

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ФТОРИДНОЙ НАНОКЕРАМИКИ

© 2024 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Н. А. Архарова¹, Д. Н. Каримов^{1,**}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

**E-mail: dnkarimov@gmail.com

Поступила в редакцию 16.01.2024 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2024 г.

Нанокерамику твердого электролита $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.03$, пр. гр. $P\bar{3}c1$) получали методом высокоэнергетического механодиспергирования выращенных из расплава кристаллов с последующим холодным прессованием. Фазовый состав, микроструктура, морфология и электрофизические свойства нанокерамики изучены методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и импедансной спектроскопии. Значение проводимости синтезированной нанокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ при комнатной температуре ($\sigma_{\text{cer}} = 1.7 \times 10^{-7}$ См/см) существенно ниже проводимости исходного монокристалла ($\sigma_{\text{crys}} = 4.0 \times 10^{-4}$ См/см), что обусловлено ее низкой (~75% от теоретического значения) плотностью. Термическая обработка нанокерамики при 823 К в вакууме приводит к росту величины σ_{cer} в 3 раза, а отжиг при 1273 К во фторирующей атмосфере — к дальнейшему росту проводимости ($\sigma_{\text{cer}} = 4.3 \times 10^{-5}$ См/см) вследствие процесса собирательной рекристаллизации и значительному увеличению плотности керамики до 90%. Техника механического измельчения и последующая термообработка нанопорошка $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ позволяют получать однофазную высокопроводящую керамику. Разработанная методика синтеза керамических фторидных наноматериалов в качестве технологической формы твердых электролитов является многообещающим направлением дальнейших разработок в области создания фтор-ионных источников тока и газовых датчиков фтора.

DOI: 10.31857/S0023476124040145, EDN: XCAEOF

ВВЕДЕНИЕ

Нестехиометрические фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ со структурой тисонита (тип LaF_3 , пр. гр. $P\bar{3}c1$) в бинарных системах $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$; $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$) являются перспективными высокопроводящими твердыми электролитами для фтор-ионных источников тока нового поколения, работающих при комнатной температуре, и активно изучаются [1–7]. Они представляют собой анион-дефицитные гетеровалентные твердые растворы, их высокая ионная проводимость обусловлена структурными дефектами, образующимися при изоморфных замещениях катионов R^{3+} на M^{2+} [1, 8, 9]. В исследованиях методом ^{19}F ядерного магнитного резонанса кристаллов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ [10–12] обнаружены высокая подвижность анионов фтора F^- и вакансионный механизм суперионной электропроводности.

Твердые растворы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ можно синтезировать в разнообразных состояниях (кристалличе-

ском, нано- и микрокерамическом, композитном, тонкопленочном и др.). Среди них очень привлекательной своей технологичностью является керамическая форма, получающаяся прессованием микро- [13–16] или наноразмерных [4, 5, 17–20] порошков.

Однако методика получения керамических фторидных электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ — весьма непростая технологическая процедура. Например, синтез высокоплотных керамических образцов такого известного натрий-проводящего твердого электролита, как $\text{Na-}\beta\text{-глинозем}$, потребовал поиска особых технических решений [21]. Поэтому разработка керамической технологии синтеза практически значимых твердых электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, обладающих высокими значениями ионной проводимости при комнатной температуре, является актуальной задачей.

Методики получения фторидной керамики на основе фторидов редко- и щелочноземельных

элементов представлены в [4, 5, 17–20, 22]. Особое внимание в этих исследованиях уделялось разработкам подходов к получению оптической фторидной керамики с использованием методов горячего прессования или формования [23, 24].

В последнее время активно развивается направление синтеза фторпроводящих нанокристаллических материалов методами механохимии [4, 5]. При механохимическом синтезе нанофторидов широко применяется механоактивация химической реакции исходных порошков и/или диспергирование продуктов реакции при помощи высокоэнергетического помола. Однако серьезными проблемами в этом методе являются неполнота завершения реакции синтеза и механогидролиз фторидов [17, 25], приводящие к получению полифазного конечного продукта, загрязнения фторидов материалами размольной гарнитуры и агрегация наночастиц, которая приводит к низкой плотности (высокой пористости) изготавливаемой из них керамики холодного прессования [18, 26].

Для исключения процедуры механосинтеза тисонитовых нанофторидов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ из исходных компонентов RF_3 и MF_2 целесообразно использовать механическое диспергирование (МД) гомогенного твердого раствора, предварительно полученного методом сплавления (кристаллизацией расплава) или твердофазным синтезом, до наноразмерного состояния. Таким способом ранее были получены нанокерамики холодного прессования тисонитовых электролитов $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с $M = Ca, Sr, Ba$; $R = La, Nd$, для снижения пористости (приводящей к росту проводимости) которых показано проведение дополнительной термобработки [18].

