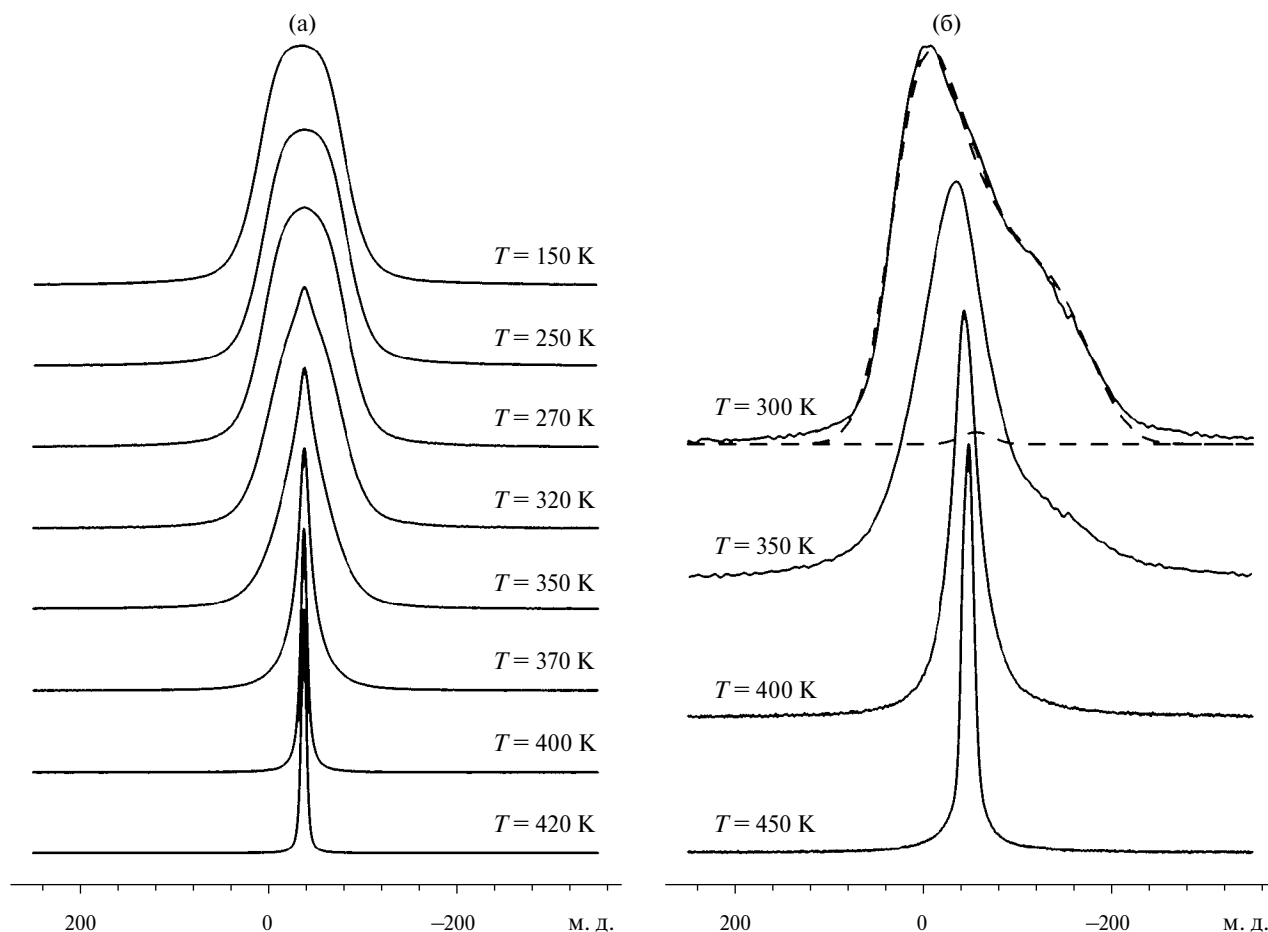


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹⁹F модельных образцов β -PbF₂ (а) и SnF₂ (б) при разных температурах. Разложение одного из спектров на компоненты, описываемые функциями Бломбергена–Роуланда и Гаусса (б, пунктир).

