

УДК 544.623; 544.6.018.42-16

## МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНОКЕРАМИКИ $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

© 2024 г. Н. И. Сорокин \*, Н. А. Ивановская, И. И. Бучинская

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: nsorokin I@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 25.09.2023 г.

Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследованы рентгенографические и ионопроводящие свойства нанокерамического твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  (структурный тип  $\text{CaF}_2$ , пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Нанокристаллические порошки получены методом механохимического синтеза с использованием двух видов шихты. В первом способе в качестве реагентов взяты индивидуальные плавы  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , во втором – предварительно сплавленный твердый раствор  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Обнаружено, что способ приготовления шихты не влияет на формирование и свойства тройного твердого раствора. Параметры решетки твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  равны  $a = 5.778$  и  $5.772 \text{ \AA}$  для первого и второго способов соответственно. Оценка среднего размера областей когерентного рассеяния в нанопорошках по рентгеновским данным дает величину в несколько десятков нм. Нанокерамику готовили холодным прессованием порошков, ее плотность составляла 80% от рентгенографической плотности твердого раствора ( $6.89 \text{ г/см}^3$ ). После отжига при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч плотность керамики увеличилась до 90%. Ионная проводимость  $\sigma_{dc}$  исходной и отожженной нанокерамики равна  $2.5 \times 10^{-6}$  и  $1.2 \times 10^{-5} \text{ См/см}$  соответственно. Значение  $\sigma_{dc}$  для отожженной нанокерамики по сравнению с монокристаллом такого же состава меньше на 20%.

**Ключевые слова:** фториды свинца, кадмия и стронция, структура флюорита, механохимический синтез, нанокерамика, ионная проводимость, твердые электролиты

DOI: 10.31857/S0002337X24010108, EDN: MNCMUD

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических факторов, влияющих на механизм ионного транспорта во фторпроводящих твердых электролитах (ФТЭЛ), является важной фундаментальной задачей химии фторидов и современного фторидного материаловедения. Результаты этого исследования позволяют создавать новые твердоэлектролитные материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Одним из наиболее эффективных способов влияния на ионопроводящие свойства ФТЭЛ является изменение морфологии материала и уменьшение размера кристаллических частиц до нанометрового диапазона (10–100 нм). В нанокерамических электролитах происходит значительное увеличение межзеренных

границ и их вклада в миграцию носителей заряда.

ФТЭЛ, обладающие униполярной электропроводностью по ионам фтора, необходимы для фтор-ионных источников тока, имеющих высокие теоретические энергетические характеристики [1, 2], для газовых и жидкостных сенсоров на фтор [3, 4]. Их можно получать в разных технологических формах (моно- и поликристаллы, сплавы, керамики, композиты), в технических областях важную роль играют керамические электролиты из-за улучшенных механических свойств.

В связи с необходимостью развития новых методов получения ФТЭЛ в последнее время активно развивается механохимический синтез нанопорошков фторидов с по-

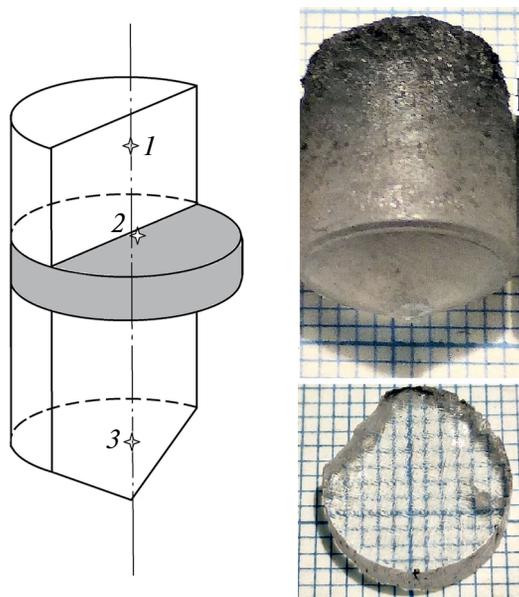


Рис. 1. Схематическое изображение разрезки кристалла: 1, 2 и 3 – позиции для РФЛА.

Точка	Концентрация, мол. %		
	CdF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>
1	26.9	53.4	19.7
2	27.3	55.2	17.5
3	26.45	57.4	16.15

следующим их прессованием для получения керамических образцов [5, 6]. Нанокерамические ФТЭЛ широко используются в конструкциях фтор-ионных химических источников тока нового поколения.

В [7, 8] показано, что нанокерамические твердые растворы на основе высокотемпературной флюоритовой модификации  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> (структурный тип CaF<sub>2</sub>, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) можно использовать как альтернативу монокристаллам в качестве низкотемпературных ФТЭЛ. Поскольку выращивание фторидных монокристаллов требует значительных энергетических и финансовых затрат, они, как правило, используются для проведения фундаментальных исследований.