Оптимизация состава твердых электролитов в семействах нестехиометрических фаз $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$, $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и $R_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ ($R = La-Lu, Y$) для получения максимальных величин ионной проводимости при комнатной температуре проведена в [27, 28]. В качестве объектов исследования выступали монокристаллы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$, полученные методом вертикальной направленной кристаллизации расплава. Результаты оптимизации показывают, что на концентрационных зависимостях проводимости $\sigma_{dc}(y)$ тисонитовых фаз $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ имеются максимумы при $y = 0.03-0.05$, и более высокими кондуктометрическими характеристиками обладают матрицы RF_3 ($R = Ce, Pr$), легированные SrF_2 . Следует заметить, что для ионов церия в кристаллах $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ характерна нестабильная степень окисления ($3+$, $4+$) в ростовых экспериментах. Поэтому с учетом результатов исследований [27, 28] в качестве модельного тисонитового электролита в данной работе выбран более стабильный, но малоисследованный твердый раствор $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ в монокристаллическом виде, полученный по отработанной расплавной методике [9].

В конденсированной системе SrF_2-PrF_3 [29] нестехиометрическая фаза $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ со структурой тисонита существует в области составов $0 \leq y \leq 0.19$ при эвтектической температуре 1657 К (рис. 1а). При понижении температуры до 1073 К (нижний предел исследования этой бинарной системы) область гомогенности твердого раствора сужается незначительно, что в совокупности с отсутствием полиморфных переходов облегчает рост кристаллов этого твердого раствора из расплава. Кристаллы $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ранее выращивали из расплава методами Бриджмена ($y = 0-0.15$ [30]) и Чохральского ($y = 0.11$ [31]). Электрофизические свойства твердого раствора $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ были исследованы на монокристаллах ($y = 0-0.15$) [32–35] и микроразмерной керамике ($y = 0.05$), полученной методом горячего прессования [16].

Цель работы – синтез нанопорошка твердого электролита $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ из объемных кристаллов методом диспергирования в планетарной шаровой мельнице и изучение влияния высокотемпературного отжига на ионную проводимость фторидной керамики, полученной холодным прессованием, для оценки перспективности и технологичности предлагаемой методики получения керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Выращивание кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (состав по шихте $y = 0.05$) проводили из расплава методом Бриджмена в установке резистивного типа в графитовом тигле. В качестве реактивов использовали порошки SrF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich) и PrF_3 (чистота 99.95 мас. %, ЛАНХИТ). Для очистки от кислородсодержащих примесей порошки фторидов предварительно прокачивали в вакууме и переплавляли в атмосфере CF_4 . Температурный градиент в ростовой зоне составлял ~ 80 К/см, скорость перемещения тигля – 5 мм/ч. Потери на испарение не превышали 1 мас. %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α) в диапазоне углов 2θ от 10° до 100° . Уточнение параметров элементарной ячейки в рамках пр. гр. $P3c1$ проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail (программное обеспечение Jana2006 [36]). Состав выращенного твердого раствора $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ определяли по концентрационным зависимостям параметров тригональных элементарных ячеек $a(y)$ и $c(y)$ [37].

Спектры оптического пропускания $T(\lambda)$ кристаллов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent, США) в диапазоне длин волн 0.2–0.9 мкм.

Высокоэнергетическое МД кристаллов осуществляли в планетарной шаровой мельнице РМ-200