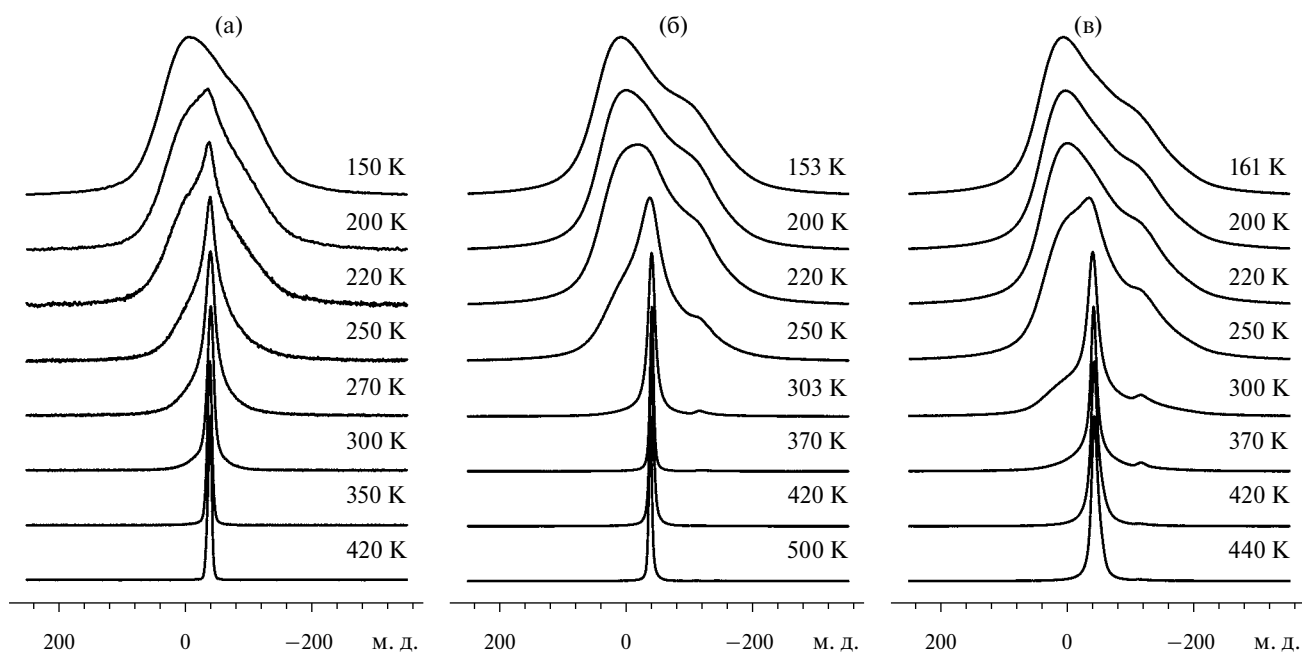


Рис. 3. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов PbSnF_4 (а) и флюоритовых фаз MC1 и MC2 (б, в) при вариациях температуры.

Таблица 1. Параметры спектров ЯМР ^{19}F исследованных соединений и композитов

Образец	δ_{\perp} , м. д.	δ_{\parallel} , м. д.	$\Delta\delta$, кГц	$M_{1\infty}$, м. д.	$\Delta\nu_{\infty}$, кГц
$\beta\text{-PbF}_2$		—		–38	1.8
$\beta\text{-SnF}_2$	16	–181	197	–48	4.4
$\beta\text{-PbSnF}_4$	7	–126	133	–39	1.7
E1	16	–150	166	–43	2.3
E2	25	–172	197	–39	1.8
E3	22	–166	188	–41	2.5
MC1	20	–144	164	–39	1.6
MC2	15	–148	163	–45	3.7

Примечание. δ_{\perp} , δ_{\parallel} – компоненты тензора магнитного экранирования в состоянии “жесткой решетки”; $\Delta\delta$ – анизотропия магнитного экранирования, $M_{1\infty}$ – положение центра тяжести спектра при диффузии, $\Delta\nu_{\infty}$ – полуширина спектра при диффузии.

Изменения спектров ЯМР ^{19}F $\beta\text{-PbF}_2$ и SnF_2 с температурой (рис. 2) связаны с их сужением и трансформацией к симметричной форме, что обусловлено усреднением диполь-дипольных взаимодействий и анизотропии магнитного экранирования (во втором случае) ядер фтора. Вид температурных изменений спектров свидетельствует о том, что ионы фтора в этих соединениях образуют динамически-однородную систему и характеризуются одной энергией активации. Начало спектральной трансформации для $\beta\text{-PbF}_2$ и SnF_2 имеет место при комнатной тем-

пературе, что соответствует энергии активации диффузии равной 0.48 эВ.

Для большей части образцов можно выделить в общем случае три этапа температурной трансформации спектра ЯМР ^{19}F (рис. 3, 4). На первом этапе, на фоне исходного асимметричного спектра в его центре тяжести регистрируется узкий симметричный сигнал, ширина которого постепенно уменьшается до 2.5–3 кГц. Температура появления узкого сигнала в спектре PbSnF_4 составляет 170 К, что соответствует энергии активации 0.27 эВ. Для образцов E1 и MC1 эти температуры равны 200 и 220 К (0.32 и 0.35 эВ). Двухкомпонентная форма спектров этой группы образцов в переходной области свидетельствует о динамической неоднородности фторидной подсистемы – присутствии нескольких неэквивалентных позиций фтора в структуре образца, либо наличии фаз, энергия активации движений ионов фтора в которых различная. Следует отметить, что различия в температурах начала спектральной трансформации, достаточно заметные на спектрах, практически не отражаются на ходе температурной зависимости второго момента в области низких температур (рис. 5).

