



Илья Александрович Телин

С 2007 по 2012 г. проходил обучение в Дальневосточном федеральном университете (ДВФУ, ранее ДВГУ). Под руководством д.х.н., заведующего лабораторией оптических материалов ИХ ДВО РАН В.К. Гончарука защитил диплом с отличием, получил квалификацию инженера по специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

В 2009 г. Илья Александрович поступил на должность ст. лаборанта-исследователя в лабораторию химической радиоспектроскопии Института химии ДВО РАН. Под руководством д.х.н. В.Я. Кавуна с 2012 по 2016 г. проходил обучение в очной аспирантуре института. Диссертация была представлена на расширенном

лабораторном семинаре в июле сего года и принята к защите на заседании Диссертационного Совета от 15 сентября 2022 г.

В соавторстве имеет 5 статей в отечественных журналах, 2 – в зарубежных. Результаты научной работы апробированы на 9 конференциях.

Научная статья

УДК 546.812/.817:543.429.23:544.034/.015.3

DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_14

Ионно-транспортные свойства композитов на основе дифторидов олова и свинца по данным ЯМР ^{19}F

И.А. Телин

Илья Александрович Телин

Инженер-технолог 1 категории

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

triada_05@mail.ru

Аннотация. Методом ЯМР ^{19}F исследованы ионные движения в эвтектических композитах состава $90\text{SnF}_2\text{-}10\text{PbF}_2$, полученных различными способами, PbSnF_4 и метастабильной флюоритовой фазе $84\text{SnF}_2\text{-}16\text{PbF}_2$. Установлено, что форма и характер температурных трансформаций спектров ЯМР ^{19}F всех образцов схожи. Энергия активации ионных движений в композитах зависит от способа их получения. Наименьшей энергией активации обладали кристаллические образцы и композит, полученный длительным спеканием. Величина ионной электропроводности образцов превышает 10^{-3} См/см при 400 К.

Ключевые слова: дифторид олова, дифторид свинца, композит, ионная подвижность, ЯМР

Для цитирования: Телин И.А. Ионно-транспортные свойства композитов на основе дифторидов олова и свинца по данным ЯМР ^{19}F // Вестн. ДВО РАН. 2022. № 6. С. 149–153. http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_14.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН.

Original article

Ion-transport properties of composites based on tin and lead difluorides according to ^{19}F NMR data

I.A. Telin

Ilya A. Telin

Process Engineer

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

triada_05@mail.ru

Abstract. The ^{19}F NMR method was used to study ionic motions in eutectic composites of the composition $90\text{SnF}_2\text{-}10\text{PbF}_2$ obtained by various methods, PbSnF_4 and the metastable fluorite phase $84\text{SnF}_2\text{-}16\text{PbF}_2$. It was found that the shape of the ^{19}F NMR spectra of all samples and the nature of their temperature transformations are similar. The activation energy of ionic motions in the composites depends on the method of their preparation. The crystalline samples and the composite obtained by long-term sintering had the lowest activation energy. The ionic electrical conductivity of the samples exceeds 10^{-3} S/cm at 400 K.

Keywords: tin difluoride, lead difluoride, composite, ionic mobility, NMR

For citation: Telin I.A. Ion-transport properties of composites based on tin and lead difluorides according to ^{19}F NMR data. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):149-153. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.37102/0869-7698_2022_226_06_14.

Funding. This work was supported by state program № 0265-2021-0001 for Institute of Chemistry, FEB RAS.

Введение

PbSnF_4 относится к числу лучших анионных и фторид-ионных проводников с величиной проводимости порядка 10^{-3} См/см при комнатной температуре. Известно, что путем применения механохимической активации можно поднять электропроводность тетрафторостанната свинца за счет формирования значительного количества дефектов на границе раздела фаз [1], что приводит к увеличению ионной подвижности в этой области. Ранее в работе [2] была определена

эвтектическая точка системы $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$, а в работе [3] было установлено, что при образовании композитов SnF_2 с фторидами щелочных металлов проводимость может изменяться на один порядок величины в зависимости от природы и концентрации щелочного металла. Изменение электропроводности связано как с эффектом границ зерен, так и с образованием твердых растворов на основе SnF_2 [4]. В настоящей работе методом ЯМР ^{19}F исследовались эвтектические композиты состава $90\text{SnF}_2\text{-}10\text{PbF}_2$ (E1-E3) и соединения, образующиеся в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$.