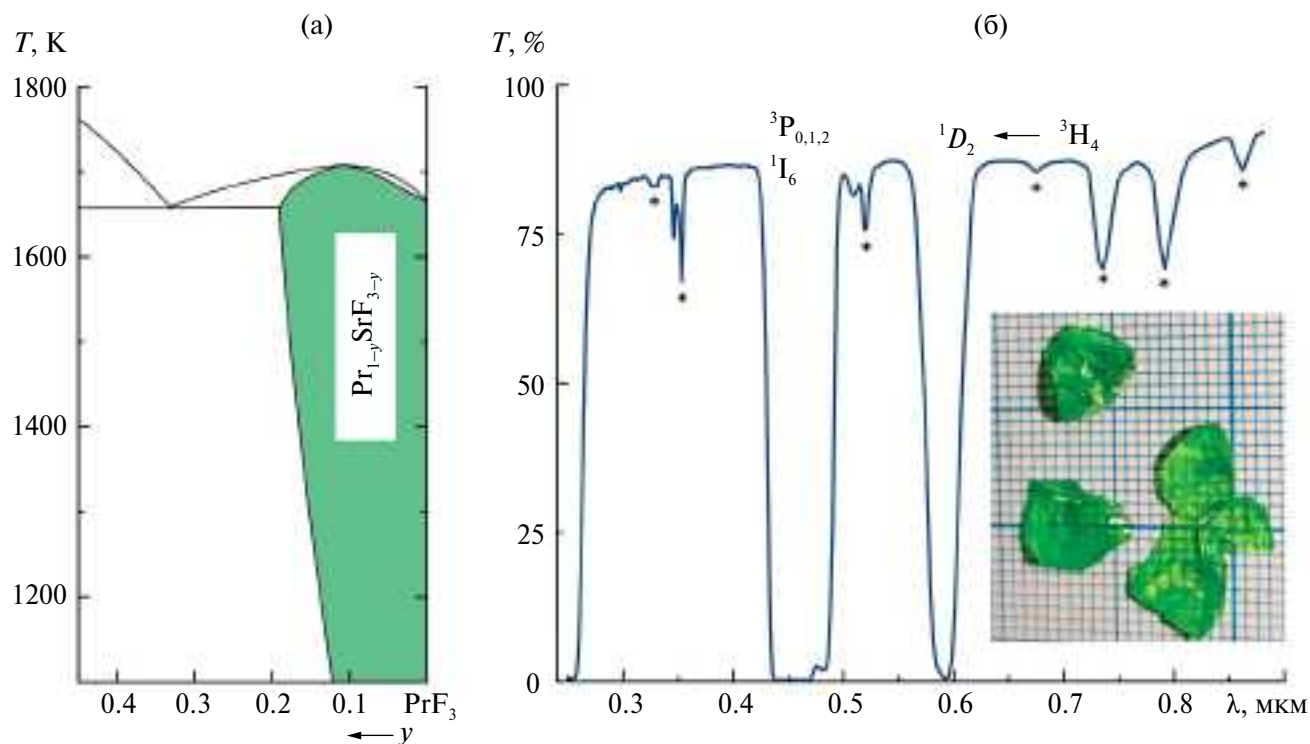


Рис. 1. Участок диаграммы системы $\text{SrF}_2\text{-PrF}_3$ [29] (а). Спектр пропускания кристаллов $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.05$ по составу шихты), толщина образцов 2 мм (б). Положения полос, связанных с присутствием ионов Nd^{3+} , отмечены знаком*. На вставке показан внешний вид блоков кристаллов $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, полученных из расплава.

(Retch, Германия) в защитной атмосфере Ag в течение 4 ч сухим способом (с отбором проб после каждого часа помола). Частота вращения планетарного диска составляла 10 Гц. Использовали размольную гарнитуру из хромированной стали. Соотношение массы размольных шаров (50 г) и массы вещества составляло 16:1, удельная энергия помола 2.2 кДж/г. Метод МД позволяет получать порошки фторидов в нанокристаллическом состоянии [4, 6, 19–21].

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) использовали для определения размеров кристаллических зерен порошков и исследования микроструктуры керамики. Исследования осуществляли на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США).

Керамику холодного прессования получали методом одноосного статического прессования в закрытой пресс-форме на воздухе при комнатной температуре. Процесс прессования осуществляли на механическом прессе Karl Zeiss в два этапа. На первом этапе прикладывалось статическое давление 300 МПа в течение 2–5 мин, затем давление увеличивали до 600 МПа и выдерживали 5 мин. Керамические образцы для электрофизических исследований представляли собой диски толщиной до 2 мм и диаметром 3 или 10 мм.

Термический отжиг спрессованных керамических образцов проводили при 823 ± 5 К в вакууме и при 1273 ± 10 К в атмосфере HF (пиролиз аммонийных комплексов) в течение 2 ч. Фторирующую атмосферу использовали для подавления реакции высокотемпературного пирогиридолиза. Скорость нагрева/охлаждения образцов составляла 50 К/мин.

Постоянно-токовую проводимость σ_{dc} фторидной керамики измеряли методом импедансной спектроскопии на кондуктометрической установке, описанной в [8, 38]. В качестве инертных электродов использовали серебряную пасту Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH). Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z + iZ'$ электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag выполняли в диапазонах частот $5\text{--}5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1\text{--}10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM-507) в вакууме ~ 1 Па. Относительная погрешность измерений σ_{dc} составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уточнение состава твердого раствора $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Выраженные из расплава кристаллы твердого раствора $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ имеют высокую прозрачность и не содержат рассеивающих включений (рис. 16). В спектре пропускания кристаллов наблюдаются

интенсивные полосы, связанные с электронными переходами с основного 3H_4 -уровня на расположенные выше уровни $4f$ -конфигурации иона Pr^{3+} (рис. 1б). Дополнительно наблюдались слабые полосы, связанные с неконтролируемым содержанием изоморфной примеси ионов Nd^{3+} . Граница пропускания кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ расположена при ~ 0.25 мкм и определяется разрешенными по четности межконфигурационными $4f-5d$ -переходами.

Кристаллы однофазные (рис. 2, кривая 1). Изучаемый твердый раствор $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$, PDF № 00-32-0483). Уточненный состав при температурном максимуме (рис. 1) на кривой плавления тисонитовой фазы $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ равен $y_{\max} = 0.122$ [39]. Для состава исходного расплава $y_0 = 0.05$ коэффициент распределения примеси $k_{eff} > 1$ [40], поэтому наблюдается инконгруэнтный характер кристаллизации твердого раствора, приводящий к обогащению примесным компонентом (SrF_2) растущего кристалла и существенному градиенту его распределения по длине кристаллического слитка в процессе направленной кристаллизации с постоянной скоростью. Это потребовало определения состава кристалла $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$, используемого для получения керамических образцов.

Исходя из рассчитанных параметров тригональной решетки кристаллов $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($a = 7.0802(1)$, $c = 7.2457(3)$ Å, рис. 2) в соответствии с зависимостями $a(y)$ и $c(y)$ [37] реальное содержание SrF_2 в изучаемом растворе $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ составило $y = 0.03$. Проводимость монокристалла состава $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ $\sigma_{cryst} = (4.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ См/см при 297 К [32, 35], что является реперным значением при сравнении проводящих свойств в дальнейших экспериментах.

