

УДК 546.161+541.12.012

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $BaF_2-LaF_3$

© 2023 г. А. А. Александров<sup>1, 2</sup>, А. Г. Брагина<sup>1</sup>, Н. И. Сорокин<sup>3</sup>, В. В. Воронов<sup>1</sup>,  
А. А. Лугинина<sup>1</sup>, С. В. Кузнецов<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>2</sup>, П. П. Федоров<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллографии и фотоники”  
Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Порошки фторидов бария-лантана синтезированы из нитратов бария и лантана в расплаве нитрата натрия с использованием фторида натрия в качестве фторирующего агента при 350 и 450°C. Пятикратный избыток фторида натрия предотвращает пиролиз. Выявлено образование фазы переменного состава флюоритовой структуры  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  ( $0.3 < x < 0.5$ ), обладающей высокой ионной проводимостью  $2.3 \times 10^{-4}$  См/см при 500 К и энтальпией активации ионного переноса  $0.50 \pm 0.01$  эВ.

**Ключевые слова:** фторид бария, фторид лантана, флюорит, гидролиз, синтез в солевом расплаве, нитрат натрия, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X23030016, EDN: YQIUKN

### ВВЕДЕНИЕ

Система  $BaF_2-LaF_3$  привлекает внимание исследователей на протяжении многих лет [1–15]. Гетеровалентные твердые растворы  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  ( $x \leq 0.52$ ) и  $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  ( $y \leq 0.13$ ), образующиеся на основе компонентов, являются типичными примерами сильной нестехиометрии [16–18] и характеризуются высокой фтор-ионной электропроводностью [2–4, 8–12]. Эти фазы интересны как с фундаментальной точки зрения [19], так и для разработки различных электрохимических устройств [20–24]. Для выяснения атомного (кластерного) строения твердых растворов в этой системе применяются различные методы исследования [5, 7–11, 13, 15].

Образцы твердых растворов в этой системе могут быть получены различными способами, а именно: выращиванием монокристаллов из расплава [25], твердофазным спеканием [1], соосаждением из водных растворов [26], механохимическим синтезом [8]. Каждый из методов имеет свои ограничения. Нами предварительно [27] показана возможность синтеза твердого раствора  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$  путем химической реакции в расплаве нитрата натрия.

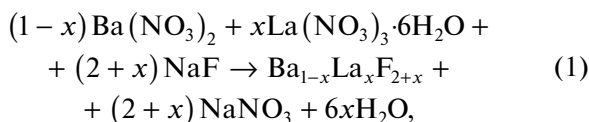
Целью данной работы является систематическое исследование фазообразования в системе  $BaF_2-LaF_3$  путем проведения синтезов из нитратного расплава, а также изучение электропроводности образцов, синтезированных таким способом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фторидов получали методом синтеза в солевом расплаве нитрата натрия [28, 29]. Исходные реагенты использовали без дополнительной подготовки: нитрат бария  $Ba(NO_3)_2$  (ОСЧ 10-2, “Реахим”), гексагидрат нитрата лантана  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99.99% по катионным примесям, “Ланхит”), фторид натрия NaF (“х. ч.”, “Химмед”), нитрат натрия  $NaNO_3$  (“х. ч.”, “Химмед”). Фторид натрия брали в пятикратном мольном избытке, а нитрат натрия – в десятикратном мольном избытке к массе продукта.

Навески фторирующего агента NaF и растворителя  $NaNO_3$  сразу переносили в глазурованный фарфоровый тигель, а навески нитрата бария и гексагидрата нитрата лантана смешивали и гомогенизировали в агатовой ступке, после чего добавляли в тигель. Полученную смесь гомогенизировали в фарфоровом тигле и нагревали в муфельной

печи со скоростью 10°C/мин. Уравнение реакции синтеза может быть записано в следующем виде:



где  $0 \leq x \leq 1$ .

После остывания печи спек отделяли от тигля. Часть спека отбирали на рентгенофазовый анализ (РФА). Спек трижды промывали бидистиллированной водой для удаления избытка NaF и NaNO<sub>3</sub>. Для контроля за удалением нитрат-ионов использовали качественную реакцию: раствор дифениламина (1 мас. %) в концентрированной серной кислоте прикапывали к пробе. Осадок после промывок сушили под ИК-лампой при температуре 45°C.

РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с CuK<sub>α</sub>-излучением. Рентгенограммы были получены в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$  с временем набора сигнала 0.4 с на точку и шагом  $0.02^\circ 2\theta$ . Обработку данных проводили в программном обеспечении TOPAS.

Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) получены на электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 1 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) выполнен с использованием приставки Oxford Instruments X-MAX 80 мм<sup>2</sup> (Великобритания).

Для проведения химического анализа навеску перетертого в агатовой ступке образца помещали в стеклоуглеродную чашку и трижды обрабатывали концентрированной серной кислотой, упаривая досуха. Затем осадок сульфатов обрабатывали бидистиллированной водой и количественно переносили на беззольный фильтр, раствор переносили в колбу Эрленмейера на 250 мл. Фильтр с осадком помещали в фарфоровый тигель, доведенный до постоянной массы. Осадок анализировали на содержание Ba гравиметрическим методом. Фильтрованный раствор в колбе Эрленмейера анализировали на содержание лантана комплексонометрическим титрованием с использованием трилона Б и индикатора ксиленолового оранжевого при pH 5.5–6.0 в присутствии ацетатного буферного раствора.