Проводимость кристалла  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> при комнатной температуре равна  $\sigma_{dc} \approx 10^{-6}$  См/см. Изовалентный твердый раствор Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>F<sub>2</sub> ( $x = 0.33$ ) со структурой флюорита обладает значительно более высокой «комнатной» фтор-ионной проводимостью:  $\sigma_{dc} = (1-3) \times 10^{-4}$  См/см при 293 К [7, 9–12]. По этой

причине он выбран в качестве перспективной матрицы для синтеза новых низкотемпературных ФТЭЛ [13–15]. Использование многокомпонентных твердых растворов открывает путь к управлению физическими характеристиками твердых электролитов.

Согласно [16, 17], в тройной системе PbF<sub>2</sub>–CdF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub> образуется сплошное поле флюоритового твердого раствора. В рамках программы поиска и изучения электрофизических свойств новых функциональных фторидных материалов взят трехкомпонентный твердый раствор (Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>)<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>, состав которого лежит на разрезе, соединяющем точку минимума Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>F<sub>2</sub> бинарной системы с вершиной SrF<sub>2</sub> в системе PbF<sub>2</sub>–CdF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub> и соответствует концентрационной точке 55.3% PbF<sub>2</sub>, 27.2% CdF<sub>2</sub> и 17.5% SrF<sub>2</sub> (мол. %). В [17] выращены из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена и исследована ионная проводимость монокристаллов этого твердого раствора.

Целью данной работы является сравнение ионопроводящих свойств образцов твердого раствора (Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>)<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub> одинакового состава, полученных разными способами: 1) прессованием нанопорошков, механосинтезированных из индивидуальных расплавленных PbF<sub>2</sub>, CdF<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub> или из предварительно сплавленного твердого раствора Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>F<sub>2</sub> и SrF<sub>2</sub>, и 2) кристаллизацией из соответствующего расплава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

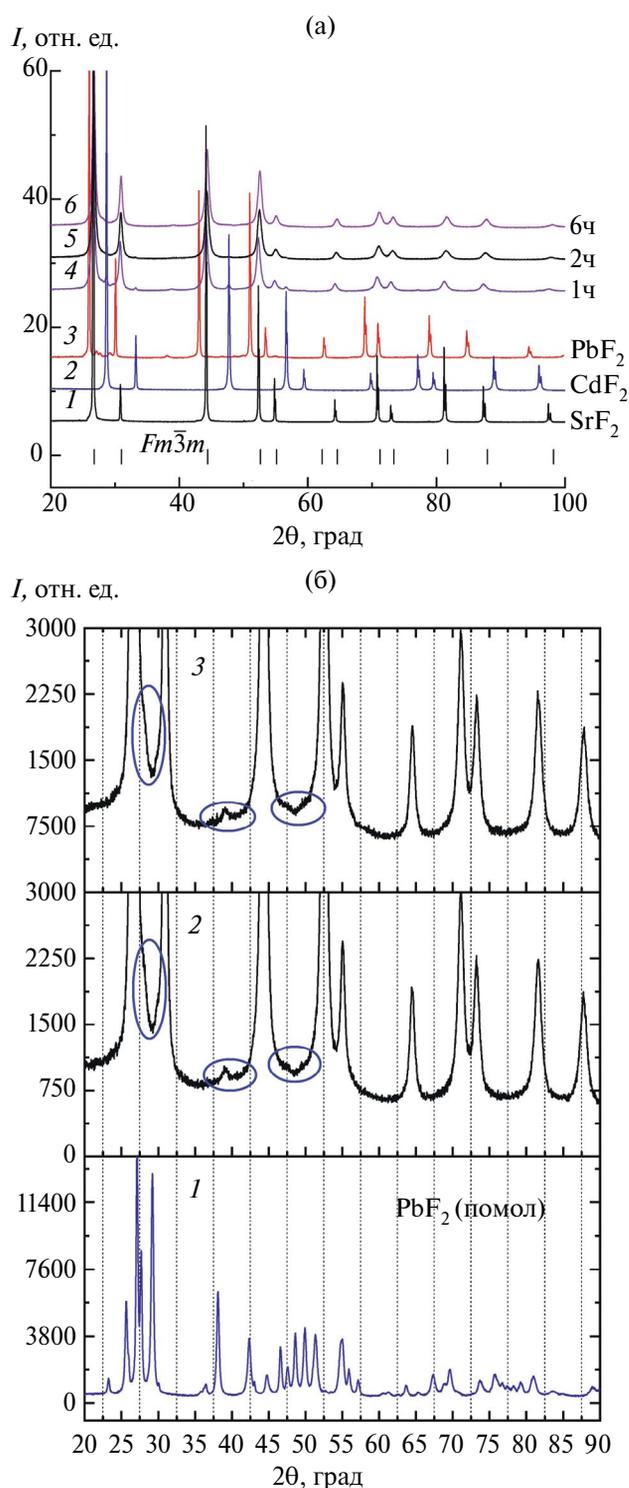
В качестве образца сравнения использовался монокристалл, выращенный ранее в серии (Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>)<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub> методом направленной кристаллизации, с  $x = 0.175$  (подробности ростового эксперимента даны в [17]). Тройной твердый раствор (Pb<sub>0.67</sub>Cd<sub>0.33</sub>)<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub> имеет инконгруэнтный характер кристаллизации/плавления, поэтому состав выращенного кристалла неоднороден по длине. Его уточняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на микроанализаторе Orbis (EDAX, США), который позволяет осуществлять неразрушающее экспресс-определение элементного состава от Na до U с пространственным

разрешением от 10 мкм. Поскольку чувствительность прибора не позволяет анализировать такие легкие элементы, как F, определялось относительное содержание катионов. Результаты анализа, проведенного в трех точках по длине кристалла, представлены на рис. 1. Видно, что состав центральной части кристалла ближе всего к исходному составу шихты. На диске, вырезанном из этой части, и были проведены кондуктометрические исследования [17]. Из-за концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации возникает развитая ячеистая структура (фото на рис. 1), которая не оказывает сильного влияния на электропроводность.