Второй этап трансформации спектра ЯМР ^{19}F связан с преобразованием основной широкой асимметричной компоненты спектра в симметричный сигнал. Этот этап начинается при температурах 250–350 К и в зависимости от состава образца заканчивается к 300–370 К. Спектры

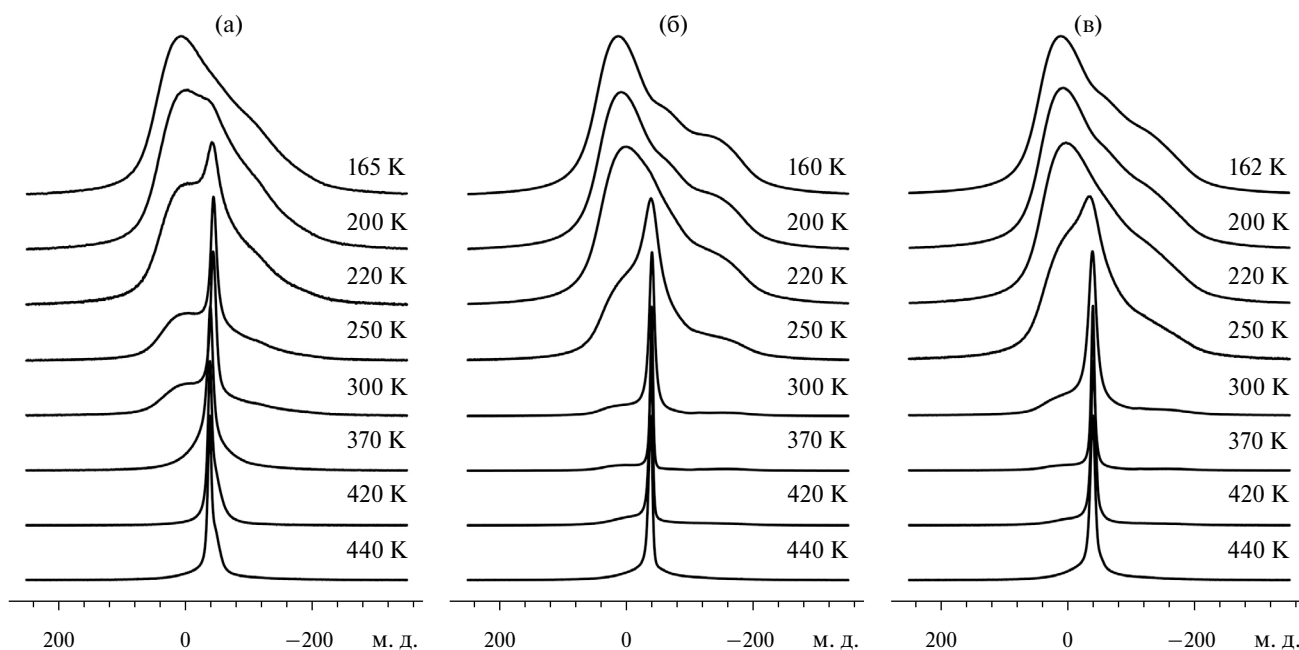


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F эвтектик E1–E3 (а–в) при разных температурах.

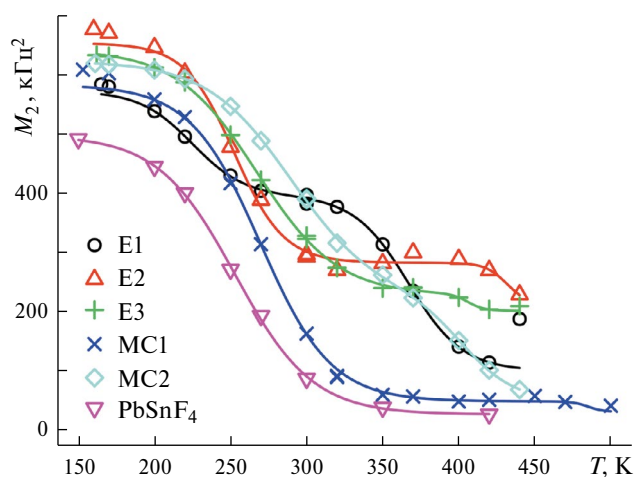


Рис. 5. Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F исследованных образцов.