Электропроводность  $\sigma_{dc}$  керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla VM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц. Керамические образцы готовили прессованием при комнатной температуре. Импедансные измерения проводили в вакууме ~1 Па в интервале температур 396–833 К в режиме охлаждения. Погрешность при определении значений  $\sigma_{dc}$  составля-

ла 5%. Наличие в спектрах импеданса электрохимических ячеек Ag(C)|керамика|Ag(C) блокирующего эффекта от инертных (Ag, C) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых образцах.

Объемное сопротивление керамики  $R_{cer}$  находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Удельную электропроводность  $\sigma_{dc}$  керамических образцов рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где  $h$  – толщина образца,  $S$  – площадь электрода. Величина  $\sigma_{dc}$  включает в себя все процессы электропереноса в керамике – внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $E_a$  – энергия активации ионного переноса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из-за наличия воды в исходном реактиве возникла необходимость проверки возможности протекания реакции пиролизиса в процессе синтеза. Для отработки методики мы исследовали влияние количества фторирующего агента на синтез фторида лантана. Фторид лантана гидролизуетя существенно легче, чем фторид бария [30]. Были проведены синтезы LaF<sub>3</sub> при температуре 450°C и времени 2 ч. Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1. Соотношения исходных компонентов даны в виде отношения La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O : NaF.

При недостатке фторирующего агента на рентгенограмме наряду с отражениями гексагональной фазы трифторида лантана LaF<sub>3</sub> (PDF-2, card #00-032-0483) видны пики тетрагональной фазы оксифторида LaOF (PDF-2, card #01-089-5168) (рис. 1а). Как видно из рис. 1б, слабый пик 101 при 26.6° относится к фазе LaOF и появляется на рентгенограмме образца со стехиометрическим соотношением реагентов. Использование пятикратного избытка фторирующего агента препятствует протеканию реакции гидролиза и приводит к образованию целевого трифторида лантана. Следует отметить, что дальнейшее увеличение количества фторирующего агента может приводить к образованию тетрафторлантаната натрия NaLaF<sub>4</sub> [28]. Температура устойчивости этой фазы при синтезах из раствора в расплаве лежит выше 350°C [31].

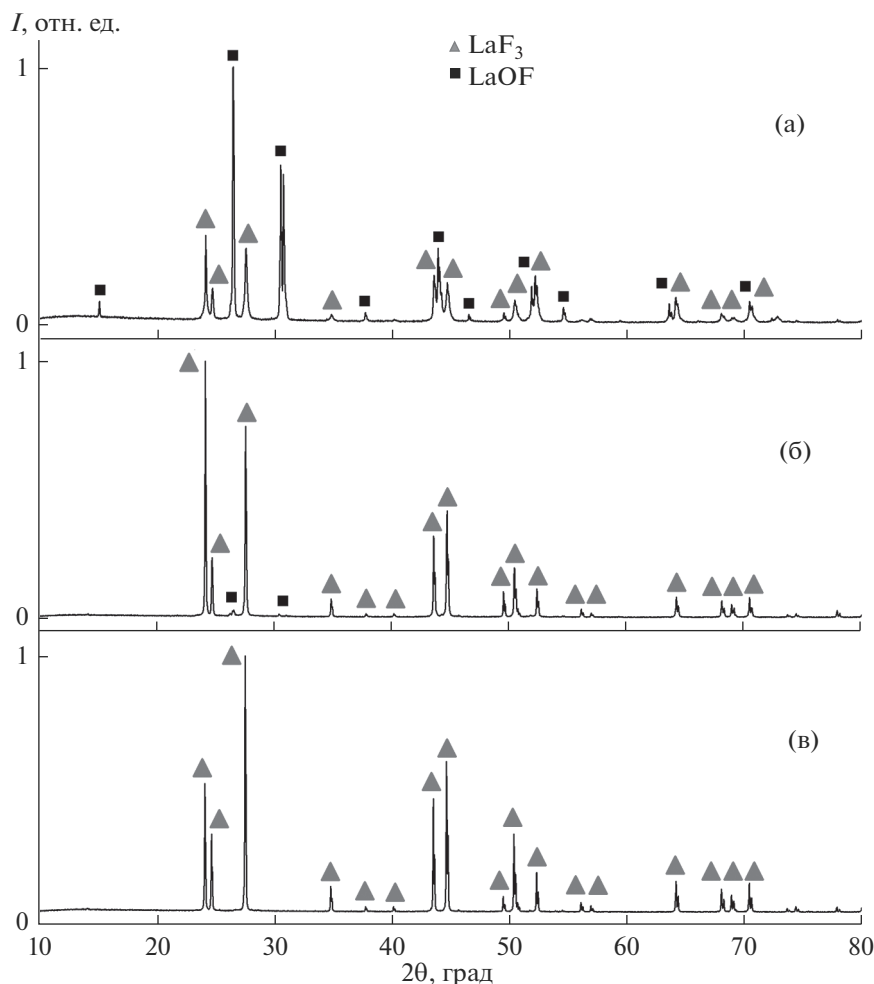


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) (см. табл. 1).