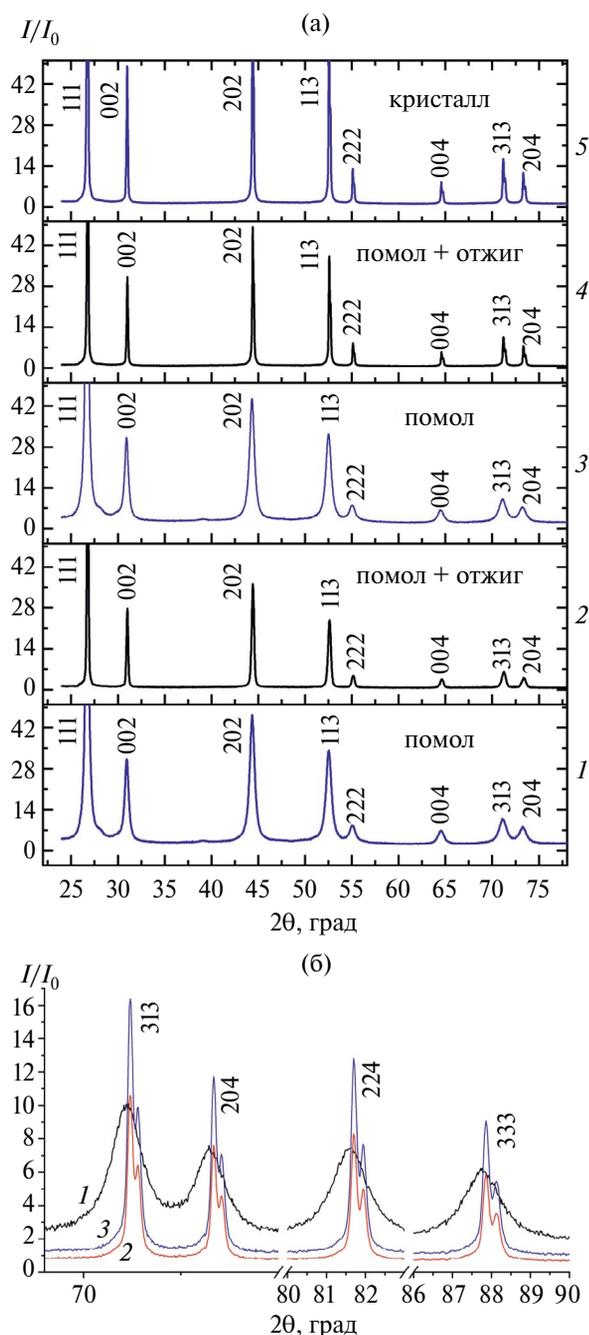
Для проведения сравнительного эксперимента твердый раствор такого же состава  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  был приготовлен механосинтезом двумя способами. Методика механохимического синтеза нанофторидов и получения фторидной нанокерамики подробно приведена в [18]. В первом способе в качестве реагентов использовали индивидуальные соединения  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , переплавленные во фторирующей атмосфере, во втором – предварительно закристаллизованный из расплава твердый раствор  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  [15] и  $\text{SrF}_2$ . Механохимическую реакцию проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM-200 с частотой вращения 600 об./мин в инертной (Ar) атмосфере. Продолжительность синтеза составляла 6 ч, масса шихты 5 г, диаметр шаров 10 мм. Отношение массы шаров к массе шихты составляло 13 : 1. Промежуточный отбор проб осуществлялся через каждый час.

Нанопорошки прессовали при комнатной температуре на прессе KarlZeiss при давлении 600 МПа в керамические таблетки диаметром 3 мм и толщиной 1.6 мм. Термический отжиг исходных керамических образцов проводили при 500 °С во фторирующей атмосфере He/CF<sub>4</sub> в течение 2 ч.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре RigakuMiniFlex 600 (излучение CuK<sub>α</sub>, Ni-фильтр). Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Параметры эле-



**Рис. 2.** Дифрактограммы отдельных компонентов (1–3) и продуктов механосинтеза в динамике (4–6) (штрихами показаны положения рефлексов Брэгга для  $\text{SrF}_2$  (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , PDF № 01-080-8190) (а); дифрактограммы твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ , полученного механосинтезом из отдельных компонентов (2) и из сплава  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  с  $\text{SrF}_2$  (3) (синим контуром обведены размытые рефлексы примесной фазы), для сравнения приведена дифрактограмма орторомбического  $\text{PbF}_2$ , полученного помолом кубического кристалла (1)(б).