Получение наноразмерного порошка и электропроводность керамики холодного прессования твердого электролита $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$. На рис. 2 показаны дифрактограммы порошков твердого электролита $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$, исходного микроразмерного (кривая 1), после механического помола в планетарной шаровой мельнице в течение $\tau = 1$ ч (кривая 2) и $\tau = 4$ ч (кривая 3) и дополнительного отжига (кривая 4). Можно видеть, что однофазность образцов сохраняется, существенное возрастание фона и уширение рефлексов, наблюдаемых для дифрактограмм 2 и 3, косвенно свидетельствуют об образовании при высокоэнергетическом помоле частиц в наноразмерном состоянии.

Анализ СЭМ-изображений показывает, что в процессе МД доля микроразмерной фракции $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ существенно сокращается, уменьшается полидисперсность порошков, происходит образование мелкодисперсной (до нескольких десятков нанометров) нанофракции, с увеличением

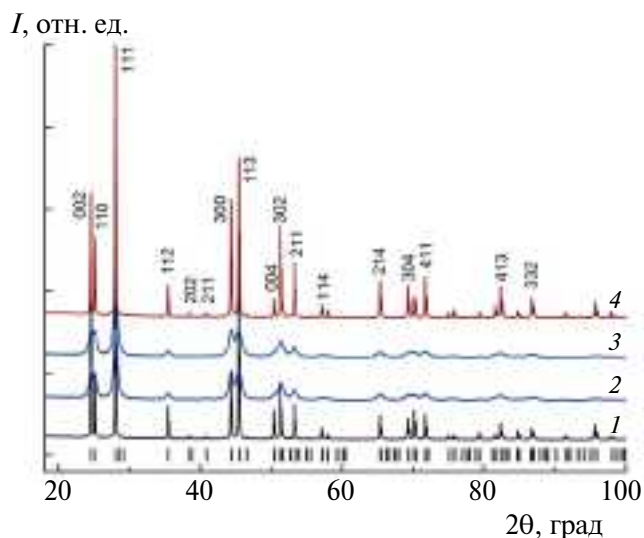


Рис. 2. Дифрактограммы твердого раствора $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$: 1 – направленная кристаллизация расплава, 2 – метод МД, продолжительность $\tau = 1$ ч, 3 – метод МД, $\tau = 4$ ч, 4 – метод МД, $\tau = 4$ ч и отжиг при $T = 1273$ К, $\tau = 2$ ч. Показаны рассчитанные положения рефлексов Брэгга для пр. гр. $P\bar{3}c1$ с параметрами $a = 7.0802(1)$ и $c = 7.2457(3)$ Å.

времени помола наблюдается формирование агрегатов наночастиц размером до нескольких сотен нанометров (рис. 3).

Для проведения электрофизических измерений из дисперсных порошков были получены образцы керамики методом холодного прессования (рис. 4), которые характеризовались высокой степенью хрупкости. Прессование порошков более длительного МД позволило получить материал с большей плотностью. Поверхность образцов была неомоногенная и с большим количеством микротрещин.

Годограф импеданса $Z^*(\omega)$ исходной керамики $Pr_{0.97}Sr_{0.03}F_{2.97}$ холодного прессования с Ag-электродами, изготовленной методом МД в течение $\tau = 4$ ч, приведен на рис. 5а, он моделирует электрические процессы в объеме керамического образца и представляет собой начальную часть полуокружности с центром, лежащим ниже оси абсцисс.

В общем виде идеальная эквивалентная электрическая схема керамических образцов показана на вставке к рис. 5а. Здесь общее сопротивление керамического образца $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$, R_{ig} и C_{ig} – внутризеренные (*interior grain*) сопротивление и емкость, R_{gb} и C_{gb} – межзеренные (*grain boundary*) сопротивление и емкость, C_{dl} – емкость двойного слоя (*double layer*) границы керамика/электрод. Для реальных керамических образцов емкости C_{ig} , C_{gb} и C_{dl} следует заменить на частотно-зависимые элементы (*constant phase elements*) CPE_{ig} , CPE_{gb} и CPE_{dl} с постоянным фазовым углом [41]. Керамику