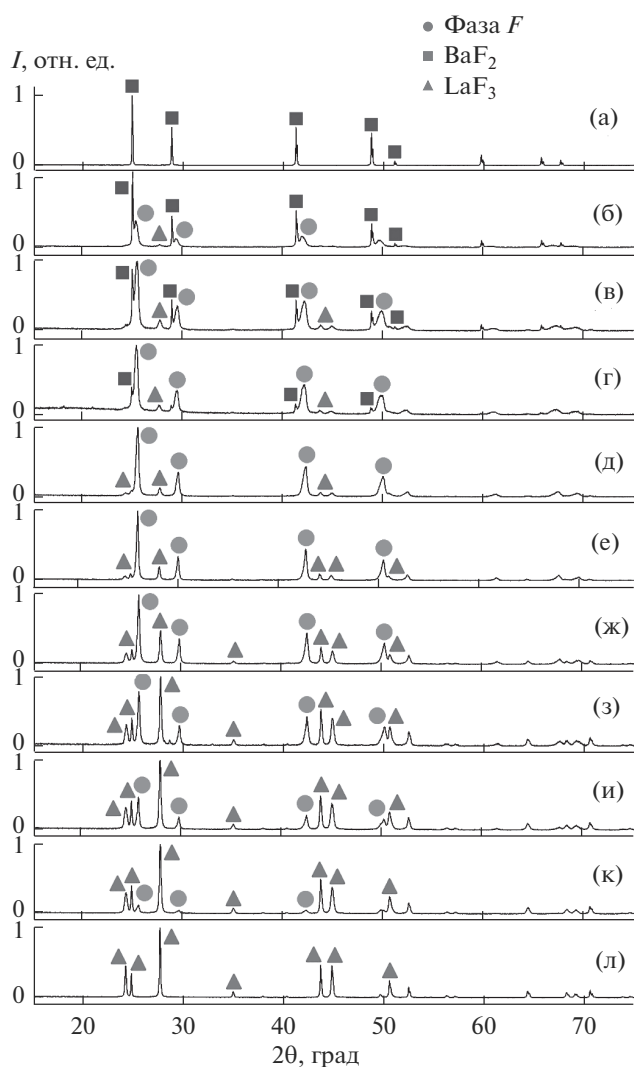
Таким образом, пятикратный мольный избыток фторида натрия является оптимальным.

Низкотемпературное фазообразование в системе  $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$  было исследовано при  $350^\circ\text{C}$  и времени выдержки 2 ч. Проведен синтез образцов номинального состава  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ , где  $x$  варьировали от 0 до 1 с шагом 0.1. Результаты исследования синтезированных образцов приведены на рис. 2–4.

На рентгенограммах образцов с содержанием фторида лантана 0.1, 0.2 и 0.3 есть рефлексы, относящиеся к трем фазам: фториду лантана, фториду бария и твердому раствору со структурой флюорита (фаза  $F$ ) (рис. 2б–2г). При увеличении содержания лантана до  $x = 0.4$  и выше удалось синтезировать образцы без включения фазы  $\text{BaF}_2$ , но выросла интенсивность линий  $\text{LaF}_3$ , также наблюдались пики фазы  $F$  (рис. 2д–2к). Индивидуальные

Таблица 1. Соотношения исходных компонентов и результаты РФА образцов  $\text{LaF}_3$

Образец	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{NaF}$	$\text{LaF}_3$ , пр. гр. $P\bar{3}c1$		$\text{LaOF}$ , пр. гр. $P4/nmm$	
		$a$ , Å	$c$ , Å	$a$ , Å	$c$ , Å
1	1 : 0.5	7.188(1)	7.355(1)	4.104(1)	5.849(1)
2	1 : 1	7.188(1)	7.354(1)	Присутствуют 2 пика $\text{LaOF}$	
3	1 : 5	7.189(1)	7.352(1)	—	—



**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов номинального состава Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, синтезированных при температуре 350°C, с  $x = 0$  (а), 0.1 (б), 0.2 (в), 0.3 (г), 0.4 (д), 0.5 (е), 0.6 (ж), 0.7 (з), 0.8 (и), 0.9 (к), 1 (л).

фториды BaF<sub>2</sub> и LaF<sub>3</sub> получились однофазными, без следов протекания гидролиза (рис. 2а, 2л).

В табл. 2 представлены параметры решетки всех фаз, а также содержание фторида лантана во флюоритовом твердом растворе Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, рассчитанное по уравнению

$$a = a_0 + kx, \quad (4)$$

где  $a_0 = 6.200 \text{ \AA}$  – параметр решетки BaF<sub>2</sub> (PDF-2, card #00-004-0452),  $a$  – экспериментальный параметр решетки,  $k = -0.3033$  [1].