**Рис. 3.** Дифрактограммы твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ , механосинтезированного из отдельных компонентов до (1) и после (2) отжига, из сплава  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$  до (3) и после (4) отжига и кристалла (5) (а); отдельные увеличенные рефлексы твердого раствора, механосинтезированного из  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$  до (1) и после (2) отжига и кристалла (3) (б).

ментарных ячеек флюоритовой фазы определяли по программе DICVOL и уточняли в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  методом полнопрофильного анализа LeBail с использованием программного обеспечения Jana2006.

Электропроводность  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе керамических образцов определяли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 в диапазонах частот  $5-5 \times 10^5$  Гц и сопротивлений  $1-10^7$  Ом. Относительная погрешность измерений  $Z^*(\omega)$  составляла 5%. На торцевые поверхности образцов наносили серебряные контакты (паста Leitsilber). Измерения комплексного импеданса  $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$  электрохимических ячеек с инертными Ag-электродами проводили при комнатной температуре. Параметры спектров импеданса определяли методом нелинейных квадратов, используя пакет программ FIRDAC [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика процесса образования твердого раствора из компонентов представлена на рис. 2а. Видно, что уже к окончанию 2 ч помола количество  $\text{CdF}_2$  снизилась до  $\sim 6$  мас. %, а после 6 ч фторид кадмия уже отсутствовал в пределах точности РФА. Основная фаза относится к типу флюорита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Можно предположить, что небольшое количество наблюдаемой примеси, которое после 1 ч помола составляло  $\sim 4$  мас. %, а после 6 ч  $1-2$  мас. %, соответствует ромбической фазе, изоструктурной низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-PbF}_2$ . На рис 2б для сравнения приведена дифрактограмма ромбического фторида свинца (спектр 1), полученного после часового помола плавленого кубического  $\text{PbF}_2$ . Как показано в [18], при получении двойного твердого раствора  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  из компонентов сначала образуется ромбическая фаза высокого давления на основе  $\alpha\text{-PbF}_2$ , которая постепенно переходит во флюоритовый твердый раствор.

Рентгенограммы продуктов механосинтеза, полученных двумя способами в течение 6 ч помола, практически идентичны (спектры 2 и 3); их фрагменты приведены на рис. 3. Параметры элементарных ячеек для нанопорошков, полученных первым и вторым способами синтеза, и монокристалла отличаются в третьем знаке (табл. 1). Оценка среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в нанопорошках по фор-

**Таблица 1.** Параметры решетки и ОКР керамических образцов  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ 

Образец	Шихта	Термический отжиг	$a$ , Å	ОКР, нм
Керамика	82.5% $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ + 17.5% $\text{SrF}_2$	—	5.7798(7)	$16 \pm 2$
		500 °C, 2 ч	5.7699(3)	$74 \pm 2$
Керамика	55.2% $\text{PbF}_2$ + 27.3% $\text{CdF}_2$ + 17.5% $\text{SrF}_2$	—	5.7792(7)	$16 \pm 2$
		500 °C, 2 ч	5.7678(5)	$25 \pm 5$
Кристалл	55.2% $\text{PbF}_2$ + 27.3% $\text{CdF}_2$ + 17.5% $\text{SrF}_2$	—	5.7717(8) [17]	—

муле Селякова–Шерера на основе рентгеновских данных дает величину  $16 \pm 2$  нм. Таким образом, способ приготовления шихты не влияет на получение твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ .

Из нанопорошков, полученных разными способами, были спрессованы по три таблетки. Средняя плотность керамики холодного прессования равна  $5.5 \pm 0.1$  г/см<sup>3</sup>, что составляет  $80 \pm 1\%$  от рентгенографической плотности ( $6.89$  г/см<sup>3</sup>) твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ , рассчитанной из денситометрических данных для  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$  [20] (по закону аддитивности). Далее для двух исходных керамических таблеток (из разной шихты) проводился отжиг при 500 °C в течение 2 ч, в результате которого плотность таблеток увеличилась до  $90 \pm 2\%$  (табл. 2), параметры элементарных ячеек незначительно уменьшились, а размер зерен увеличился (судя по ОКР). Рентгеновский профиль образца, полученного из  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$ , после отжига полностью повторяет профиль кристалла того же состава (рис. 3). Образец, синтезированный из трех компонентов, сформирован хуже: после отжига не появилось расщепления дублета  $\alpha_1/\alpha_2$ , разброс по размерам зерен несколько больше, чем у первого образца. Но эти отличия несущественны. Характерно, что примесная фаза

(низкотемпературная ромбическая или кислородсодержащая) в результате отжига исчезла.