Экспериментальная часть

Образцы E1 и E2 были получены сплавлением PbF_2 и SnF_2 при $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ в стеклоуглеродном тигле с последующим охлаждением на воздухе и с последующей закалкой соответственно. Образец E3 был синтезирован выдерживанием расчетной смеси фторидов при $225\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, затем температуру понижали до $180\text{ }^\circ\text{C}$ и поддерживали в течение 2 ч с последующим медленным охлаждением образца до комнатной температуры. Образец MC ($84\text{SnF}_2\text{-}16\text{PbF}_2$) был получен перемалыванием в высокоэнергетической мельнице смеси PbSnF_4 и SnF_2 , взятых в мольном отношении 1:4 соответственно, в течение 5 ч при скорости 800 об./мин. Метастабильная фаза MC синтезирована механохимическим способом впервые. PbSnF_4 был получен добавлением порошка PbF_2 в насыщенный водный раствор SnF_2 с последующим перемешиванием в мельнице в течение 1 ч на скорости 200 об./мин. Полученный продукт промывался дистиллированной водой с добавлением HF на воронке Бюхнера. Спектры ЯМР ^{19}F записывали на мультядерном цифровом спектрометре Bruker AV-300 на Ларморовой частоте 282.404 МГц в диапазоне температур $150\text{--}420\text{ К}$. Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре Bruker D 8 ADVANCE в CuK_α -излучении.

Результаты и обсуждение

На рентгенограммах образцов, полученных из расплава, присутствовали рефлексы PbSnF_4 , фазы со структурой флюорита и низко- и высокотемпературных модификаций SnF_2 . Рентгенограммы различаются между собой в основном интенсивностями рефлексов. Для образца, полученного механохимическим методом, на рентгенограмме представлены рефлексы, характерные для структурного типа флюорита, как и в случае $\beta\text{-PbF}_2$, $84\text{SnF}_2\text{-}16\text{PbF}_2$ и PbSnF_4 , синтезированного механохимическим методом.

Форма и характер температурных трансформаций спектров ЯМР ^{19}F (рис. 1) всех образцов практически одинаковы. Асимметричная форма спектров при низких температурах определяется анизотропией магнитного экранирования всех позиций ионов фтора. Начало трансформации спектров, связанное с активацией локальных движений ионов фтора, наблюдается при температурах $150\text{--}200\text{ К}$ в зависимости от образца. При более высоких температурах спектры состоят из узкой центральной линии, соответствующей подвижным ионам фтора, и широкой асимметричной компоненты, отвечающей малоподвижным ионам. При температуре 420 К практически весь фтор участвует в диффузионных движениях с частотой выше 10^4 Гц .

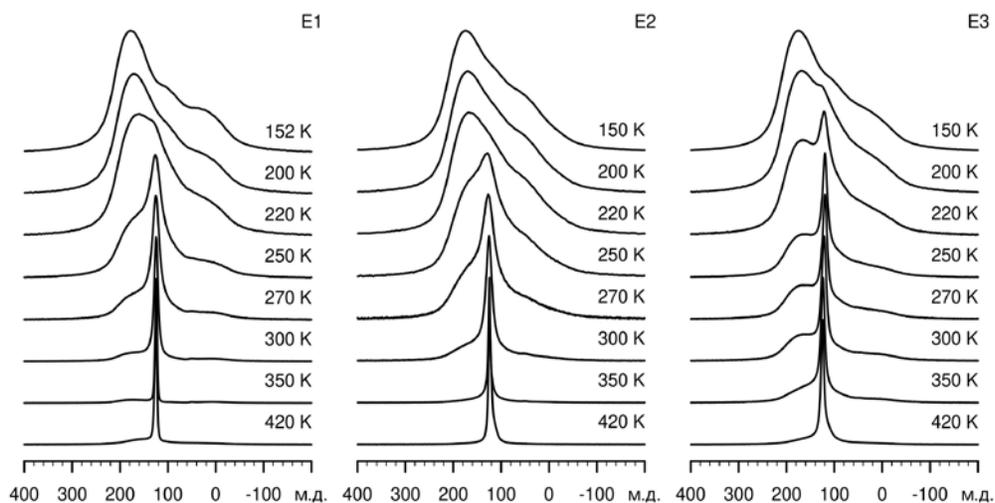


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F эвтектик E1-E3 при разных температурах