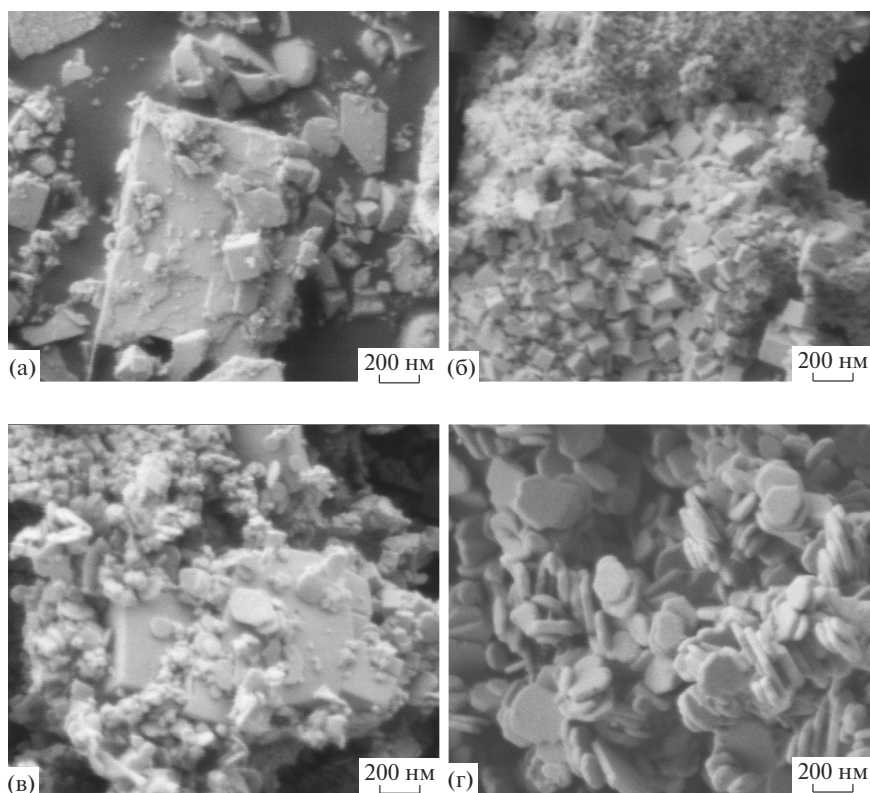
На рис. 3 приведены РЭМ-снимки. Из представленных микрофотографий можно сделать вывод о том, что наиболее близок к однофазному образец с  $x = 0.4$  (рис. 3б), однако на его рентгенограмме присутствуют пики LaF<sub>3</sub>. На рис. 3г представлена микрофотография синтезированного фторида лантана. Видны частицы в форме шестиугольных призм фторида лантана с поперечным размером порядка 200 нм.

Таким образом, в случае синтеза при температуре 350°C можно выделить две концентрационные области. В первой – при содержании фторида лантана от 0.1 до 0.3 – одновременно существуют три фазы: BaF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub> и Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (фаза *F*). Во второй – при номинальном содержании фторида лантана от 0.4 до 0.9 – существуют две фазы: LaF<sub>3</sub> и Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>. При этом максимальное содержание LaF<sub>3</sub> в твердом растворе достигает  $x \approx 0.55$ . Отметим, что одновременное существование трех фаз в двухкомпонентной системе, согласно правилу Гиббса, возможно только в точке невариантного равновесия, однако мы наблюдаем три фазы в широком интервале концентраций. Отсюда можно сделать вывод о том, что при 350°C за 2 ч равновесие не достигается.

**Таблица 2.** Рассчитанные параметры решетки фаз в образцах номинального состава Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> и содержание фторида лантана в флюоритовом твердом растворе (*F*) (синтез при 350°C, 2 ч)

$x$	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	Содержание LaF <sub>3</sub> в фазе <i>F</i> , мол. %
	LaF <sub>3</sub>		фаза <i>F</i>	BaF <sub>2</sub>	
0	–	–	–	6.1911(7)	–
0.1	7.180(2)	7.3421(3)	6.104(1)	6.190(1)	31.6
0.2	7.177(5)	7.337(4)	6.078(1)	6.181(1)	40.2
0.3	7.189(3)	7.331(6)	6.0843(5)	6.1966(3)	38.1
0.4	7.18(1)	7.32(1)	6.064(1)	–	44.8
0.5	7.1917(6)	7.351(2)	6.0561(3)	–	47.4
0.6	7.158(5)	7.322(2)	6.033(2)	–	55.1
0.7	7.165(4)	7.328(6)	6.038(2)	–	53.4
0.8	7.169(5)	7.333(6)	6.046(2)	–	50.8
0.9	7.164(6)	7.330(8)	6.051(3)	–	49.1
1	7.178(1)	7.345(1)	–	–	–





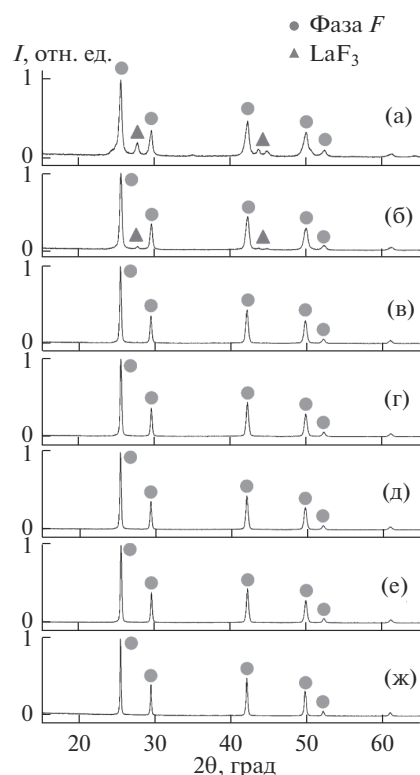
**Рис. 3.** РЭМ-изображения образцов номинального состава  $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ , синтезированных при температуре  $350^\circ\text{C}$  и времени выдержки 120 мин, с  $x = 0.2$  (а),  $0.4$  (б),  $0.6$  (в),  $1$  (г).

