



Научно-практическая конференция
«ФТОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»
15 – 19 апреля 2024 | Москва ИОНХ РАН

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОР-ПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Цзи Ц., Мельникова Н.А., Глумов О.В., Мурин И.В.

Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета,
г. Санкт-Петербург
jiqianlong@yandex.ru

Фторпроводящие суперионные проводники обладают большим потенциалом для практического применения в различных областях науки и техники, в частности, альтернативной энергетики, химической сенсорики, оптики и т.п. Флюоритовая матрица дифторида свинца представляет несомненный интерес в силу возможности получения на ее основе сильно нестехиометрических твердых растворов с высокой изоморфной емкостью путем замещения ионов свинца практически любыми гомо- и гетеровалентными катионами. Твердый раствор $\beta\text{-Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ имеет одно из самых высоких значений электропроводности среди известных фтор-ионных проводников. Однако, $\text{Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$, как и дифторид свинца при комнатной температуре кристаллизуется в орторомбической модификации и для перехода в суперионную флюоритовую фазу требуются повышенные температуры. Целью данной работы было изучение возможности получения высокопроводящих твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{PbF}_2\text{-MF}_2\text{-KF}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в условиях механохимического синтеза и исследование их физико-химических свойств. Механохимический синтез твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{PbF}_2\text{-MF}_2\text{-KF}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) был выполнен с использованием планетарной шаровой мельницы РМ100 Retsch. Характеризация фазового состава, структуры и морфологии полученных твердых электролитов проведена с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов исследованы методом импедансной спектроскопии. Электропроводность твердого электролита $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$, полученного механохимическим синтезом без отжига, при 20°C имеет значение 4.70×10^{-4} См/см. Электропроводность твердого электролита $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ после отжига при 350°C , при 20°C имеет значение 1.46×10^{-3} См/см, что на четыре порядка выше электропроводности $\beta\text{-PbF}_2$, и позволяет в настоящее время отнести этот материал к лучшим фтор-ионным проводникам. Таким образом, полученные данные демонстрируют принципиальную возможность синтеза новых суперионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов фтора в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2\text{-KF}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

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