

УДК 544.623, 546.161, 548.734

# ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНО- И МИКРОРАЗМЕРНОЙ КЕРАМИКИ ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА

© 2025 г. Н. И. Сорокин<sup>1, \*</sup>, А. В. Кошелев<sup>1</sup>,  
Н. А. Архарова<sup>1</sup>, Д. Н. Каримов<sup>1, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Отделение “Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова”  
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”,  
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

\*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

\*\*e-mail: dnkarimov@gmail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 21.11.2024 г.

Продолжены исследования по разработке технологии синтеза нанокерамических электролитов на основе высокопроводящих нестехиометрических тисонитовых (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) твердых растворов. Получены нано- и микроразмерные образцы керамики состава  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ , исследованы их рентгенографические, структурно-морфологические и кондуктометрические характеристики. Исходный твердый электролит синтезировали методом спонтанной кристаллизации расплава во фторирующей атмосфере, затем измельчали в ступке и в шаровой мельнице для получения порошка разных фракций и прессовали холодным способом. Обнаружено, что наноразмерная керамика обладает более высокими электролитическими характеристиками в сравнении с микрокерамикой. Ионная проводимость нанокерамики  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  составляет  $\sigma_{dc} = 4.7 \times 10^{-3}$  См/см при 500 К, энергия активации ионного переноса обусловлена миграцией вакансий фтора на межзеренных границах и составляет  $\Delta H_a = 0.43$  эВ ( $T < 560$  К) и 0.27 эВ ( $T > 560$  К). Катионный состав изученного многокомпонентного твердого электролита является перспективным для дальнейшей оптимизации синтеза фторидной нанокерамики и ее практического применения в твердотельных электрохимических устройствах.

**Ключевые слова:** нанофториды, твердые электролиты, трифториды РЗЭ, структура тисонита, керамический синтез

**DOI:** 10.31857/S0002337X25010092, **EDN:** KFQLFV

## ВВЕДЕНИЕ

Работа является продолжением исследований, направленных на оптимизацию состава трехкомпонентных фаз  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  со структурой тисонита (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ), где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ , по величине ионной проводимости [1]. Тисонитовые фторидные фазы активно используются в качестве фторпроводящих твердых электролитов (ФТЭ) во фтор-ионных источниках тока [2–5]. Твердые растворы  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  в виде поликристаллических сплавов обладают высокой внутризеренной (внутрикристаллитной) ионной электропроводностью при комнатной температуре [1]. Максимальная внутризеренная проводимость  $\sigma_{293\text{K}} = 1.3 \times 10^{-3}$  См/см наблюдается для стронцийсодержащего состава, она существенно превышает ионную электропроводность объемных кристаллов  $\text{R}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$ ) [6].

Для практического применения ФТЭ в твердотельных электрохимических устройствах (особенно в источниках химической энергии) большой интерес представляет керамическая технологическая форма, которая может быть реализована на основе микро- и наноразмерных кристаллических порошков [7–9]. В настоящее время нанопорошки тисонитовых ФТЭ широко применяют в конструкциях источников химической энергии нового поколения [2–5, 10–12].

Учитывая результаты [1], для разработки стратегии получения ФТЭ в нанокерамической форме выбран трехкомпонентный твердый раствор состава  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ .

Целью работы является синтез и сравнительный анализ ион-проводящих свойств нано-

и микрокерамики холодного прессования на основе электролита данного состава.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамический синтез  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  выполняли в три этапа. На первом этапе проводили спонтанную кристаллизацию расплава  $47.5\text{CeF}_3 + 47.5\text{PrF}_3 + 5\text{SrF}_2$  во фторирующей атмосфере  $\text{CF}_4 : \text{He} = 1 : 10$  по модифицированной методике [13]. В качестве реактивов использовали коммерческие порошки  $\text{SrF}_2$  (99.995 мас.%, Sigma-Aldrich),  $\text{CeF}_3$  и  $\text{PrF}_3$  (99.99 мас.%, “Ланхит”). Для гомогенизации расплав выдерживали при температуре 1823 К в течение 2 ч и затем охлаждали со скоростью 100 К/ч. По данным рентгенофазового анализа (РФА), затвердевший сплав является однофазным и представляет собой твердый раствор замещения со структурой тисонита (пр. гр.  $P3c1$ ,  $a = 7.1077(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.2738(2) \text{ \AA}$  [1]).