Нитрат натрия устойчив в присутствии 5 мол. % NaF до температуры  $492^\circ\text{C}$  [32], поэтому синтеза можно проводить в широком интервале температур – от плавления ( $308^\circ\text{C}$ ) до  $492^\circ\text{C}$ .

В работе исследована кинетика протекания реакции (1) при  $450^\circ\text{C}$ . В муфельную печь были загружены 6 образцов с одинаковыми навесками с номинальным содержанием фторида лантана  $x = 0.33$ . После нагрева до  $450^\circ\text{C}$  образцы поочередно удаляли из горячей зоны – через 10, 20, 40, 60, 120, 360 и 7260 мин. Результаты приведены на рис. 4 и в табл. 3.

На рентгенограммах, приведенных на рис. 4а и 4б, видны рефлексы второй фазы – трифторида лантана, а на остальных – только пики флюоритового твердого раствора (фазы *F*).

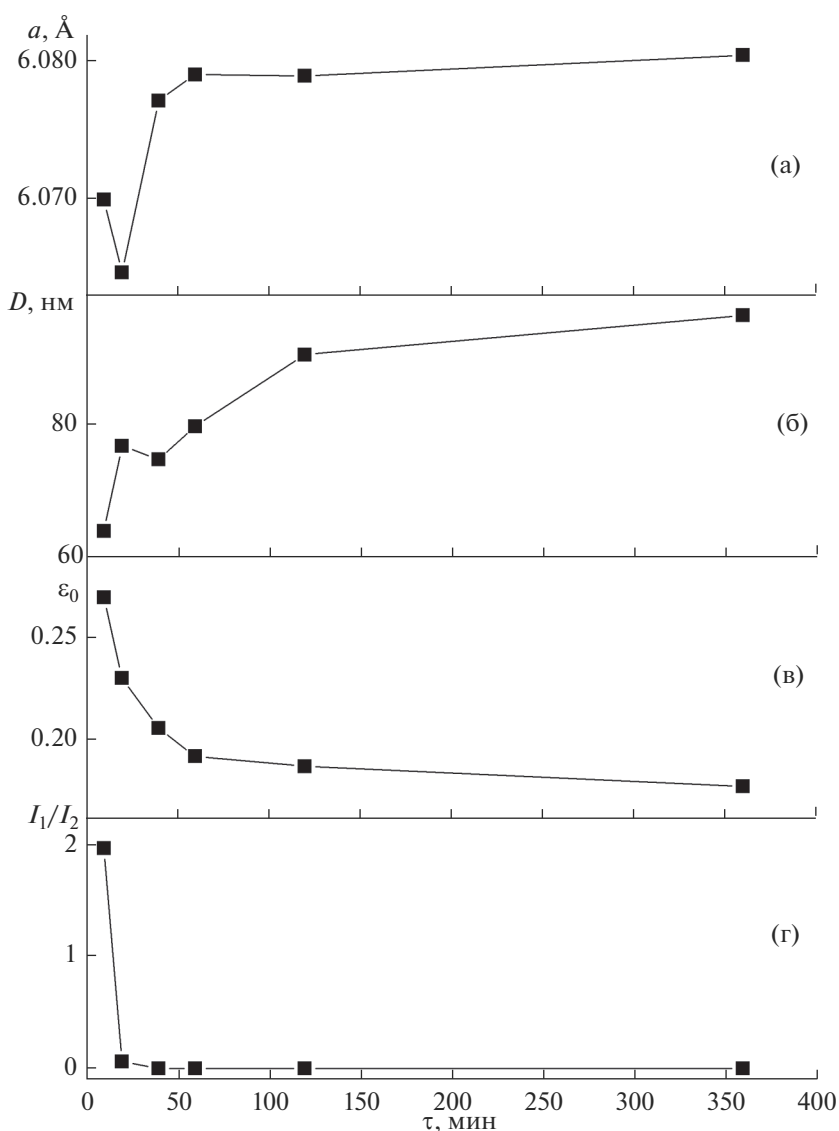
На рис. 5 представлены расчеты параметра решетки, области когерентного рассеяния (ОКР), величины микронапряжений и соотношения интенсивностей самых сильных отражений фазы *F* и трифторида лантана в зависимости от времени синтеза. Видно, что при температуре  $450^\circ\text{C}$  зависимости выходят на насыщение при  $\tau \approx 1$  ч. Данные, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о хорошей сходимости результатов определения химического состава разными методами. Для синтезированных