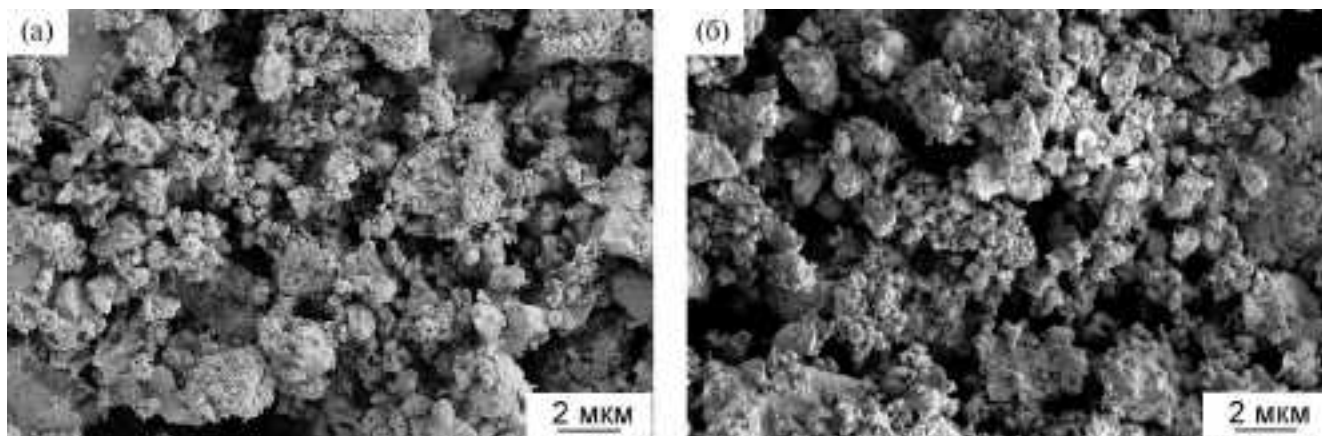


Рис. 3. СЭМ-изображения частиц $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ после МД в течение $\tau = 1$ (а) и 4 ч (б).



Рис. 4. Внешний вид поликристаллического образца (а) и СЭМ-изображение участков поверхности керамик, полученных из частиц $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ после $\tau = 1$ (б) и 4 ч (в) помола.

холодного прессования можно рассматривать как трехфазную систему, включающую в себя кристаллические зерна, границы между ними и поры. Вклад внутризеренной и межзеренной составляющих может быть различным, так как зависит от геометрии и упаковки зерен, дефектной структуры объема зерен и межзеренных границ, количества пор и др.

Как видно из рис. 5а, для исходных образцов керамики можно надежно определить только их общее сопротивление R_{cer} . Анионную проводимость образцов рассчитывали с учетом геометрических параметров по формуле

$$\sigma_{\text{cer}} = h / (R_{\text{cer}} S),$$

где h — толщина керамического образца, S — площадь электродов. Значение анионной проводимости σ_{cer} нанокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ равно $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ См/см (297 К), что существенно (на три порядка величины) меньше электропроводности σ_{crys} монокристалла аналогичного состава [32, 35]. Полученное значение σ_{cer} для нанокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ хорошо совпадает

с проводимостью керамик холодного прессования твердого электролита $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ ($1 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$ См/см [7, 42]), широко применяемого во фтор-ионных источниках тока.

В общем виде причиной относительно невысокой ионной проводимости керамик холодного прессования $R_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ является их низкая плотность (высокая пористость) [21]. Плотность исследованных керамических образцов находили путем их взвешивания и измерения геометрии. Значения средней плотности керамик лежат в диапазоне 4.6 ± 0.2 г/см³, что составляет $74 \pm 3\%$ от величины рентгенографической плотности кристаллов состава $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ (6.20 г/см³). Таким образом, для керамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ холодного прессования требуется проведение дополнительной процедуры термического отжига для снижения внутренней пористости и, соответственно, увеличения электропроводности.

Влияние термообработки на электропроводность керамики твердого электролита $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$. Отжиг керамики проводили в двух разных экспериментах. В первом случае исследовали влияние