Из части поликристаллического сплава вырезали плоскопараллельный монолитный образец толщиной 2 мм и площадью  $10 \text{ мм}^2$ , на котором выполняли температурные электрофизические измерения для сравнительного анализа с керамическими образцами. Отметим, что в [1] были проведены электрофизические измерения образца сплава аналогичного состава с существенно большей толщиной (10 мм) и только при комнатной температуре.

Полученный сплав перетирали на воздухе в яшмовой ступке в микроразмерный порошок, который прессовали на механическом прессе CarlZeiss (давление 500 МПа, время прессования 10 мин) в керамическую таблетку диаметром 3 и толщиной 1.8 мм.

Далее полученный микропорошок переводили в планетарной шаровой мельнице Retch-200 в наноразмерный порошок. Процедуру помола проводили в атмосфере Ag в течение 2 ч сухим способом. Частота вращения планетарного диска составляла 10 Гц. Использовалась размольная гарнитура из хромированной стали. Соотношение масс размольных шаров и материала составляло 16 : 1, удельная энергия измельчения — 2.2 кДж/г. Нанопорошок прессовали на гидравлическом прессе ПЛГ-25 (давление 500 МПа, время прессования 10 мин) в керамическую таблетку диаметром 10 и толщиной 3.2 мм.

Плотность  $\rho$  цилиндрических таблеток определяли методом взвешивания (аналитические весы A&D GH-200,  $\pm 10^{-4}$  г) с учетом их геометрических размеров. Относительная погрешность измерений  $\rho$  равна 5%.

Перед электрофизическими измерениями термический отжиг спрессованных образцов не проводился, т.е. исследовали электрофизические свойства керамики холодного прессования.

Фазовый состав микро- и нанопорошков контролировали методом РФА на рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Регистрацию дифрактограмм проводили в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$ . Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2017). Для уточнения параметров элементарной ячейки использовался пакет программ Jana2006.

Микроструктуру и элементный анализ микро- и нанопорошков изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Scios с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDAX (FEI, США).

Постоянно-токовую электропроводность  $\sigma_{dc}$  керамических образцов и сплава определяли из спектров комплексного импеданса  $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$  в диапазоне частот  $5\text{--}5' \times 10^5$  Гц на приборе Tesla BM-507. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber, которую наносили на торцы образцов. Температурные электрофизические измерения проводили в вакууме  $\sim 10^{-1}$  Па в интервале температур 295–826 К в режиме охлаждения. Описание экспериментальной установки и методика импедансных измерений приведены в [14, 15]. Относительная погрешность измерений  $Z^*(\omega)$  равна 5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков ФТЭ  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ , приготовленных двумя способами. Уточненные параметры элементарной ячейки тисонитового твердого раствора равны  $a = 7.1077(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.2738(2) \text{ \AA}$  и совпадают с данными [1]. В случае порошка, полученного механическим диспергированием в планетарной мельнице, фазовых трансформаций не наблюдается, брэгговские пики на рентгенограмме значительно уширены, что подтверждает его наноразмерность (размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Селякова–Шерера, составляет  $18 \pm 1 \text{ нм}$ ). Результаты энергодисперсионного анализа нанопорошка (вставка на рис. 1) подтверждают неизменность его количественного элементного состава, соответствующего составу исходной шихты, в процессе высокоэнергетического помола.