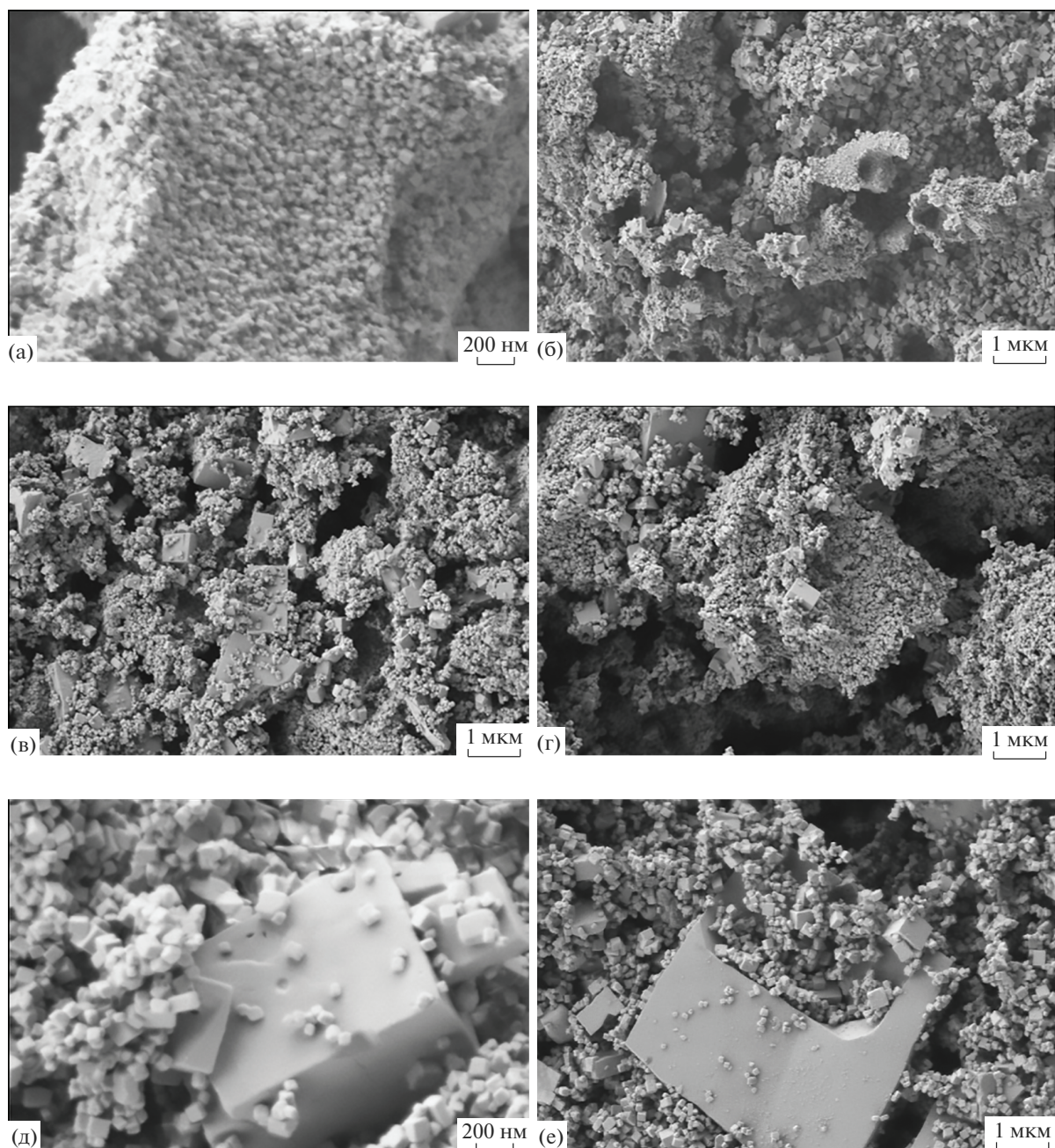
**Рис. 4.** Рентгенограммы образцов, синтезированных при температуре  $450^\circ\text{C}$  и времени выдержки 10 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г), 120 (д), 360 (е), 7260 мин (ж).

Таблица 3. Параметр решетки и содержание LaF<sub>3</sub> в фазе *F*

Образец	Время выдержки, мин	$a$ , Å ( $\pm 0.001$ )	$C$ , мол. %		
			расчет по уравнению (4)	по данным РСМА	по данным хим. анализа
F1768-I	10	6.070	$42.9 \pm 0.5$	$50 \pm 2$	—
F1768-II	20	6.065	$44.6 \pm 0.5$	$42 \pm 2$	—
F1768-III	40	6.077	$40.5 \pm 0.5$	$40 \pm 2$	$39.3 \pm 1.0$
F1768-IV	60	6.079	$39.9 \pm 0.5$	$40 \pm 2$	—
F1768-V	120	6.079	$39.9 \pm 0.5$	$41 \pm 2$	$39.7 \pm 1.0$
F1768-VI	360	6.080	$39.4 \pm 0.5$	$39 \pm 2$	—
F1768-VII	7260	6.079	$39.9 \pm 0.5$	$38 \pm 2$	—

Примечание.  $t = 450^\circ\text{C}$ .Рис. 5. Временные зависимости по результатам РФА: а – параметр решетки твердого раствора Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (фаза *F*); б – размеры ОКР; в – величины микронапряжений; г – зависимость отношения интенсивностей самых сильных отражений LaF<sub>3</sub> и фазы *F* ( $I_1$  – интенсивность отражения 111 LaF<sub>3</sub>,  $I_2$  – интенсивность отражения 111 фазы *F*).





**Рис. 6.** РЭМ-изображения образцов  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ , синтезированных при температуре  $450^\circ\text{C}$  и времени выдержки 10 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г), 360 (д), 7260 мин (е).

ных образцов после достижения равновесия можно принять состав  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ .

На рис. 6 приведены микрофотографии РЭМ. Обращает на себя внимание наличие наряду с мелкими однородными наночастицами  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$  крупных ограненных частиц микронных размеров. Судя по данным РСМА, крупная и мелкая фракции имеют одинаковый состав. По-видимому, образование продукта реакции (1) идет по ме-

ханизму освальдового созревания: крупные частицы растут за счет поглощения мелких.

