



Российская академия наук
Институт проблем химической физики РАН
Отдел функциональных материалов для химических источников энергии
«Научно-консалтинговый центр «Форум-СМ»
Научный совет по электрохимии Российской академии наук
Центр компетенции НТИ «Новые и мобильные источники энергии»
Smart-Stat

16-е Собрание с международным участием
«ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИОНИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА»

16th International Meeting «Fundamental Problems of Solid State Ionics»

ТРУДЫ СОВЕЩАНИЯ
Proceedings of the Meeting

Московская обл., г. Черноголовка, 27 июня - 03 июля 2022 г.
Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation, June 27 – July 03, 2022

web-site: <http://fpssi16.altres.su/>

С-1-26. МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМАХ $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Мельникова Наталия Анатольевна, Цзи Ц., Глумов О.В., Мурин И.В.

Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета,

г. Санкт-Петербург, Россия

e-mail: melnikova-n@yandex.ru

Получение новых наноструктурированных суперионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов фтора является актуальной научной проблемой современной ионики твердого тела, что связано с хорошими перспективами практического использования этих материалов в твердотельных электрохимических устройствах. Несомненный интерес представляет флюоритовая матрица дифторида свинца в силу возможности получения на ее основе сильно нестехиометрических твердых растворов с высокой изоморфной емкостью путем замещения ионов свинца практически любыми гомо- и гетеровалентными катионами. На основе фторида свинца (II) был получен твердый раствор $\beta\text{-Pb}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$, который имеет самую высокую ионную проводимость ($\approx 10^{-3}$ См/см при 20°C) среди известных керамических фторионных проводников. Однако, как и в случае фторида свинца, при комнатной температуре этот материал кристаллизуется в орторомбической модификации и для перехода в суперионную флюоритовую фазу требуются повышенные температуры. При этом флюоритовая фаза $\text{Pb}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$ не является достаточно стабильной при низких температурах. В данной работе с целью поиска оптимальных путей стабилизации высокопроводящих фаз в условиях механохимического синтеза проведено исследование влияния фторидов кальция, стронция и бария, являющихся изоструктурными $\beta\text{-PbF}_2$ и не обладающих полиморфными превращениями, на электрические свойства твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Механохимический синтез твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) был выполнен в планетарной шаровой мельнице PM100 Retsch. Полученные образцы аттестованы методами РФА, СЭМ и термического анализа. Проведено исследование температурной зависимости их электропроводности методом импедансной спектроскопии, и рассчитаны энергии активации процесса электропроводности.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00465. Исследования проводились с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ «Инновационные технологии композиционных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Нанотехнологии».

**P-1-26. MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF SOLID ELECTROLYTES
IN PbF₂-MF₂ (M=Ca, Sr, Ba) SYSTEMS**

Natalia A. Melnikova, Q. Ji, O.V. Glumov, I.V. Murin

Institute of Chemistry of Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

e-mail: jiqianlong@yandex.ru

The actual scientific problem of modern solid state ionics is the synthesis of new nanostructured superionic conductors with ultra-high mobility of fluorine ions, which is associated with good prospects for the practical use of these materials in solid-state electrochemical devices. The fluorite matrix of lead difluoride is of great interest due to the possibility of obtaining highly non-stoichiometric solid solutions with a high isomorphic capacity based on it, by replacing lead ions with almost any homo- and heterovalent cations. A solid solution $\beta\text{-Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ of based on lead (II) fluoride was obtained, which has the highest ionic conductivity ($\approx 10^{-3}$ S/cm at 20°C) among the known ceramic fluoride conductors. However, as in the case of lead fluoride, at room temperature this material crystallizes in orthorhombic modification and high temperature are required to transition to the superionic fluorite phase. At the same time, the fluorite phase $\text{Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ is not stable enough at ambient temperature. In this work, the influence of calcium, strontium and barium fluorides, which are isostructured $\beta\text{-PbF}_2$ and do not have polymorphic transformations, on the electrical properties of solid electrolytes in $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ (M=Ca, Sr, Ba) systems was studied to find optimal ways to stabilize highly conductive phases under conditions of mechanochemical synthesis.

Mechanochemical synthesis of solid electrolytes in $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ (M=Ca, Sr, Ba) systems was performed by the planetary ball mill RM100 Retsch. The obtained samples are tested by the methods of XRF, SEM and thermal analysis. The temperature dependence of the electrical conductivity of synthesized solid electrolytes was studied by impedance spectroscopy, and the activation energies of the conductivity process were calculated.

Acknowledgements. This work was supported by the grant of Russian Science Foundation № 22-23-00465. The studies were performed using the equipment of the SPbU Resource centers «Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials», «X-ray Diffraction Centre» and «Nanotechnologies».