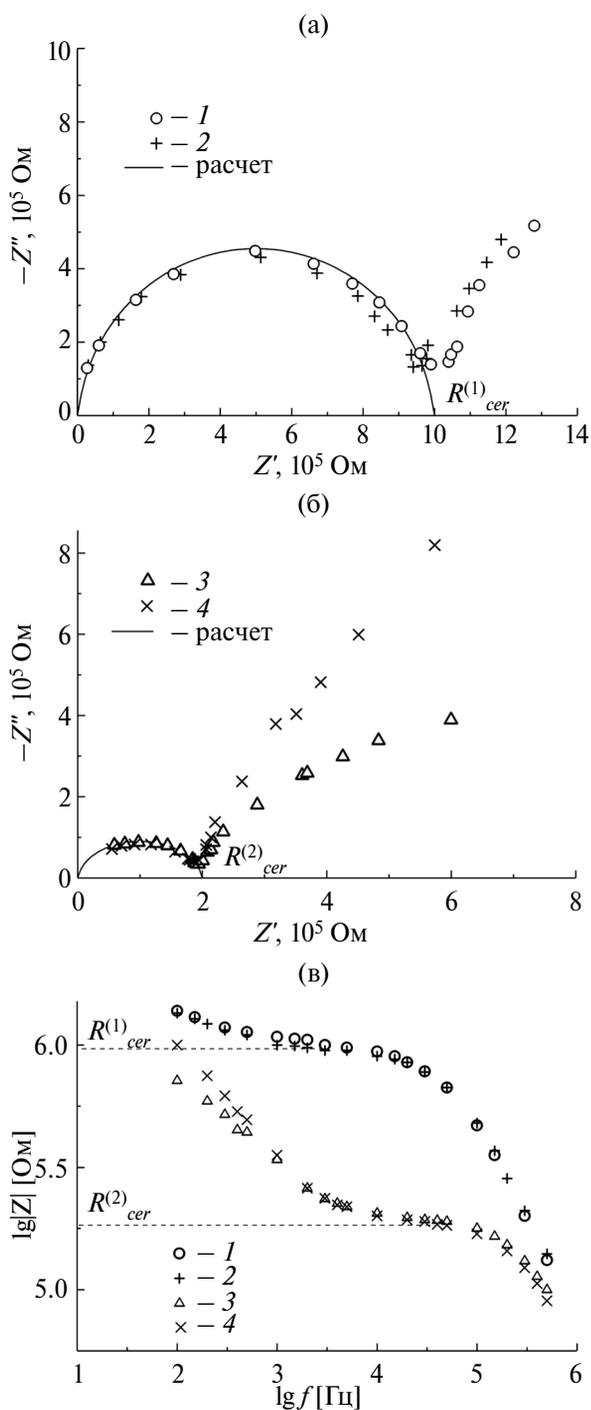
На рис. 4 показаны годографы импеданса  $Z^*(\omega)$  для электрохимической системы  $\text{Ag}|$ нанокерамика $|$  $\text{Ag}$ , в которой использовались нанопорошки, полученные двумя способами механосинтеза. Можно видеть, что годографы импеданса  $Z^*(\omega)$  для нанокерамических образцов с разными типами исходной шихты практически совпадают как до, так и после термического отжига.

Эквивалентная электрическая схема переменного тока для системы  $\text{Ag}|(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2|$  $\text{Ag}$  в общем виде показана на рис. 5, где  $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$  — общее сопротивление керамического образца,  $R_{ig}$  и  $C_{ig}$  — внутримерные (*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. Вклад внутримерной и межзеренной составляющих может быть различным, поскольку зависит от многих факторов, таких как геометрия зерен и их дефектная структура.

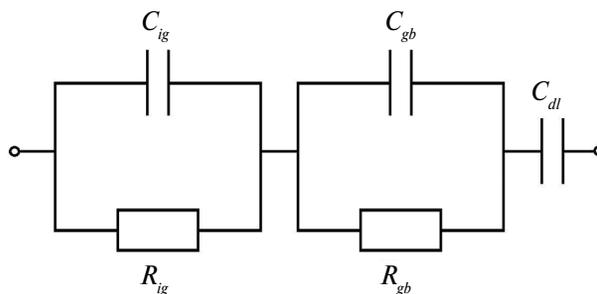
Можно видеть, что годографы импеданса ячеек  $\text{Ag}|$ нанокерамика $|$  $\text{Ag}$  позволяют определить только общее сопротивление  $R_{cer}$  керамических образцов, которое включает в

**Таблица 2.** Ионная проводимость керамических образцов  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  (комнатная температура)

Шихта	Термический отжиг	Плотность керамики, г/см <sup>3</sup>	Проводимость, См/см
55.2% $\text{PbF}_2$ + 27.3% $\text{CdF}_2$ + 17.5% $\text{SrF}_2$	—	5.43	$2.5 \times 10^{-6}$ (293 K)
	500 °C, 2 ч	5.91	$1.2 \times 10^{-5}$ (296 K)
82.5% $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ + 17.5% $\text{SrF}_2$	—	5.60	$2.4 \times 10^{-6}$ (293 K)
	500 °C, 2 ч	6.18	$1.2 \times 10^{-5}$ (296 K)



**Рис. 4.** Годографы импеданса  $Z^*(\omega)$  (а, б) и частотные зависимости модуля импеданса  $|Z|$  (в) для нанокерамических образцов  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  с Ag-электродами: 1 – керамика холодного прессования, шихта  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ ; 2 – керамика холодного прессования, шихта  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$ ; 3 – отожженная керамика, шихта  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ ; 4 – отожженная керамика, шихта  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$ .