По данным электронной микроскопии (рис. 2), в процессе ручного перемалывания исходного монокристалла  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  наблюдается преимущественное образование суб-

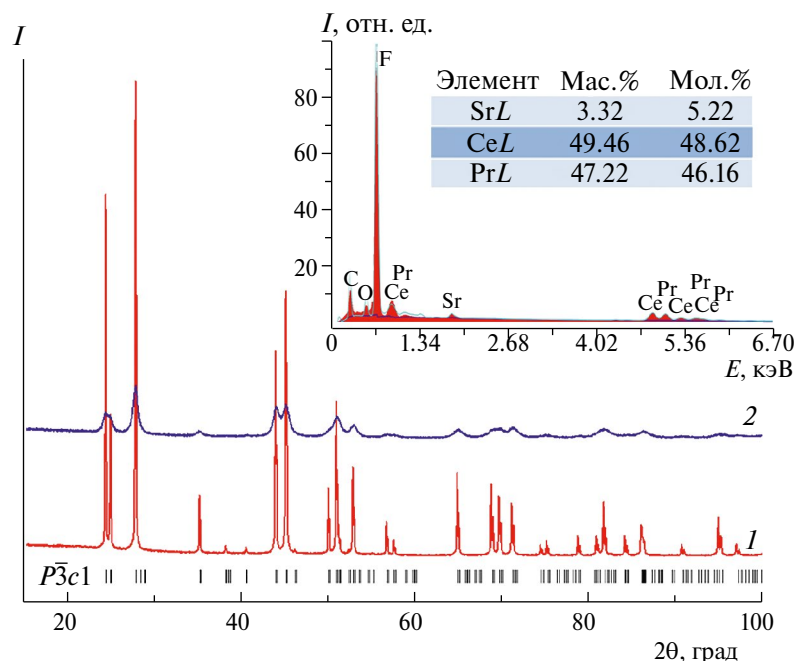


Рис. 1. Рентгенограммы микро- (1) и нанопорошков (2)  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ; на вставке — энергодисперсионный спектр нанопорошка.

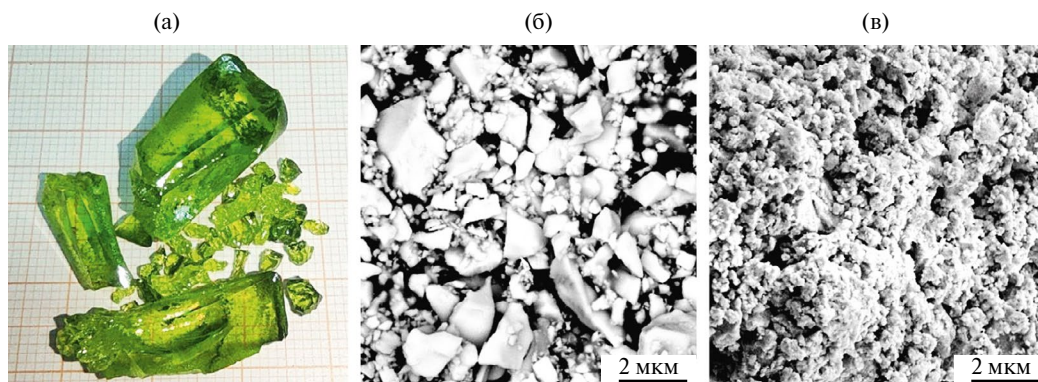


Рис. 2. Внешний вид блоков  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  и СЭМ-изображения полученных микро- и нанопорошков.

микро- и микроразмерных частиц нерегулярной формы в диапазоне от 0.15 до 3.0 мкм. Образец, полученный после дальнейшего высокоэнергетического диспергирования микропорошка в шаровой мельнице, содержит отдельные наночастицы (40–100 нм) и их агломераты с размерами от 0.18 до 1.2 мкм. В [15] для порошков тисонитового твердого раствора близкого состава  $\text{Pr}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{F}_{2.97}$ , подвергнутых перетиранию аналогичными способами, были получены кристаллические зерна с размерами 1–5 мкм и 10–100 нм для ручного и механического диспергирования соответственно.