ЯМР при этих температурах состоят из узкого (полуширина 1.8 кГц) сигнала лоренцевой формы с ХС $-39 \dots -41$ м. д. и широкого сигнала при $-48 \dots -50$ м. д., имеющего лоренцевую форму для образца E1 и асимметричную форму, аналогичную форме низкотемпературных спектров образцов E2 и E3. Доля неподвижных ионов при 420 К составляет 38, 32 и 16% от общего числа ионов фтора для образцов E1, E2 и E3 соответственно.

Третий этап трансформации спектра, на котором практически все ионы фтора образца переходят к движениям с корреляционными частотами выше 10^4 Гц, наблюдается между 420 и 440 К. Следует отметить, что наличие при 420 К

маломобильных ионов фтора нехарактерно ни для одной из определенных РФА-фаз.

Положение диффузионно-суженного сигнала в спектрах, записанных при соответствующих повышенных температурах $M_{1\infty}$ (табл. 1), может в некоторой степени свидетельствовать о фазовом составе композитов. В данном случае анализ осложняется тем, что, как можно видеть из табл. 1, PbF_2 , кубическая флюоритовая фаза MC1 и PbSnF_4 характеризуются близкими значениями $M_{1\infty}$ и только для SnF_2 эта величина существенно отличается. Можно также заметить, что для тех композитов, для которых характерны большие по модулю отрицательные значения $M_{1\infty}$ (E1, E3, MC2), как и для SnF_2 , имеют место и большие значения полуширины при высокой температуре и, следовательно, ионные движения в них являются менее интенсивными. Таким образом, по данным ЯМР, образцы E2 и MC1 являются наиболее перспективными с точки зрения получения материалов с высокой корреляционной частотой ионных движений, а по данным РФА, интерес представляют образцы с преобладанием флюоритовой фазы MC1 и E3.

Различия в диффузионном поведении исследованных образцов наглядно видны на графике температурных изменений второго момента линии ЯМР (рис. 5). Для образца E1 процесс перехода фтора к диффузии является двухступенчатым – в интервале 165–250 К наблюдается первый этап уменьшения второго момента спектра, связанный с появлением в его центре при температуре 200 К узкой компоненты. Второй этап сужения

спектра имеет место в интервале 320–420 К и заключается в усреднении тензора магнитного экранирования ядер фтора, соответствующего асимметричной компоненте спектра, до изотропного. Интервал температур перехода от жесткой решетки к диффузии части ионов фтора для образцов E1, E2 и MC1 типичен для обычно наблюдающегося для образцов со структурой флюорита [22] и составляет около 150 К, что свидетельствует о том, что указанный процесс может быть описан одной энергией активации.

Узкая компонента в центре спектров ЯМР образцов E2, E3 и MC2 появляется только при 250 К ($E_a = 0.40$ эВ). Приблизительно при этой же температуре начинается и трансформация асимметричной компоненты спектра, вследствие перехода соответствующей части ионов фтора к диффузии. Для этих образцов интервалы изменения ширины спектра увеличены до 200 и 250 К

соответственно, свидетельствуя о большей дисперсности системы и наличии областей с различными энергиями активации диффузионного движения. Наличие примесей в образцах E2 и E3 приводит к более высоким значениям второго момента спектров ЯМР ^{19}F при выходе на плато при 350–400 К.

Для исследования проводимости образцов использовали метод импедансной спектроскопии в области частот переменного поля 20 Гц – 1 МГц. Для этого при каждой температуре были получены годографы импеданса (графики Найквиста), которые теоретически описывали в рамках эквивалентных электрических схем. Типичный вид годографов импеданса, полученных при температуре 50°C, представлен на рис. 6. На всех годографах присутствуют две области – полуокружность в области высоких частот и практически прямая линия в области низких частот. Импеданс такого