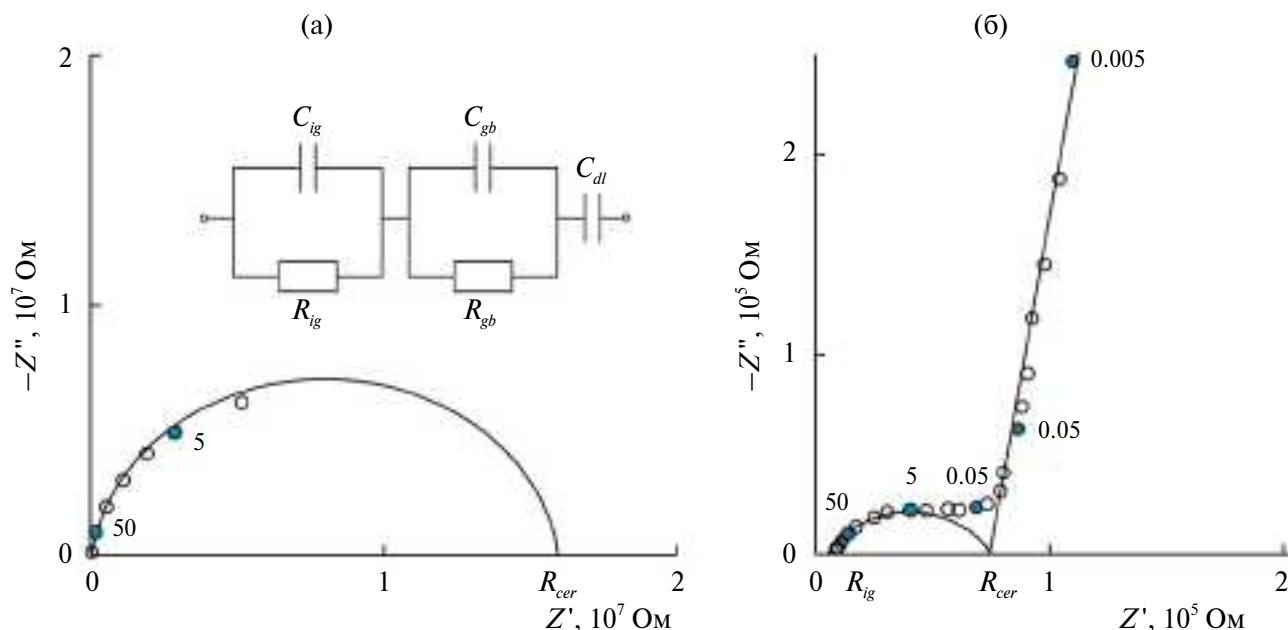


Рис. 5. Годографы импеданса $Z^*(\omega)$ для исходной (а) и отожженной при 1273 К в течение 2 ч (б) керамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ с Ag-электродами при температуре 297 ± 1 К. На вставке к рис. 5а показана эквивалентная электрическая схема, цифры у кривых обозначают частоту в кГц. Значения сопротивлений: а – $R_{\text{cer}} = 1.6 \times 10^7$ Ом (экстраполяция), б – $R_{\text{cer}} = 7.5 \times 10^4$ Ом, $R_{\text{ig}} = 8 \times 10^3$ Ом.

отжига при 823 К в вакууме (~ 1 Па) длительностью 2 ч. После отжига проводимость керамики увеличилась только в 3 раза, достигнув величины $\sigma_{\text{cer}} = 6 \times 10^{-7}$ См/см. Этот результат хорошо совпадает с данными, полученными для керамик холодного прессования ряда $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ с $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и $R = \text{La}, \text{Nd}$ [21]. Обработка образцов при указанной температуре несущественно влияет на изменение проводимости. Согласно [20] термообработка до 773 К тисонитовых нанокерамик $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ уменьшает микронапряжения, а выше этой температуры увеличивает размер зерен.

Второй эксперимент по отжигу проводили при 1273 К во фторирующей (для подавления пиролиз) смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{CF}_4$ в течение 2 ч. СЭМ-изображения поверхности отожженных керамических образцов $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ показаны на рис. 6. Поверхность спеченных образцов керамик гладкая, имеет зеренную структуру. Пористость значительно уменьшилась, плотность керамик увеличилась до $\sim 90\%$ от теоретического значения. Нанометровый размер зерен не сохранился вследствие процесса собирательной рекристаллизации. Распределение зерен по размерам носит узкий характер со средним размером площади зерна $S = 12 \text{ мкм}^2$ при прессовании частиц, полученных МД в течение $\tau = 1$ ч (рис. 6а), и $S = \sim 9 \text{ мкм}^2$ для керамики из фракции после $\tau = 4$ ч помола (рис. 6б). При этом характерно уменьшение размеров зерен при увеличении времени измельчения

со смещением максимума распределения с 5 до 3 мкм.

Годограф импеданса отожженной керамики показан на рис. 5б. При низких частотах годограф $Z^*(\omega)$ представлен прямой линией, идущей под углом к оси абсцисс, которая соответствует электрическим процессам на границе керамика/электрод (емкость двойного слоя C_{dl} в электрической схеме). Наличие в спектре импеданса блокирующего эффекта от инертных серебряных электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемой керамике. При понижении частоты наблюдается полуокружность с центром, лежащим ниже оси абсцисс, которая отображает электрические процессы в объеме керамики. Для этого керамического образца удается разделить вклады в общее сопротивление R_{cer} от сопротивления объема зерен R_{ig} и сопротивления контактов зерен R_{gb} . Значения проводимостей σ_{cer} , σ_{ig} и σ_{gb} равны 4.3×10^{-5} , 4.0×10^{-4} и 4.8×10^{-5} См/см соответственно. Полученное значение σ_{cer} для отожженной керамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ выше проводимости отожженной керамики $\text{La}_{0.97}\text{Ba}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ ($2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5}$ См/см), полученной твердофазным синтезом [43] или методом соосаждения из водных растворов нитратов [44]. После отжига общая проводимость σ_{cer} керамики повысилась в 250 раз, при этом проводимость объема зерен σ_{ig} совпадает с проводимостью σ_{crys} монокристалла $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$.