На рис. 3 показаны годограф импеданса  $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$  в комплексной плоскости  $Z'$ ,  $-Z''$

(диаграмма Найквиста) и полная эквивалентная электрическая схема для исследуемого нанокерамического образца  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  с Ag-электродами. Значения плотности спрессованных таблеток из микро- и нанопорошков (от теоретического значения  $\rho_x = 6.109$  г/см [16]) приведены в табл. 1 и не превышают 84%. Годографы импеданса для микрокерамики и сплава имеют аналогичный вид. В общем виде идеальная эквивалентная электрическая схема для изученных поликристаллических образцов и сплава содержит внутризеренные сопротивление  $R_{ig}$  и емкость  $C_{ig}$ , межзеренные сопротивление  $R_{gb}$  и емкость  $C_{gb}$ , а также емкость двойного слоя границы образец/электрод  $C_{dl}$ .

**Таблица 1.** Относительная плотность ( $\rho/\rho_x$ ), полная проводимость керамических образцов ( $\sigma_{cer}$ ) и сплава ( $\sigma_{alloy}$ ), энтальпия активации ионного переноса ( $\Delta H_a$ ) для твердого электролита  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$

Образец	$\rho/\rho_x$ , %	$\sigma_{cer}/\sigma_{alloy}$ , См/см		$\Delta H_a$ , эВ
		293 К	500 К	
МК	74	$5.7 \times 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{-4}$	0.47 ( $T < 580$ К) 0.30 ( $T > 580$ К)
НК	84	$7.0 \times 10^{-6}$	$4.7 \times 10^{-3}$	0.43 ( $T < 560$ К) 0.27 ( $T > 560$ К)
Сплав	100	$2.2 \times 10^{-4}$ $1.1 \times 10^{-4}$ [1]	$7.7 \times 10^{-3}$	0.25 ( $T < 560$ К) 0.20 ( $T > 560$ К)

Примечание. МК — микрокерамика, НК — нанокерамика.

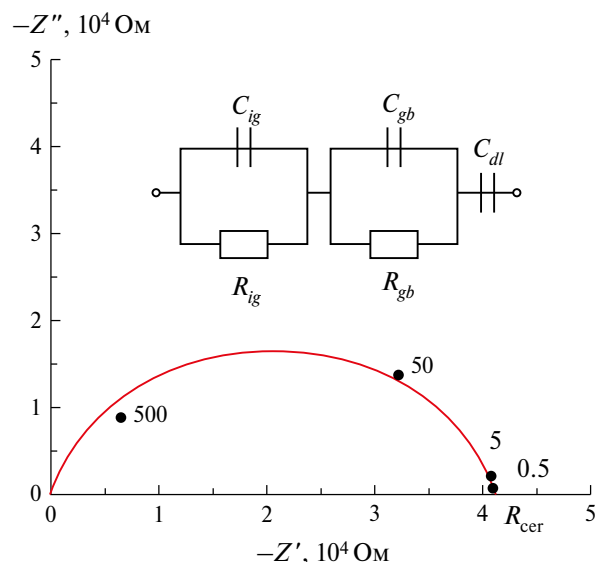
Вид годографов  $Z^*(\omega)$  для исследуемых образцов не позволяет разделить вклады внутризеренного ( $R_{ig}$ ) и межзеренного ( $R_{gb}$ ) сопротивлений в полное сопротивление образцов  $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$  ( $R_{alloy} = R_{ig} + R_{gb}$ ), поскольку выполняется условие  $R_{gb} \gg R_{ig}$ . Значения сопротивлений  $R_{cer}$  и  $R_{alloy}$  определяли по пересечению годографа импеданса  $Z^*(\omega)$  с осью действительных сопротивлений. После этого с учетом геометрических размеров рассчитывали полную проводимость образцов:

$$\sigma_i = h/(R_i S),$$

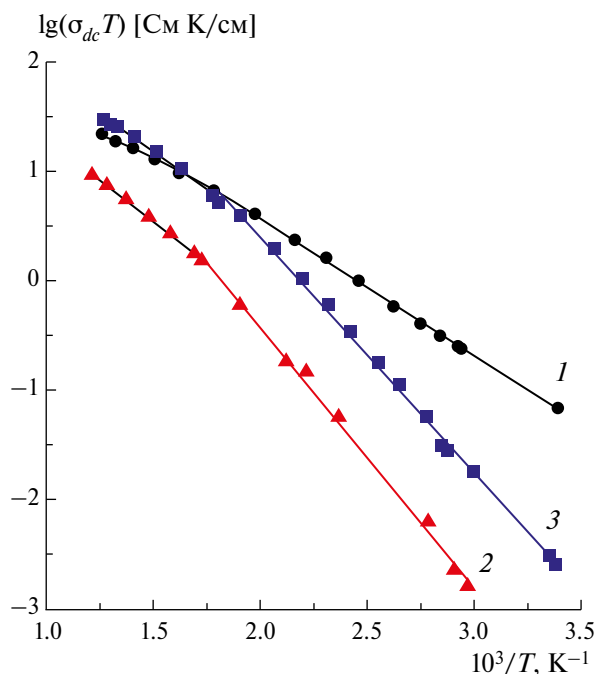
где  $h$  — толщина образца,  $S$  — площадь электродов,  $R_i$  — полное сопротивление керамики ( $R_{cer}$ ) и сплава ( $R_{alloy}$ ).

На рис. 4 показаны температурные зависимости электропроводности для микро- и наноразмерной керамики и сплава изученного твердого электролита. Значения проводимости  $\sigma_{cer}$  изменяются в температурном интервале 337–826 К от  $4.7 \times 10^{-6}$  до  $1.2 \times 10^{-2}$  См/см (в  $2.5 \times 10^3$  раза) и в интервале 295–790 К от  $8.3 \times 10^{-6}$  до  $3.9 \times 10^{-2}$  См/см (в  $4.7 \times 10^3$  раза) для микро- и наноразмерных образцов соответственно. Для сравнения значения проводимости сплава  $\sigma_{alloy}$  в температурном интервале 295–796 К изменяются от  $2.3 \times 10^{-4}$  до  $2.9 \times 10^{-2}$  См/см (в  $1.3 \times 10^2$  раза).

На зависимостях  $\sigma_{dc}(T)$  для всех образцов наблюдаются изгибы при 560–580 К, которые разделяют их на два участка. Такая особенность температурной зависимости ионной проводимости типична для фторидных твердых электролитов со структурой тисонита и определяется участием в механизме ионного переноса вакансий фтора, расположенных в разных структурных позициях [17–19].



**Рис. 3.** Годограф импеданса  $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$  (диаграмма Найквиста) для системы Ag | нанокерамика  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  | Ag при 298 К;  $R_{cer} = 4.1 \times 10^4$  Ом (экстраполяция); цифры у кривой указывают частоту в кГц; на вставке показана полная эквивалентная электрическая схема для этой электрохимической системы.



**Рис. 4.** Температурные зависимости проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  для твердого электролита  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ : 1 — сплав ( $\sigma_{alloy}$ ); 2 и 3 — микро- и нанокерамика соответственно ( $\sigma_{cer}$ ).