**Рис. 5.** Эквивалентная электрическая схема для системы  $\text{Ag}[(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2]|\text{Ag}$ .

себя вклады от внутризеренного  $R_{ig}$  и межзеренного  $R_{gb}$  сопротивления.

Наличие в спектрах импеданса (рис. 4) блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса во всех образцах. Для флюоритового твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  ионный транспорт двухзарядных ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена анионами фтора. На это прямо указывают результаты исследования кристаллов  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  методом  $\text{F}^{19}$  ЯМР [21, 22], в которых обнаружена высокая диффузия ионов  $\text{F}^-$ , а также теоретические расчеты методами молекулярной динамики и квантовой химии [23, 24].

Пересечение годографа импеданса электрохимической ячейки с осью реальных сопротивлений (осью абсцисс) позволяет надежно определить сопротивление  $R_{cer}$  нанокерамики. Электропроводность керамических образцов определяли по формуле

$$\sigma_{cer} = h/(SR_{cer}),$$

где  $h$  – толщина образца и  $S$  – площадь электрода. Значения  $\sigma_{cer}$  для исходных и отожженных керамик приведены в табл. 2. Можно видеть, что значения  $\sigma_{cer}$  керамических образцов не зависят от способа приготовления шихты. После отжига  $\sigma_{cer}$  увеличивается в 4.8 раз, достигая  $1.2 \times 10^{-5}$  См/см.

Полученная величина  $\sigma_{cer}$  керамики меньше проводимости монокристалла того же состава  $\sigma_{crys} = 1.5 \times 10^{-5}$  См/см [17] на 20%. Вместе с тем, керамика  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$ , синтезированная при комнатной темпера-

**Таблица 3.** Ионная проводимость изовалентных твердых растворов на основе флюоритовых матриц  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\beta\text{-PbF}_2$  (комнатная температура)

Твердый раствор	Область гомогенности	Форма материала	Проводимость		Источник
			x	$\sigma$ , См/см	
$(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$	$0 \leq x \leq 1$	НК	0.18	$1.2 \times 10^{-5}$	Настоящая работа [17]
		МКр		$1.5 \times 10^{-5}$	
$(\text{Pb}\text{Cd})_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_2$	$0 \leq x \leq 0.07$	—//—	0.03	$5.5 \times 10^{-4}$	[13]
$\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$	$0 \leq x \leq 1$	НК	0.33	$(2-5) \times 10^{-5}$	[7]
		МК		$8 \times 10^{-5}$	[12]
		МКр		$2 \times 10^{-4}$	[9, 15]
		—//—		$3 \times 10^{-4}$	[10, 25]
$\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_2$	$0 \leq x \leq 0.009$	—//—	0.005	$3 \times 10^{-6}$	[25]
$\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$	$0 \leq x \leq 0.26$	—//—	0.12	$1 \times 10^{-5}$	[25]
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$	$0 \leq x \leq 0.33$	НК	0.20	$(1-2) \times 10^{-4}$	[26, 27]
		МК		$2 \times 10^{-4}$	[28, 29]
		МКр		$6.8 \times 10^{-4}$	[30]
$\beta\text{-PbF}_2$	—	НК	—	$1 \times 10^{-6*}$	[31]
		МК		$7 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-7}$	[12, 32]
		МКр		$1 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-7}$	[33, 34]

Примечание. НК – нанокерамика, МК – микрокерамика, МКр – монокристалл.

\*Ромбическая модификация  $\alpha\text{-PbF}_2$ .

туре, по сравнению с монокристаллом, выращенным из высокотемпературного расплава, обладает более привлекательными технологическими и механохимическими показателями.

В табл. 3 для сравнения приведены значения ионной проводимости изовалентных твердых растворов на основе флюоритовых матриц  $\beta\text{-PbF}_2$  и  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ . Содержание магния в твердом растворе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_2$  невелико ( $0 \leq x \leq 0.009$ ), проводимость монокристалла с  $x = 0.005$  выше электропроводности монокристалла  $\beta\text{-PbF}_2$  на 1–2 порядка. Растворимость бария и олова в  $\beta\text{-PbF}_2$  составляет  $0 \leq x \leq 0.26$  и  $0 \leq x \leq 0.33$  соответственно, максимальная проводимость наблюдается для составов  $\text{Pb}_{0.88}\text{Ba}_{0.12}\text{F}_2$  и  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{F}_2$ . В непрерывном твердом растворе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) проводимость максимальна при  $x = 0.33$ .