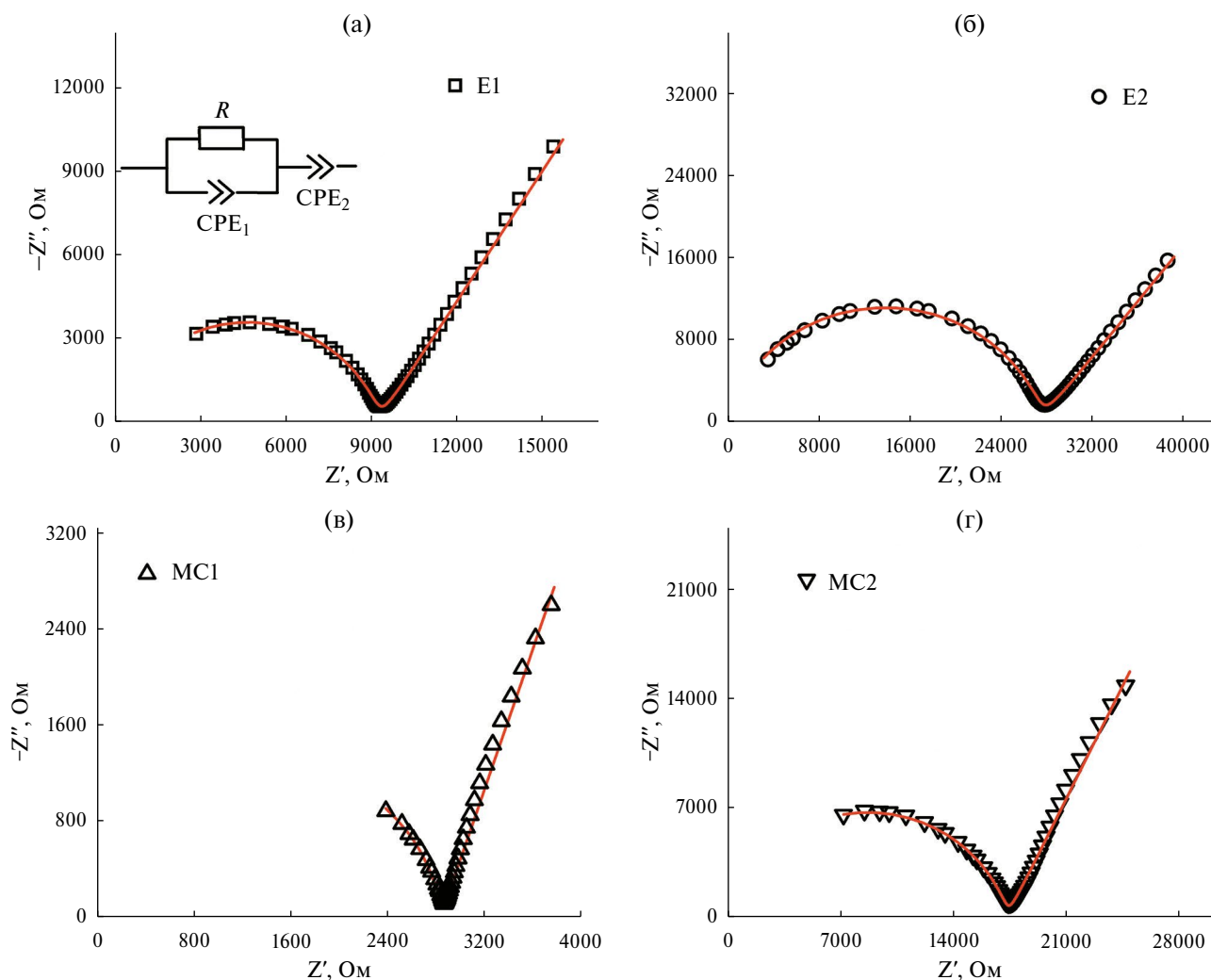


Рис. 6. Годографы импеданса образцов E1, E2, MC1 и MC2, полученные при 323 К, графики (а) – (г) соответственно. Точки – экспериментальные данные, линии – кривые, полученные для теоретических зависимостей, полученных для эквивалентной схемы, представленной на графике (а).

типа можно описать в рамках эквивалентной схемы, представленной на рис. 6а и включающей два последовательно соединенных импеданса: объемный импеданс и электродный импеданс. Объемный импеданс включает объемное сопротивление твердого электролита R и элемент постоянного угла (Constant Phase Element) CPE_1 , который соответствует неидеальной емкости образца и может быть представлен в виде $CPE_1 = Y_1 \omega^{n_1}$, где параметр $0 \leq n_1 \leq 1$ указывает на отклонение емкости от идеальной (при $n_1 = 1$). Электродный импеданс описывается элементом постоянного угла CPE_2 , значение которого определяется выражением $CPE_2 = Y_2 \omega^{n_2}$, где $0 \leq n_2 \leq 1$. При значении $n_2 = 0.5$ импеданс CPE_2 идентичен диффузионному импедансу Варбурга, характерному для систем с жидкими электролитами.

В табл. 2 приведены значения параметров эквивалентной схемы, полученные подгонкой для образцов E1, E2, MC1 и MC2, теоретические кривые представлены в сравнении с экспериментальными данными на рис. 6. Видно, что выбранная эквивалентная схема достаточно хорошо описывает импеданс образцов. Анализ годографов импеданса показал, что при всех температурах на них присутствует только одна полуокружность, что указывает на отсутствие существенного вклада импеданса межзеренных границ в общий импеданс образцов.