**Таблица 2.** Ионная проводимость исследованной нанокерамики  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  и нанокерамики  $\text{La}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ), используемой во фтор-ионных источниках тока

Нанокерамика	Метод синтеза	$\sigma_{\text{cer}}$ См/см		Источник
		293 К	433 К	
$\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$2 \times 10^{-6*}$	$3 \times 10^{-4}$	[20]
$\text{Nd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$3 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-4}$	[20]
$(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$7.0 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-3}$	Настоящая работа
$\text{Pr}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$1.7 \times 10^{-7**}$	—	[15]
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$3 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-4}$	[20]
	МХС	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4}$	[21]
	—«—	$6 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-5}$	[7]
$\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	МД	$2 \times 10^{-6*}$	$3 \times 10^{-4}$	[20]
	МХС	$8 \times 10^{-8}$	$9 \times 10^{-5}$	[22]
	—«—	$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-4}$	[23]
	—«—	$2 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-4}$	[9]
$\text{La}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_{2.90}$	МХС	$2 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-4}$	[22]
	—«—	$1 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-5}$	[24]
	—«—	$5 \times 10^{-7}$	$2.8 \times 10^{-4}$	[2]
	—«—	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-3}$	[25]

Примечание. МД — механическое диспергирование, МХС — механохимический синтез.

\* Экстраполяция.

\*\* Без нагрева.

Зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  для керамики и сплава удовлетворяют уравнению Аррениуса—Френкеля

$$\sigma_{dc} = (A/T) \exp(-\Delta H_a/kT),$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $\Delta H_a$  — энтальпия активации ионного транспорта. В табл. 1 приведены электролитические характеристики керамических образцов и сплава (для сравнения) твердого электролита  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ . Нанокерамика холодного прессования по сравнению с микрокерамикой обладает более высокой величиной  $\sigma_{\text{cer}}$ . Механизм ионной проводимости в керамике и сплаве, находящихся в поликристаллическом состоянии, обусловлен миграцией вакансий фтора на межзеренных границах ( $\Delta H_a = 0.2\text{--}0.5$  эВ).

В табл. 2 приведены результаты сравнительного анализа проводимости  $\sigma_{\text{cer}}$  для синтезированной нанокерамики с литературными данными по проводимости наноразмерных тисонитовых твердых растворов  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  и  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  ( $y = 0.05, 0.1$ ), полученных механохимическим синтезом и не подвергнутых термическим отжигам. Можно видеть, что исследованная нанокерамика  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  не уступает лучшим образцам нанокерамики тисонитовых ФТЭ, применяемых во фтор-ионных источниках тока.

Нарушения стехиометрии в тисонитовых кристаллах  $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$  ( $\text{R} = \text{La--Lu}$ ,  $\text{Y}$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ,

$\text{Cd}, \text{Pb}$ ) далеко не всегда сопровождаются ростом  $\sigma_{293\text{K}}$ , достаточным для работы электрохимических устройств [6, 17, 26–28]. Ниже условной границы  $\sigma_{293\text{K}} = 10^{-4}$  См/см применение ФТЭ в батареях считается нежелательным из-за их недостаточной проводимости [2, 29, 30]. При температурах выше 350 К значения проводимости нанокерамики  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  лежат выше границы  $\sigma_{\text{cer}} > 10^{-4}$  См/см.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статья посвящена разработке технологии получения ФТЭ в керамическом состоянии для практического применения в электрохимических устройствах. С этой целью изготовлена микро- и наноразмерная керамика состава  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  со структурой тисонита (пр. гр.  $P3c1$ ) и исследованы ее рентгенографические, структурно-морфологические и кондуктометрические характеристики.

Обнаружено, что нанокерамика холодного прессования по сравнению с микрокерамикой обладает более высокими электролитическими характеристиками. Ионная проводимость нанокерамики  $(\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  равна  $4.7 \times 10^{-3}$  См/см при 500 К. Энтальпия активации ионного переноса, обусловленная миграцией вакансий фтора на межзеренных границах, составляет 0.43 эВ ( $T < 560$  К) и 0.27 эВ ( $T > 560$  К).

Трехкомпонентный ФТЭ ( $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ) обладает более высокой ионной электропроводностью, чем двухкомпонентные  $\text{R}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Для изученного состава тисонитового ФТЭ значения проводимости  $\sigma_{\text{cer}}$  нанокерамики холодного прессования при  $T > 350$  К превышают уровень  $10^{-4}$  См/см, необходимый для работы химических источников тока.