Сравнение ионной электропроводности трехкомпонентного  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  и двухкомпонентного  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  твердых растворов показывает, что допирование матрицы  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  катионами  $\text{Sr}^{2+}$  приводит к падению величины ионной проводимости на порядок. Причиной уменьшения проводимости твердо-

го раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2 = (\text{Pb}_{0.552}\text{Sr}_{0.175})\text{Cd}_{0.273}\text{F}_2$  является, по-видимому, отклонение содержания кадмия (27.3 мол. %  $\text{CdF}_2$ ) от оптимального (33 мол. %  $\text{CdF}_2$ ), реализуемого в твердом растворе  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках программы поиска, синтеза и исследования транспортных свойств ФТЭЛ проведено легирование катионами  $\text{Sr}^{2+}$  матрицы  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ , синтезирован твердый раствор состава  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  (тип флюорита) в нанокерамической форме и измерена его ионная проводимость. Керамические образцы получены механохимическим синтезом нанопорошков с последующим их прессованием. В качестве шихты для механосинтеза использованы  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{CdF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  (первый способ) или твердый раствор  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{SrF}_2$  (второй способ). В обоих случаях продукты механохимической реакции были однофазными и представляли собой трехкомпонентный твердый раствор  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  со структурой флюорита. Следы примесных фаз незначительны (менее 1–1.5 мас. %).

Параметр решетки нанопорошков твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  равен  $a = 5.772\text{--}5.778 \text{ \AA}$ . Оценка среднего размера зерен в нанопорошках по рентгеновским данным дает величину  $16 \pm 2 \text{ нм}$ . Плотность керамических образцов холодного прессования составляла 80% от рентгенографической плотности твердого раствора  $(\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33})_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{F}_2$  и увеличивалась до 90% после термического отжига при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Установлено, что способ приготовления шихты не влияет на электрофизические свойства фторидной керамики. Ионная проводимость отожженных керамических образцов равна  $\sigma_{\text{cer}} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ См/см}$  и лишь незначительно отличается от проводимости монокристалла такого же состава ( $\sigma_{\text{crys}} = 1.5 \times 10^{-5} \text{ См/см}$ ).

Легирование катионами  $\text{Sr}^{2+}$  флюоритовой матрицы  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  приводит к падению величины проводимости на порядок. Вероятно, причиной этого является отклонение содержания кадмия (27.3 мол. %  $\text{CdF}_2$ ) в твердом растворе  $(\text{Pb}_{0.552}\text{Sr}_{0.175})\text{Cd}_{0.273}\text{F}_2$  от оптимального (33 мол. %  $\text{CdF}_2$ ) для  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ .

Интересно было бы продолжить исследование влияния гетеровалентного легирования на проводимость состава  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ , поскольку известно, например, что введение  $\text{ScF}_3$  улучшает проводимость таких флюоритовых матриц, как  $\text{PbF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

Низкотемпературный (при комнатной температуре) механохимический синтез является перспективным технологическим приемом для получения многокомпонентной нанокерамики ФТЭЛ на основе флюоритовой модификации  $\text{PbF}_2$ . Однако требуется оптимизировать условия термической обработки для получения высокоплотной керамики (с плотностью  $> 95\%$ ). Эту методику можно рассматривать в качестве альтернативной по отношению к традиционному высокотемпературному синтезу керамических ФТЭЛ.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования

ЦКП Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nowroozi M., Mohammad I., Mobiyani P., Wis-sel K., Munnangi A.R., Clements O.* Fluoride Ion Batteries – Past, Present, and Future // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 5980–6012. <https://doi.org/10.1039/D0TA11656D>
  2. *Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hormann N.* Fluoride Ion Batteries: Theoretical Performance, Safety, Toxicity, and a Combinatorial Screening of New Electrodes // *J. Fluor. Chem.* 2016. V. 182. P. 76–90. <https://doi.org/10.1016/j.fluchem.2015.12.002>
  3. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 870–892.
  4. *Fergus J.W.* The Application of Solid Fluoride Electrolytes in Chemical Sensors // *Sens. Actuators, B*. 1997. V. 42. P. 119–130.
  5. *Patro L.N.* Role of Mechanical Milling on the Synthesis and Ionic Transport Properties of Fast Fluoride Ion Conducting Materials // *J. Solid State Electrochem.* 2020. V. 24. P. 2219–2232. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x>
  6. *Preishuber-Pflugl F., Wilkening M.* Mechanochemically Synthesized Fluorides: Local Structures and Ion Transport // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 8675–8687. <https://doi.org/10.1039/c6dt00944a>
- Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Ивановская Н.А., Орехов А.С.* Ионная проводимость керамик  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ , полученных механоуплавлением компонентов и механодиспергированием кристаллического твердого рас-