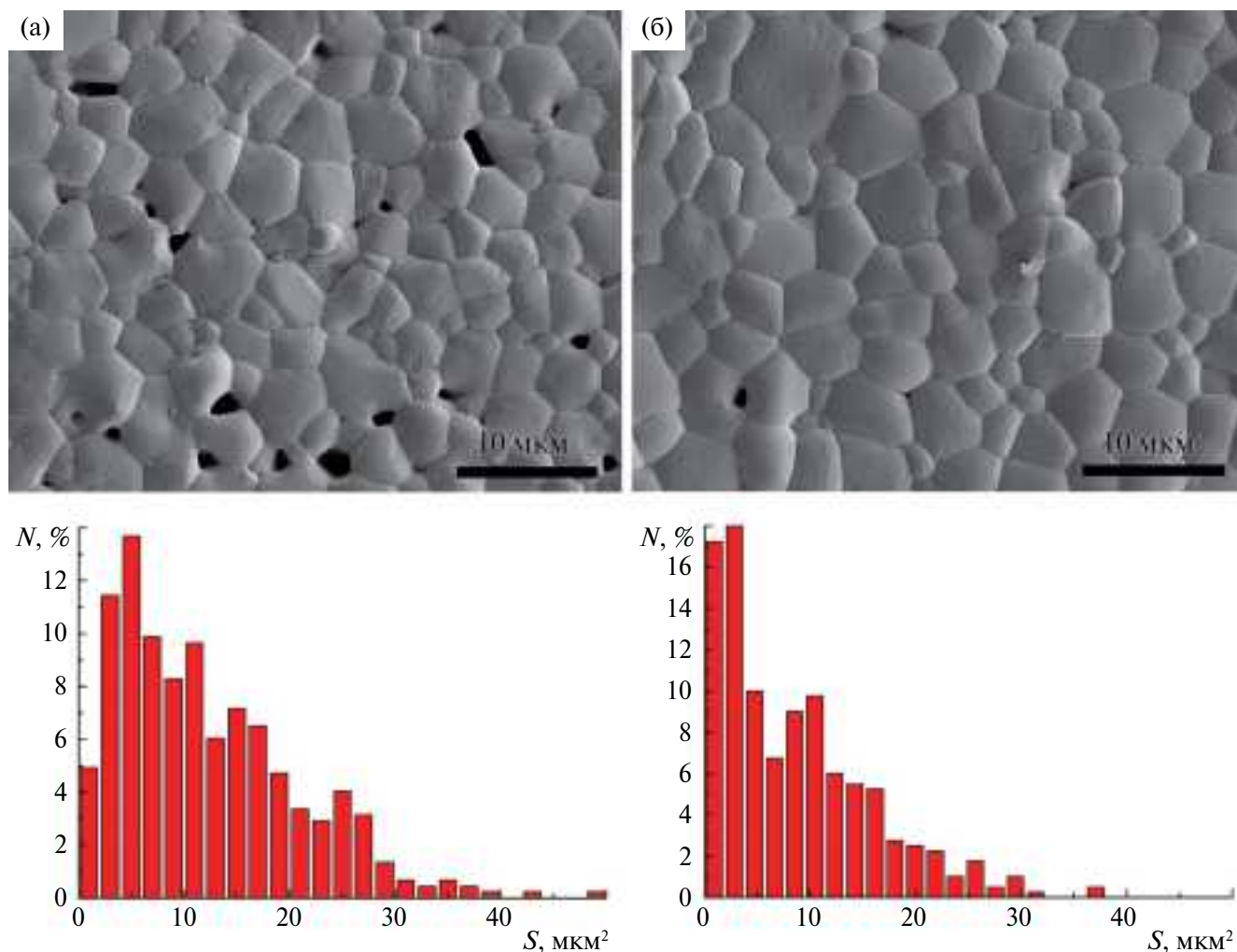


Рис. 6. СЭМ-изображения поверхности керамик $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, полученных из частиц методом МД в течение $\tau = 1$ (а), $\tau = 4$ ч (б) и отожженных при 1273 К в течение 2 ч, и соответствующие им гистограммы распределения кристаллических зерен по размерам.

Таким образом, в исследуемой нанокерамике, подвергнутой высокотемпературному отжигу, одновременно с уменьшением пористости произошла рекристаллизация, результатом которой стало увеличение размера зерен до микрометрового (3–5 мкм) масштаба. Этот вывод согласуется с результатами исследований [20, 45], в которых отмечена высокая реакционная способность наночастиц фторидных твердых электролитов $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита и $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{La-Lu}, \text{Y}$) со структурой флюорита в процессах спекания керамики. Высокотемпературный отжиг привел к значительному росту проводимости керамических образцов $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$. Значение проводимости отожженной микрокерамики равно $\sigma_{\text{cer}} = 4.3 \times 10^{-5}$ См/см и меньше проводимости σ_{crys} монокристалла того же состава всего в 9 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены керамики тисонитового твердого электролита $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ с использованием nanoизмельченных кристаллических порошков. По данным РФА и СЭМ в результате четырехчасового механического диспергирования кристалла получен порошок с преобладанием зерен нанометровой фракции.

Проводимость σ_{cer} исходной нанокерамики холодного прессования $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ составляет $\sigma_{\text{cer}} = 1.7 \times 10^{-7}$ См/см, она существенно ниже проводимости этого твердого раствора в монокристаллическом состоянии, что ожидаемо связано с высокой пористостью такой керамики и ее низкой плотностью.

Термообработка приводит к повышению ионной проводимости керамики. Отжиг при 823 К

повышает проводимость в 3 раза до значения $\sigma_{cer} = 6 \times 10^{-7}$ См/см. Отжиг при 1273 К вызывает рост электропроводности нанокерамики в 250 раз вследствие уменьшения ее пористости (возрастания плотности до 90% от теоретического значения) и процесса собирательной рекристаллизации зерен до микрометрового размера (3–5 мкм). Значение проводимости отожженной микрокерамики $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$, равное $\sigma_{cer} = 4.3 \times 10^{-5}$ См/см, меньше проводимости σ_{cryst} монокристалла того же состава всего на один порядок величины.

Использование методики механического диспергирования моно- или поликристаллических материалов для получения фторпроводящих наноматериалов является перспективным направлением развития нанофторидов, но требует дополнительной проработки технологии синтеза с учетом обнаруженных временных, температурных и размерных факторов. В дальнейших исследованиях представляет интерес получить в качестве технологической формы твердого электролита нанокерамику $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ с плотностью, близкой к теоретическому пределу, используя однофазный поликристаллический материал, полученный твердофазным отжигом компонентов, что позволит существенно удешевить процесс синтеза.