Таким образом, наноразмерная керамика состава ( $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$ ) перспективна для использования во фтор-ионных источниках тока. Однако плотность нанокерамики составляла 84% от теоретического значения, поэтому необходимо продолжить исследования по синтезу высокоплотной (с плотностью выше 95%) наноразмерной керамики ФТЭ со структурой тисонита.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части характеристики полученных образцов с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”; получение объемных и наноразмерных образцов, исследование их электрофизических свойств выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00479 (<https://rscf.ru/project/23-23-00479>).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sorokin N.I., Karimov D.N. Optimization of the solid electrolytes composition in  $\text{MF}_2\text{--LaF}_3\text{--NdF}_3$  and  $\text{MF}_2\text{--CeF}_3\text{--PrF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) systems by room ionic conductivity // *Crystallogr. Rep.* 2024. V. 69. № 6. P. 924–930. <https://doi.org/10.1134/S1063774524602144>
2. Anji Reddy M., Fichtner M. Batteries based on fluoride shuttle // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 17059–17062. <https://doi.org/10.1039/C1JM13535J>
3. Zhang M., Cao X., Hao Y., Wang H., Pu J., Chi B., Shen Z. Recent progress, challenges and prospects of electrolytes for fluoride-ion batteries // *Energy Rev.* 2024. V. 3. P. 100083. <https://doi.org/10.1016/j.enrew.2024.100083>
4. Kawahara K., Ishikawa R., Sasano S., Shibata N., Ikuhara N.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_{3-x}$ : a solid-state electrolyte for fluoride ion battery with high ionic conductivity and wide electrochemical potential window // *J. Electrochem. Soc.* 2024. V. 171. P. 110508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad8d10>
5. Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M. The case for fluoride-ion batteries // *Joule*. 2021. V. 5. P. 2823–2844. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
6. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита ( $\text{LaF}_3$ ). Часть 2. Нестехиометрические фазы  $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$  ( $\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$ , Y;  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 123–129. <https://doi.org/10.7868/S0023476114040195>
7. Breuer S., Langhammer S., Kiesel A., Wilkening M. F Anion dynamics in cation-mixed nanocrystalline  $\text{LaF}_3\text{:SrF}_2$  // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 13669–13681. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2361-x>
8. Motohashi K., Nakamura T., Kimura Y., Uchimoto Y., Amezawa K. Influence of microstructures on conductivity in tysonite-type fluoride ion conductors // *Solid State Ionics*. 2019. V. 338. P. 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.023>
9. Chable J., Martin A.G., Bourdin A., Body M., Legein C., Jouanneaux A., Crosnier-Lopez M.P., Galven C., Dieudonné B., Leblanc M., Demourgues A., Maisonneuve V. Fluoride solid electrolytes: from microcrystalline to nanostructured tysonite-type  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 692. P. 980–988. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
10. Duvel A., Bednarcik J., Sepelak V., Heitjans P. Mechanochemical synthesis of the fast fluoride ion conductor  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  — from the fluorite to the tysonite structure // *J. Phys. Chem.* 2014. V. 118. P. 7117. <https://doi.org/10.1021/jp410018t>
11. Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M. Solid electrolytes for fluoride ion batteries: ionic conductivity in polycrystalline tysonite-type fluorides // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 2103–2110. <https://doi.org/10.1021/am4052188>
12. Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н., Жмурова З.И., Голубев А.М., Соболев Б. П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R}$  — редкоземельные элементы) и их упорядочение. Часть 10. Упорядочение при спонтанной кристаллизации и отжиге сплавов  $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{R} = \text{Tb} - \text{Lu}$ , Y) с 23.8–36.1 мол.%  $\text{RF}_3$  // *Кристаллография*. 2015. Т. 60. № 1. С. 158–169. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010245>
13. Buchinskaya I.I., Arkharova N.A., Ivanova A.G., Sorokin N.I., Karimov D.N. Synthesis, microstructure, and electrical conductivity of eutectic composites in  $\text{MF}_2\text{--RF}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $\text{R} = \text{La-Nd}$ ) systems // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. № 8. P. 330. <https://doi.org/10.3390/jcs7080330>
14. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. Ионный перенос