Для измерения электропроводности были спрессованы поликристаллические таблетки диаметром 3 и толщиной 1.2–1.6 мм под давлением 500 МПа, время под нагрузкой 5–10 мин (образцы F1768-IVa, F1768-V, F1768-VI). В качестве электродов для этих образцов использовали серебряную пасту Leitsilber. Образец F1768-IVб диаметром 13 и толщиной 1.5 мм был спрессован под

**Таблица 4.** Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для керамических образцов Ba<sub>0,6</sub>La<sub>0,4</sub>F<sub>2,4</sub>, полученных из нитратного расплава

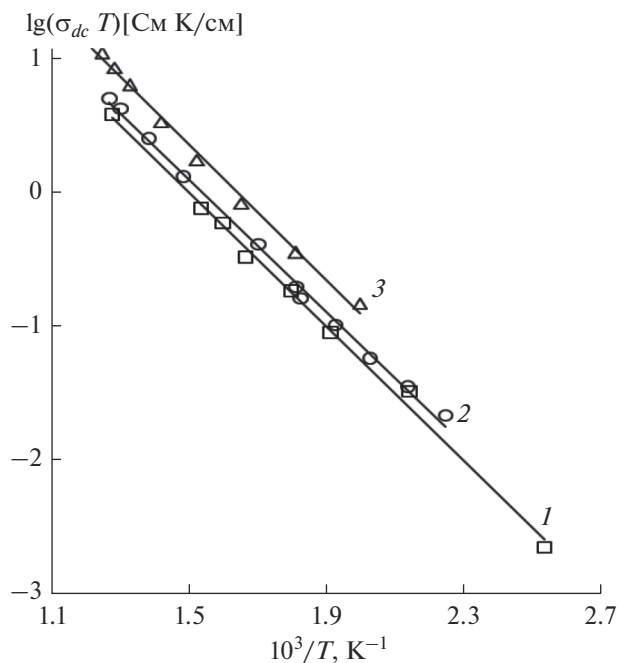
Образец	$A$ , См К/см	$E_a$ , эВ	$\sigma_{dc}$ , См/см (при 500 К)
F1768-IVa			
Первое измерение	$5.24 \times 10^3$	0.50 (791–396 К)	$1.1 \times 10^{-4}$
Второе измерение	$5.86 \times 10^3$	0.49 (796–621 К)	$1.4 \times 10^{-4}$
F1768-IVб	$1.37 \times 10^4$	0.50 (833–503 К)	$2.3 \times 10^{-4}$
F1768-V	$9.94 \times 10^3$	0.53 (794–522 К)	$8.9 \times 10^{-5}$
F1768-VI	$2.19 \times 10^4$	0.59 (790–397 К)	$5.1 \times 10^{-5}$

давлением 7 МПа, время под нагрузкой 10 мин. В качестве электродов для этого образца использовали графитовую пасту DAG-580.

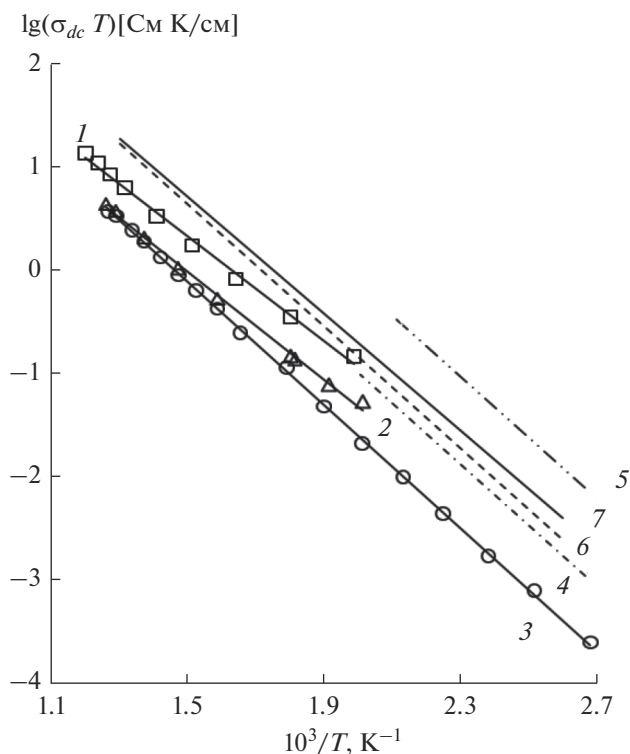
На рис. 7, 8 и в табл. 4, 5 приведены результаты измерений электропроводности образцов Ba<sub>0,6</sub>La<sub>0,4</sub>F<sub>2,4</sub> в сравнении с литературными данными. С целью проверки воспроизводимости результатов для образца F1768-IVa было проведено повторное измерение. Можно видеть, что энергия активации ионного переноса в образцах F1768-IVa и F1768-IVб практически совпадает и равна  $E_a = 0.50 \pm 0.01$  эВ. Повторное измерение для образца F1768-IVa приводит к возрастанию величины  $\sigma_{dc}$  при 500 К на ~30%, что связано, по-видимому, с уплотнением

керамики. Различие в значениях  $\sigma_{dc}$  в 2 раза для образцов F1768-IVa и F1768-IVб обусловлено разными режимами прессования. Выяснение причин этого явления требует дополнительных исследований.