Отожженный эвтектический композит E3 и поликристаллические образцы PbSnF_4 и $84\text{SnF}_2\text{-}16\text{PbF}_2$ характеризуются одинаково низкой энергией активации локальных ионных движений (0.32 эВ). Энергия активации движений в образцах E1 и E2 составляет 0.35 и 0.40 эВ соответственно. При этом концентрация мобильных ионов в кристаллических фазах при высоких температурах является более высокой.

В качестве меры сужения спектра ЯМР ΔH была использована площадь под кривой, попадающая в интервал химических сдвигов 100 м.д. вблизи центра тяжести спектра (рис. 2). Для монофазных образцов флюоритовой метастабильной фазы, тетрафторидостанната свинца, а также для образца E1 характерны классические сигмоидальные кривые. Интервал температур переходной области от жесткой решетки к диффузионному сужению спектра для этих образцов составляет около 150 К, что указывает на то, что процесс диффузии может быть описан одной энергией активации. Для композита E2 интервал температур, в котором наблюдаются изменения ширины спектра, увеличен до 200 К, что может свидетельствовать о наличии областей с различной энергией активации диффузионного движения во фторидной подрешетке. И, наконец, для образца E3 график изменения полуширины спектра ЯМР близок к линейному, что предполагает еще большую дисперсность исследуемой системы.

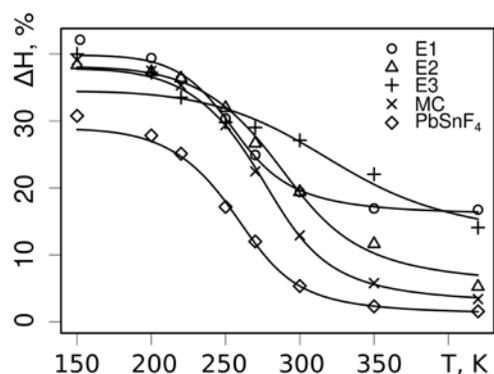


Рис. 2. Температурные зависимости величины относительного сужения линии ЯМР ^{19}F , %

Присутствие диффузии во фторидной подрешетке исследуемых образцов предполагает наличие высокой ионной проводимости. По предварительным данным, проводимость монофазного образца достигает значений $5.2 \cdot 10^{-3}$ См/см (392 К), а композита – $3.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 412 К.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kumar M., Yamada K., Okuda T., 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, N 2. P. 432–438.
2. Фёдоров П.П., Гончарук В.К., Масленникова И.Г., Телин И.А., Глазунова Т.Ю. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ // *Журн. неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 252–255.
3. Подгорбунский А.Б., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Усольцева Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы $\text{SnF}_2\text{-MF}$ // *Вестн. ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 12–17.
4. Слободюк А.Б., Усольцева Т.И., Гончарук В.К., Кавун В.Я. Образование и ионно-транспортные свойства твердых растворов на основе SnF_2 , допированного фторидом щелочного металла (по данным ЯМР) // *Вестн. ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 39–46.

REFERENCES

1. Kumar M., Yamada K., Okuda T., 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;239(2):432-438.
2. Fedorov P.P., Goncharuk V.K., Maslennikova I.G., Telin I.A., Glazunova T.Yu. Diagram of $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ system. *Rus. J. of Inorg. Chem.* 2016;61(2):252-255. (In Russ.).
3. Podgorbunsky A.B., Sinebrukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K., Kavun V. Ya., Usoltseva T.I. Effect of fluorides of the first group elements on the Ionic conductivity of $\text{SnF}_2\text{-MF}$ system. *Vestnik of the FEB RAS*. 2010;(5):12-17. (In Russ.).
4. Slobodyuk A.B., Usoltseva T.I., Goncharuk V.K., Kavun V.Ya. Formation and ionic transport properties of the solid Solutions of SnF_2 doped with alkaline metal fluorides probed by NMR. *Vestnik of the FEB RAS*. 2017;(6):39-46. (In Russ.).