Авторы выражают благодарность Б.П. Соболеву за общую постановку проблемы, Е.А. Кривандиной за помощь в выращивании кристаллов, Н.А. Ивановской за помощь в проведении экспериментов по синтезу фторидных нанопорошков.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники в части выращивания из расплава кристаллических образцов и их микроскопической характеристики. Оработка методики синтеза фторидных наночастиц и их исследования методами импедансной спектроскопии выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00479, <https://rscf.ru/project/23-23-00479>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials. V. 1 // Progress in Fluorine Science / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0>
2. Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
3. Yiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. P. 2823. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
4. Scholz G. // ChemText. 2021. V. 7. P. 16. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00133-2>
5. Patro L.N. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 2219. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
6. Потанин А.А. // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 58.
7. Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059. <https://doi.org/10.1039/c1jm13535j>
8. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 465. <https://doi.org/10.31857/S0424857021070136>
9. Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I. // Crystals. 2021. V. 11. № 6. P. 629. <https://doi.org/10.3390/cryst11060629>
10. Fujara F., Kruk D., Lips O. et al. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2350. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.003>
11. Denecke M.A., Gunsser W., Privalov A.V., Murin I.V. // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 327. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90179-S](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90179-S)
12. Изосимова М.Г., Лившиц А.И., Бузник В.М. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2644.
13. Takahashi T., Iwahara H., Ishikawa T. // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 2. P. 280. <https://doi.org/10.1149/1.2133280>
14. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474.
15. Schoonman J., Oversluzen G., Wapenaar K.E.D. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 211. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(80\)90005-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(80)90005-3)
16. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641.
17. Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. С. 919.
18. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286. <https://doi.org/10.7868/S002347611402026X>
19. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7117. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
20. Chable J., Martin A.G., Bourdin A. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 692. P. 980. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
21. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
22. Stevenson A.J., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M. // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. P. 1165. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.017>
23. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2008. № 5. С. 863.
24. Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А. и др. // Опт. журн. 2008. Т. 75. № 11. С. 50.

25. Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 3. С. 524.
26. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1065.
<https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEH003637>
27. Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 609.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114040195>
28. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
<https://doi.org/10.7868/S0023476115010233>
29. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 3. P. 337.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90268-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90268-1)
30. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 5. С. 954.
31. Ананьева Г.В., Баранова Е.Н., Заржицкая М.Н. и др. // Неорган. материалы. 1980. Т. 16. № 1. С. 68.
32. Сорокин Н.И., Жмурова З.И., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 98.
<https://doi.org/10.7868/S0023476113050147>
33. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 3. С. 402.
34. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 420.
35. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
36. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. Cryst. Mat. 2014. V. 229. S. 345.
37. Соболев Б.П., Александров В.Б., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. Вып. 1. С. 96.
38. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И. // ФТТ. 2023. Т. 65. № 1. С. 106.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2023.01.53931.498>
39. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Глушкова Т.М. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 940.
40. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Ивановская Н.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 980.
<https://doi.org/10.31857/S0023476121060394>
41. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. New York.: Wiley, 2005. 606 p.
42. Breuer S., Gombotz M., Pregartner V. et al. // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
43. Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
44. Bratia H., Thie D.T., Pohl H.P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b04936>
45. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 364.

SYNTHESIS OF NANO-SIZED SOLID ELECTROLYTE $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ AND THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE IONIC CONDUCTIVITY OF FLUORIDE NANOCERAMICS

N. I. Sorokin*, N. A. Arkharova, D. N. Karimov**

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

* e-mail: nsorokin1@yandex.ru

** e-mail: dnkarimov@gmail.com

Abstract. Solid electrolyte nanoceramics $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($y = 0.03$, sp. gr. $P\bar{3}c1$) were obtained by high-energy grinding of melt-grown crystals followed by cold pressing. The phase composition, microstructure, morphology, and electrical properties of nanoceramics were studied using X-ray diffraction analysis, electron microscopy and impedance spectroscopy. The room temperature conductivity of the synthesized $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ nanoceramics ($\sigma_{\text{cer}} = 1.7 \times 10^{-7}$ S/cm) is significantly lower than the conductivity of the original single crystal ($\sigma_{\text{crys}} = 4.0 \times 10^{-4}$ S/cm), which is due to its low (about ~74% of the theoretical value) density. Heat treatment of nanoceramics at 823 K in vacuum leads to a 3-fold increase in the value of σ_{cer} , and annealing at 1273 K in a fluorinating atmosphere results in further increase in conductivity ($\sigma_{\text{cer}} = 4.3 \times 10^{-5}$ S/cm) due to the process of collective recrystallization and significant increase the density of ceramics up to 90%. The mechanical grinding technique and subsequent heat treatment of $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ nanopowder makes it possible to processing single-phase highly conductive ceramics. The proposed method for the synthesis of ceramic fluoride nanomaterials as a technological form of solid electrolytes is a promising direction for further developments in the field of creating fluorine-ion current sources and fluorine gas sensors.