На рис. 7 представлены графики температурных зависимостей удельной электропроводности исследованных образцов. На всех зависимостях можно выделить по два участка, описываемых уравнениями Аррениуса $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, линейных в аррениусовых координатах и характеризующихся различными значениями энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя A . Наиболее выражена разница между низкотемпературным и высокотемпературным участками на графике электропроводности

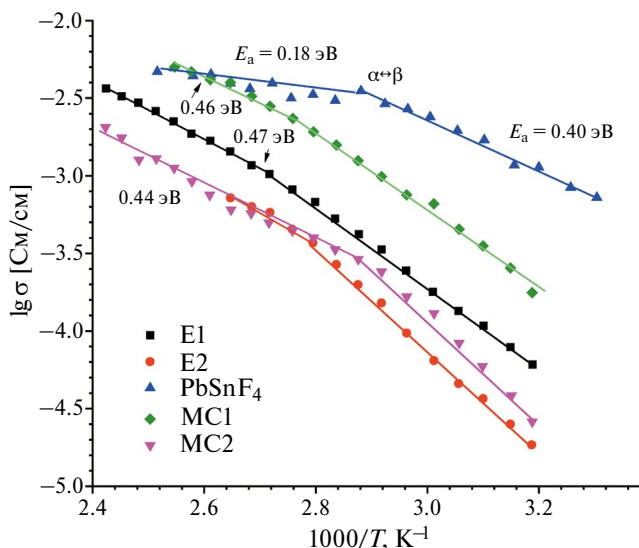


Рис. 7. Температурные зависимости удельной электропроводности исследованных образцов.

$PbSnF_4$, что связано с фазовым переходом из моноклинной α - в тетрагональную β -модификацию при 350 К. Изменение угла наклона температурной зависимости при фазовом переходе соответствует уменьшению энергии активации ионного переноса с 0.40 до 0.18 эВ (рис. 7).

Наиболее высокой электропроводностью из образцов, исследованных впервые, обладает образец флюоритовой структуры MC1. Излом на кривой электропроводности этого образца является наименее ярко выраженным. Проводимость этой фазы при температуре 390 К превышает проводимость $PbSnF_4$, составляя 5×10^{-3} См/см. Похожим образом, но несколько уступая проводимости образца MC1 (3.6×10^{-3} См/см при 410 К), ведет себя электропроводность эвтектического композита E1, полученного медленным охлаждением расплава эвтектического состава. Еще более низкие значения имеет удельная проводимость композитов E2 и MC2 (рис. 7). На температурных зависимостях электропроводности этих образцов при 360 и 350 К соответственно наблюдается

Таблица 2. Значения параметров эквивалентной схемы (рис. 6а), рассчитанные подгонкой теоретических кривых под экспериментальные данные, полученные для образцов E1, E2, MC1 и MC2 при температуре 323 К

Параметры			Образец			
			E1	E2	MC1	MC2
R		Ом	9.26×10^3	2.74×10^4	2.84×10^3	1.73×10^3
CPE_1	Y_1	$Cm \Gamma c^{-n_1}$	3.94×10^{-10}	1.72×10^{-10}	6.34×10^{-11}	1.45×10^{-10}
	n_1		0.834	0.866	0.933	0.834
CPE_2	Y_2	$Cm \Gamma c^{-n_1}$	2.94×10^{-6}	2.20×10^{-6}	1.03×10^{-6}	1.05×10^{-6}
	n_2		0.638	0.597	0.791	0.714

излом, похожий на тот, который имеет место для PbSnF_4 .

Плохие механические свойства таблеток композита ЕЗ при нагревании не позволили провести соответствующие измерения, однако, учитывая данные ЯМР, можно предположить, что его проводимость уступает проводимости других образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии изучены ионная подвижность и ионная проводимость в композитах и твердом растворе с флюоритовой структурой, синтезированных в области эвтектики системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$. Исследована зависимость фазового состава, вида спектров ЯМР ^{19}F , величин ионной подвижности и проводимости от состава, метода получения и термической предыстории образца. Вид спектров ЯМР ^{19}F фторидов, содержащих Sn(II), при низких температурах определяется анизотропией тензора магнитного экранирования и наличием диполь-дипольных взаимодействий фтора, которые могут быть смоделированы с помощью изотропного гауссова уширения. Величины анизотропии экранирования и положений центров тяжести спектров исследованных образцов, включая модельные соединения, достаточно близки между собой за исключением PbF_2 , для которого анизотропия практически отсутствует, и SnF_2 , спектр которого несколько смещен в область сильного магнитного поля.

