УДК 546.161 +541.133

СИНТЕЗ ФТОР-ПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СИСТЕМЕ BaF_2-LaF_3

А.А. Александров[1,2*], П.П. Фёдоров[2], А.Г. Шевченко[1], Н.И. Сорокин[3], А.А. Лугинина [1], С.В. Кузнецов[1], В.В. Воронов[1], В.К. Иванов[2]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия
[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия
[3]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллографии и фотоники" Российской академии наук, Москва, Россия
*e-mail: alexandrov1996@yandex.ru

Фтор-ионная проводимость во фторидах щелочноземельных элементах является темой исследования на протяжении долгого времени. Фтор-ионные проводники на основе твёрдых растворов в системе BaF_2-LaF_3 используют в создании источников тока, работающих при повышенных температурах [1]. В системе BaF_2-LaF_3 существуют твёрдые растворы на основе компонентов: $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($x \leq 0{,}52$) со структурой флюорита и $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ ($y \leq 0{,}13$) со структурой тисонита [2]. Однако фазовая диаграмма построена лишь выше температуры 850 °C, в связи с этим возникает потребность изучить фазообразование при более низких температурах. Нами было систематически изучено фазообразование в низкотемпературной области при синтезе фторидов бария-лантана методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия [3, 4].

Суть метода синтеза фторидов заключается в проведении реакции под слоем расплава нитрата натрия. Навески исходных реагентов: нитрата бария и гексагидрата нитрата лантана, нитрата натрия, который является средой для проведения реакции и фторида натрия, который является фторирующим агентом, гомогенизировали и переносили в глазурованные фарфоровые тигли. Тигли устанавливали в муфельную печь при различных температурах и времени выдержки. После окончания нагрева тигель остывал естественным путём. Спёк извлекали из тигля и промывали дважды дистиллированной водой, до достижения отрицательной реакции на нитрат-анионы.

Образцы были охарактеризованы физико-химическими методами анализа: рентгенофазовым анализом (Bruker D8 Advance), растровой электронной микроскопией (Carl Zeiss NVision 40), рентгеноспектральным микроанализом (Oxford Instruments X-Max 80 mm^2). Для измерения проводимости образцы прессовали в таблетки. Электропроводность керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии (Tesla BM-507) в диапазоне температур от 396 до 833 К.

В ходе работы были получены серии образцов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, где x = 0–1 с шагом 0,1 при температуре 350 и 450 °C. Было установлено, что для синтеза однофазного образца твёрдого раствора на основе флюорита с номинальным составом $Ba_{0.67}La_{0.33}F_{2.33}$ необходима температура 450 °C и время выдержки 60 минут. Рентгенограмма образца представлена на рисунке 1.

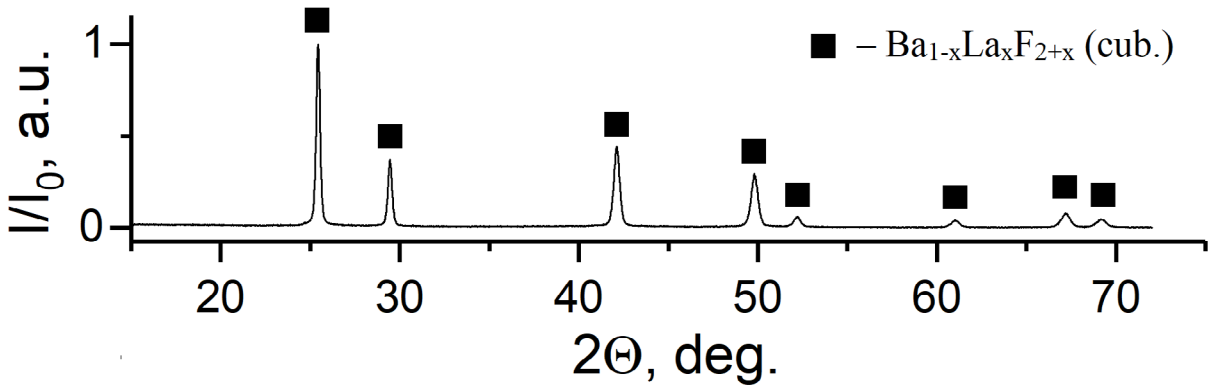

Рисунок 1. Рентгенограмма образца $Ba_{0.67}La_{0.33}F_{2.33}$.

На микрофотографии, приведённой на рисунке 2 можно увидеть бимодальное распределение частиц по размерам: микронные частицы и частицы с диаметром около 200 нм. При этом наблюдается растворение наночастиц BaF_2, образующегося в ходе реакции, в воде и увеличение содержания LaF_3 в образце по данным РФА, РСМА и химического анализа. Реальный состав продукта приближается к $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, параметр решётки a = 6,079(1) Å. Образец обладает высокой ионной проводимостью, которая составляет $2{,}3*10^{-4}$ См*см$^{-1}$ при температуре 500 K. Проводимость образцов находится на одном уровне с литературными значениями как монокристаллов, так и образцов, полученных механохимическим методом синтеза [5, 6].

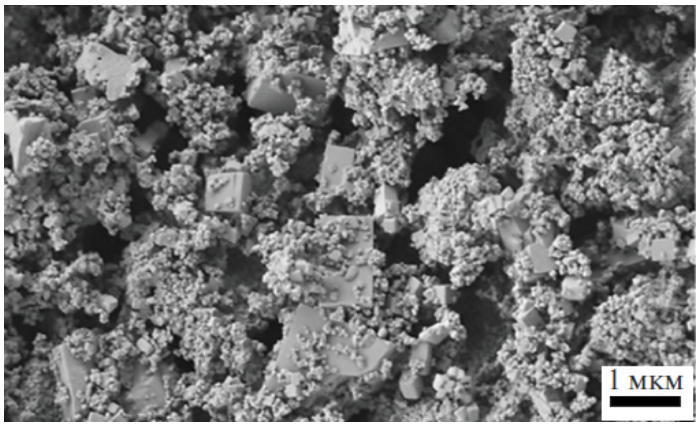

Рисунок 2. Микрофотография образца $Ba_{0.67}La_{0.33}F_{2.33}$.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 https://rscf.ru/project/22-13-00167/.
Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН, ИОНХ РАН и ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники» РАН.

Список литературы

1. *Потанин А.А.* // Рос. хим. ж. 2001. Т. XLV. № 5-6. С. 58–63.
2. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less Common Met. 1982. V. 85. P. 155.
3. *Федоров П.П., Александров А.А., Воронов В.В., Маякова М.Н., Брагина А.Г., Цыганкова М.В., Лысакова Е.И., Дьяченко А.Н., Иванов В.К.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 794–801.
4. *Александров А.А., Брагина А.Г., Сорокин Н.И., Воронов В.В., Лугинина А.А., Кузнецов С.В., Иванов В.К., Фёдоров П.П.* // Неорган. материалы 2023. Т. 59. № 3. С. 306–316.
5. *Wapenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J.* // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 145.
6. *Preishuber-Pflügl F., Bottke P., Pregartner V., Bitschnau B., Wilkening M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 9580–9590.