- твора // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 318–324.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476122020205>
7. Ji Q., Melnikova N.I., Glumov O.V., Trefilov I.O., Eliseeva S.N., Murin I.V. Mechanochemical Synthesis, Microstructure and Electrochemical Properties of Solid Electrolytes with Stabilized Fluorite-type Structure in the  $\text{PbF}_2\text{-SrF}_2\text{-KF}$  System for Solid State Fluorite-ion Batteries // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 11. P. 16901–16908. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051>
  8. Сорокин Н.И. Подвижность носителей заряда в кристаллах суперионного проводника  $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$  // *ФТТ.* 2015. Т. 57. № 7. С. 1325–1328.
  9. Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M., Buchinskaya I.I., Zhurova E.A. Structural Features of Fluoride-Ion Transport in  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  Single Crystals // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003. V. 5. P. 627–634.
  10. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Pb}, \text{Cd}$ ) // *ФТТ.* 2002. Т. 44. № 8. С. 1506–1512.
  11. Мурин И.В., Чернов С.В. Электрические свойства твердых растворов в системе  $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$  // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1982. Т. 18. № 1. С. 168–169.
  12. Сорокин Н.И., Бучинская И.И. Ионная проводимость кристаллов флюоритового твердого раствора системы  $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-MnF}_2$  // *Кристаллография.* 2022. Т. 67. № 6. С. 971–976. <https://doi.org/10.31857/S0023476122060248>
  13. Бучинская И.И., Федоров П.П., Сорокин Н.И., Акчурун М.Ш., Соболев Б.П. Исследование разреза  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2\text{-NaF}$  и композитных материалов на его основе // *Журн. неорган. химии.* 1996. Т. 41. № 1. С. 172–176.
  14. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Ионная проводимость монокристаллов  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  и  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2\text{:Ce}^{3+}$  // *Журн. неорган. химии.* 1992. Т. 37. № 12. С. 2653–2656.
  15. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // *Успехи химии.* 2004. Т. 73. № 4. С. 404–434.
  16. Buchinskaya I.I., Goryachuk I.O., Sorokin N.I., Sokolov V.I., Karimov D.N.  $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-SrF}_2$  Ternary Solid State Solution: Crystal Growth and Investigation // *Cond. Matter.* 2023. V. 8. P. 73. <https://doi.org/10.3390/condmat8030073>
  17. Бучинская И.И., Ивановская Н.А. Механосинтез флюоритового твердого раствора в системе  $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$  // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 6. С. 972–977. <https://doi.org/10.31857/S0023476120060107>
  18. Dugas J.R., Breiter M.W. Measurements of Large Impedances in a Wide Temperature and Frequency Range // *Electrochim. Acta.* 1996. V. 41. P. 993–1001. [https://doi.org/10.1016/0013-468\(95\)00430-0](https://doi.org/10.1016/0013-468(95)00430-0)
  19. Sobolev B.P. Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Barcelona: Institut D'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
  20. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Структурные особенности кристаллического твердого раствора  $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$  по данным  $^{19}\text{F}$  ЯМР // *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45. № 2. С. 296–298.
  - Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А., Мас-тихин В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$  методом ядерно-магнитного резонанса // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т. 42. № 12. С. 2092–2097.
  - Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Наноразмерные эффекты в твердых растворах  $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$  // *Кристаллография.* 2019. Т. 64. № 6. С. 925–929. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050175>
  - Готлиб И.Ю., Мурин И.В., Пиотровская И.В., Бродская Е.А. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  в широком интервале температур: структурные характеристики и движение ионов фтора // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 3. С. 358–367.
  21. Trnovcova V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I., Smatko V., Hanic F. Fast Ionic Conductivity of  $\text{PbF}_2\text{:MF}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Cd}$ ) and  $\text{PbF}_2\text{:ScF}_3$  Single Crystals and Composites // *Solid State Ionics.* 1999. V. 119. P. 181–189.
  22. Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K., Tanaka S. Dielectric Relaxation Properties of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$

- Solid Solutions Prepared by Mechanochemical Milling // *J. Phys. D.* 2007. V. 40. P. 6020–6025. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/19/037>
23. *Uno M., Onitsuka M., Ito Y., Yoshikado S.* Synthesis and Evaluation of  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  by Mechanical Milling // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2493–2498. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.028>
- Ito Y., Mukoyama T., Ashio K., Yamamoto K., Suga Y., Yoshikado S., Julien C., Tanaka T.* Ionic Conductivity and Crystal Structure of  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  ( $x \leq 0.3$ ) // *Solid State Ionics.* 1998. V. 106. P. 291–299.
24. *Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L.* High Ionic Conductivity in New Fluorine Compounds of Tin II. 2. On the Binary System  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$  // *Solid State Ionics.* 1981. V. 2. P. 91–94.
25. *Yoshikado S., Ito Y., Reau J.M.* Fluoride Ion Conduction in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  Solid Solution System // *Solid State Ionics.* 2002. V. 154–155. P. 503–509.
26. *Scheiber T., Gombotz M., Hogrefe K., Wilkening H.M.R.* Fluoride Ion Dynamics in Nanocrystalline  $\alpha\text{-PbF}_2$ : On the Tremendous Impact of Structural Disorder on  $\text{F}^-$  Anion Hopping in Poor Ion Conductors // *Solid State Ionics.* 2022. V. 387. P. 116077. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116077>
27. *Liang C.C., Joshi A.V.* Conduction Characteristics of Polycrystalline Lead Fluoride // *J. Electrochem. Soc.* 1975. V. 122. № 4. P. 466–470.
28. *Eicken J., Gunsser W., Chernov S.V., Murin I.V.* Electrical and EPR Studies of Heterovalent Solid Solutions Based on Superionic  $\beta\text{-PbF}_2$  // *Solid State Ionics.* 1992. V. 53–56. P. 843–848.
29. *Bonne R.W., Schoonman J.* The Ionic Conductivity of Beta Lead Fluoride // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. № 1. P. 28–35.