Регистрация узкой компоненты в спектрах ЯМР ^{19}F композитов и твердого раствора, связанная с появлением локальной подвижности во фторидной подсистеме, наблюдается при температурах 200–220 К в зависимости от состава образца. Сопоставление данных ЯМР и импедансной спектроскопии позволяет предположить, что формирование в композите фазы SnF_2 отрицательно сказывается на характере ионной подвижности и проводимости образца. Трансляционная диффузия ионов фтора в исследованных образцах становится основным видом ионной подвижности при температурах 420–440 К. Наиболее высокой электропроводностью обладает впервые полученный флюоритовый твердый раствор состава $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$. Температурные зависимости электропроводности для композитов напоминают таковые для PbSnF_4 и PbSnF_4 , допированного фторидом щелочного металла [23], содержащий излом при 350–400 К, отвечающий фазовому переходу. Величины электропроводности композитов

при этом на 0.5–2 порядка уступают как PbSnF_4 , так и образцам в системе $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [23], а величины энергии активации для них заметно выше.

Величина удельной проводимости флюоритового твердого раствора $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$ (5×10^{-3} См/см при 390 К) позволяет рассматривать его в качестве основы для получения функциональных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания FWFN(0205)-2022-0004 Института химии ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров, П.П., Трубицын, М.Ю., Трновцева, В., Соболев, Б.П. Получение эвтектического композита в системе LiF--PbF_2 . *Неорган. материалы*. 1992. Т. 28. № 10–11. С. 2215. [Fedorov, P.P., Trubitsyn, M.Y., Trnovtseva, V., and Sobolev, B.P. Obtaining the eutectic composition in the LiF--PbF_2 system, *Inorg. Mater.*, 1992. vol. 28, no. 10–11, p. 1805.]
2. Trnovcova, V., Fedorov, P.P., Barta, C., Labas, V., Melleshina, V.A., and Sobolev, B.P., Microstructure and physical properties of superionic eutectic composites of the LiF--RF_3 ($\text{R} = \text{rare earth element}$) system, *Solid State Ionics*, 1999, vol.119, p.173. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00500-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00500-1)
3. Maier, J. *Superionic solids and solid electrolytes* / Eds A.L. Lasker, S. Chandra. Academ. Press, 1989. P. 137–184.
4. Kumar, M., Yamada, K., Okuda, T., and Sekhon, S.S., Temperature dependence of ^{19}F NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors $\text{SnF}_2\text{--PbF}_2$ and $2\text{SnF}_2\text{--NH}_4\text{F}$ prepared by mechanical milling, *Phys. Status. Sol. (B)*, 2003, vol. 239, p. 432.
5. Uno, M., Onitsuka, M., Ito, Y., and Yoshikado, S., Synthesis and evaluation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ by mechanical milling, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 2493.
6. Сорокин, Н.И., Федоров, П.П., Никольская, О.К. и др. Электрофизические свойства PbSnF_4 , полученного различными методами. *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37. С. 1378. [Sorokin, N.I., Fedorov, P.P., Nikol'skaya O.K., et al., Electrical Properties of PbSnF_4 Materials Prepared by Different Methods, *Inorg. Mater.*, 2001, vol. 37, p. 1178.]
7. Подгорбунский, А.Б., Синябрюхов, С.Л., Гнеденков, С.В., Гончарук, В.К., Кавун, В.Я., Усолицева, Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы $\text{SnF}_2\text{--MF}$.