- в твердых растворах  $R_{1-x}Sr_xF_{3-x}$  со структурой типа  $LaF_3$  (тисонита) // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310–319.
15. Сорокин Н.И., Архарова Н.А., Каримов Д.Н. Синтез наноразмерного твердого электролита  $Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  и исследование влияния термообработки на ионную проводимость фторидной нанокерамики // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 4. С. 676–684. <https://doi.org/10.31857/S0023476124040145>
  16. Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Зависимости плотности монокристаллов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ;  $R$  – редкоземельные элементы) от состава // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952–956. <https://doi.org/10.7868/S0023476113060222>
  17. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B. Photonic & electronic properties of fluoride materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801639-8.00021-0>
  18. Мурин И.В., Глумов О.В., Амелин Ю.В. Механизм ионного переноса в  $LaF_3$  // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1474–1478.
  19. Roos A., van de Pol F.C.M., Keim R., Schoonman J. Ionic conductivity in tysonite-type solid solutions  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191–203. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(84\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(84)90030-4)
  20. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Соболев Б.П. Ионная проводимость керамик холодного прессования из помола синтезированных реакцией в расплаве твердых электролитов  $R_{0.95}M_{0.05}F_{2.95}$  ( $R = La, Nd$ ;  $M = Ca, Sr, Ba$ ) // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 286–289. <https://doi.org/10.7868/S002347611402026X>
  21. Chable J. Fluoride solid electrolytes for fluoride ion battery // Thesis. 2015 (in French). <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01266054>
  22. Chable J., Dieudonne B., Body M., Legein C., Crosnier-Lopez M.-P., Galven C., Mauvy F., Durand E., Fourcade S., Sheptyakov D., Leblanc M., Maisonneuve V., Demourgues A. Fluoride solid electrolytes: investigation of the tysonite-type solid solutions  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  ( $x < 0.15$ ) // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 45. P. 19625–19635. <https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
  23. Breuer S., Gombotz M., Pregartner V., Hanzu I., Martin H., Wilkening R. Heterogeneous F anion transport, local dynamics and electrochemical stability of nanocrystalline  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481–503. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
  24. Gombotz M., Pregartner V., Hanzu I., Wilkening H.M.R. Fluoride-ion batteries: on the electrochemical stability of nanocrystalline  $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$  against metal electrodes // Nanomaterials. 2019. V. 9. P. 1517. <https://doi.org/10.3390/nano9111517>
  25. Bratia H., Thien D.T., Pohl H.P., Chakravadhanula V.S.K., Fawey M.H., Kübel C., Fichtner M. Conductivity optimization of tysonite-type  $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$  solid electrolytes for advanced fluoride ion battery // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707–23715. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b04936>
  26. Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита ( $LaF_3$ ). Часть I. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$  ( $R = La-Lu, Y$ ) // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 609–622. <https://doi.org/10.7868/S0023476114040195>
  27. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. Проводимость твердых электролитов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  ( $R = Pr, Nd$ ) со структурой тисонита // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 8. С. 465–472. <https://doi.org/10.31857/S0424857021070136>
  28. El Omari M., Senegas J., Reau J.-M. Ionic conductivity properties and  $^{19}F$  NMR investigation in  $Ln_{1-y}Cd_yF_{3-y}$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) solid solutions with tysonite-type structure. Part I. Ionic conductivity properties // Solid State Ionics. 1998. V. 107. P. 281–291. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00535-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00535-3)
  29. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Граница проводимости фторпроводящих твердых электролитов для функционирования электрохимических устройств при комнатной температуре // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 431–434. <https://doi.org/10.7868/S0023476115030194>
  30. Patro L.N. Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conductivity materials // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 20. P. 2219. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-X>