- Вестник ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 12. [Podgorbunsky, A.B., Sinebrukhov, S.L., Gnedenkov, S.V., Goncharuk, V.K., Kavun, V. Ya., and Usoltseva, T.I., Effect of fluorides of the first group elements on the ionic conductivity of SnF₂-MF system, *Vestnik DVO RAN* (In Russian), 2010, no. 5, p. 12.]
8. Слободюк, А.Б., Усолицева, Т.И., Гончарук, В.К., Кавун, В.Я. Образование и ионно-транспортные свойства твердых растворов на основе SnF₂, допированного фторидом щелочного металла (по данным ЯМР). *Вестник ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 39. [Slobodyuk, A.B., Usoltseva, T.I., Goncharuk, V.K., and Kavun, V. Ya., Formation and ion transport properties of the solid solutions based on SnF₂ doped with alkali metal fluoride (according to the NMR data), *Vestnik DVO RAN* (In Russian), 2017, no. 6, p. 39.]
 9. Бучинская, И.И., Федоров, П.П. Дифторид свинца и системы с его участием. *Успехи химии*. 2004. Т. 73. С. 404. [Buchinskaya, I.I. and Fedorov, P.P., Lead difluoride and related systems, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, vol. 73, p. 371.]
 10. Федоров, П.П., Гончарук, В.К., Масленникова, И.Г., Телин, И.А., Глазунова, Т.Ю. Фазовая диаграмма системы PbF₂-SnF₂. *Журн. неорганической химии*. 2016. Т. 61. С. 252. [Fedorov, P.P., Goncharuk, V.K., Maslennikova, I.G. Telin, I.A., and Glazunova, T.Yu., Diagram of the PbF₂-SnF₂ system., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, p. 239.]
 11. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Слободюк, А.Б., Улихин, А.С., Телин, И.А., Гончарук, В.К. Ионная подвижность и электрофизические свойства твердых растворов в системах PbF₂-SbF₃ и PbF₂-SnF₂-SbF₃. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 991. [Kavun, V. Ya., Slobodyuk, A.B., Telin, I.A., Goncharuk, V.K., Uvarov, N.F., and Ulikhin, A.S., Ionic mobility and electrophysical properties of solid solutions in PbF₂-SbF₃ and PbF₂-SnF₂-SbF₃ systems, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 884.]
 12. Ito, Y., Mukoyama, T., Ashio, K., Yamamoto, K., Suga, Y., Yoshikado, S., Julien, C., and Tanaka, T., Ionic conduction and crystal structure of β-Pb_{1-x}Sn_xF₂ (x=0.3), *Solid State Ionics*, 1998, vol. 106, p. 291.
 13. Lucat, C., Rhandour, A., Cot, L., and Reau, J.M., Conductivite de l'ion fluor dans la solution solide Pb_{1-x}Sn_xF₂, *Solid State Commun.*, 1979, vol. 32, p. 167.
 14. Сорокин, Н.И. Твердые электролиты на основе SnF₂. *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. С. 1128. [Sorokin, N.I., SnF₂-based solid electrolytes, *Inorg. Mater.*, 2004, vol. 40, p. 989.]
 15. Perez, G., Vilminot, S., Granier, W., Cot, L., Lucat, C., Reau, J.-M. Portier, J., and Hagenmuller, P., About the allotropic transformation of PbSnF₄, *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, p. 587.
 16. Denes, G. and Madamba, M.C., Effect of preparation and impurities on the size and shapes of the crystallites and on the crystal symmetry of superionic PbSnF₄, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2000, vol. 580, p. 171.
 17. Calandrino, R., Collin, A., Denes, G., Madamba, M.C., and Parris, J.M., Phase stability and properties of superionic PbSnF₄ as a function of the method of preparation, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1997, vol. 453, p. 585.
 18. Лундин, А.Г., Федин, Э.И. *ЯМР-спектроскопия*. М.: Наука, 1986, 224 с. [Lundin, A.G. and Fedin, E.I., *NMR Spectroscopy* (in Russian), Moscow: Nauka, 1986, 224 p.]
 19. Абрагам, А. *Ядерный магнетизм*. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 552 с. [Abragam, A., *The principles of nuclear magnetism*, Oxford: Clarendon Press, 1962, 599 p.]
 20. Зеер, Э.П., Зобов, В.Е., Фалалеев, О.В. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Новосибирск: Наука, 1991. 184 с. [Zeer, E.P., Zobov, V.E., and Falaleev, O.V., *New effects in NMR of polycrystals* (in Russian), Novosibirsk: Nauka, 1991, 184 p.]
 21. Габуда, С.П., Гончарук, В.К., Кавун, В.Я., Куликов, А.П., Петровский, Г.Т. Определение структуры ближнего порядка фторцирконатных стекол по данным анизотропии химических сдвигов сигналов ЯМР ¹⁹F. *Докл. АН СССР*. 1987. Т. 296. № 5. С. 1150. [Gabuda, S.P., Goncharuk, V.K., Kavun, V.J., Kulikov, A.P., and Petrovskii, G.T., Determination of the short-range order structure of fluorozirconate glasses based on the anisotropy of chemical shifts of ¹⁹F NMR signals, *Doklady Akademii Nauk SSSR* (In Russian), 1987, vol. 296, p. 1150.]
 22. Slobodyuk, A.B., Kavun, V.Ya., Uvarov, N.F., Merkulov, E.B., and Polyantsev, M.M., NMR and complex impedance study of ionic motion in new Rb_{0.4}Bi_{0.6-x}In_xF_{2.2} solid solutions with fluorite-type structure, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 360, p. 115545. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2020.115545>
 23. Кавун, В.Я., Рябов, А.И., Телин, И.А., Подгорбунский, А.Б., Синебрюхов, С.Л., Гнеденков, С.В., Гончарук, В.К. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF₄, допированного фторидом щелочного металла по данным ЯМР и импедансной спектроскопии. *Журн. структур. химии*. 2012. Т. 53. № 2. С. 305. [Kavun, V. Ya., Ryabov, A.I., Telin, I.A., Podgorbunskii, A.B., Sinebryukhov, S.L., Gnedenkov, S.V., and Goncharuk, V.K., NMR and impedance spectroscopy data on the ionic mobility and conductivity in PbSnF₄ doped with alkali metal fluoride, *J. Structur. Chem.*, 2012, vol. 53, no. 2, p. 290.]