На зависимостях  $\sigma_{dc}(T)$  не наблюдаются какие-либо особенности в исследованном интервале температур. Наилучшими электрофизическими характеристиками обладает образец F1768-IVб. Можно сделать вывод, что низкотемпературный синтез из нитратного расплава позволяет получать



**Рис. 7.** Температурные зависимости ионной проводимости твердого раствора Ba<sub>0,6</sub>La<sub>0,4</sub>F<sub>2,4</sub>, полученного из нитратного расплава при продолжительности синтеза  $\tau = 60$  мин: 1 – образец F1768-IVa, первое измерение; 2 – образец F1768-IVa, второе измерение; 3 – образец F1768-IVб.



**Рис. 8.** Температурные зависимости ионной проводимости твердого раствора Ba<sub>0,6</sub>La<sub>0,4</sub>F<sub>2,4</sub>, синтезированного из нитратного расплава (1 – образец F1768-IVб, 2 – образец F1768-V, 3 – образец F1768-VI), механо-синтезом (4 – нанокерамика [8], 5 – нанокерамика [22]) и направленной кристаллизацией из расплава (6 – монокристалл [2], 7 – монокристалл [4]).

**Таблица 5.** Вид образца, метод получения и ионная проводимость твердого раствора  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$  со структурой флюорита

Вид образца	Метод получения	$\sigma_{dc} \times 10^4$ , См/см	$T$ , К	Источник
Керамика (образец F1768-IV6)	Раствор-расплавная кристаллизация	2.3	500	Настоящая работа
Керамика	Механосинтез	2.0	500	[8]
Керамика	Механосинтез	6.9	473	[22]
Керамика	Механосинтез	~5	500	[11]
Монокристалл	Метод Бриджмена	2.5	500	[2]
Монокристалл $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2-x}$ ( $x = 0.393$ )	Метод Бриджмена	3.9	500	[4]

фазу состава  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$  флюоритовой структуры, обладающую высокой ионной проводимостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования фазообразования в системе  $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ , согласно данным настоящей работы и [27], свидетельствуют о том, что при в температурном интервале 350–450°C формируется единственная промежуточная фаза  $F$ , рентгенограмма которой указывает на флюоритовую структуру, а область существования стягивается к составу  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ . Примечательно, что область гомогенности этой фазы не простирается до чистого компонента  $\text{BaF}_2$ , имеющего флюоритовую структуру, а отделена от него двухфазной областью. Эти результаты также соответствуют данным, полученным при осаждении из водных растворов [26].

Можно предположить, что в системе  $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$  образуется низкотемпературная упорядоченная флюоритоподобная фаза состава  $\text{Ba}_4\text{La}_3\text{F}_{17}$ . Фазы такой структуры выявлены в системах  $\text{BaF}_2\text{—RF}_3$  для всех редкоземельных элементов за исключением лантана [33, 34]. Они характеризуются тригональным искажением кубической решетки с тонким щеплением основных линий на рентгенограммах и появлением слабых сверхструктурных отражений. В данной работе не наблюдается соответствующих искажений на рентгенограмме фазы  $F$ . По-видимому, для этого необходимы более тонкие методы исследования (электронная дифракция, использование синхротронного излучения) и/или увеличение продолжительности синтеза. Можно предположить, что фазовая диаграмма системы  $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$  в низкотемпературной области аналогична фазовым диаграммам систем  $\text{BaF}_2\text{—NdF}_3$  [35] и  $\text{UO}_2\text{—UO}_3$  [36] с переходом упорядоченной флюоритоподобной фазы в неупорядоченный твердый раствор при повышении

температуры. При этом установлено резкое отличие от низкотемпературной области фазовой диаграммы системы  $\text{SrF}_2\text{—LaF}_3$ , в которой упорядоченная фаза не образуется [31].

Области гомогенности твердых растворов на основе компонентов в системе  $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$  при 450°C, судя по параметрам решетки синтезированных образцов, малы. Однако заметим, что в неравновесных условиях (350°C), по-видимому, удастся получить твердый раствор  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  небольшой концентрации (см. табл. 2).

Измерения методом импедансной спектроскопии показали, что электрофизические характеристики твердого раствора  $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ , синтезированного из нитратного расплава, соответствуют уровню ионной проводимости аналогичных твердых электролитов, полученных механохимическим синтезом (керамика) и направленной кристаллизацией из расплава (монокристаллы).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН, ЦКП ИОНХ РАН и ФНИЦ “Кристаллографии и фотоники” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* Phase Diagrams of  $\text{BaF}_2\text{—(Y,Ln)F}_3$  Systems // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 85. P. 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
2. *Wapenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J.* Conductivity Enhancement in Fluorite-Structured  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  Solid Solutions // *Solid State Ionics.*



1981. V. 2. P. 145.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90172-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90172-7)
3. *Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P., Mariani E., Svantner M.* Ionic Conductivity in the Single Crystals of Non-Stoichiometric Fluorite Phases M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (M = Ca, Sr, Ba; R = Y, La-Lu) // *Solid State Ionics*. 1982. V. 6. P. 331.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90018-2)
  4. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Nonstoichiometric Fluorite-type Ba<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (R = La-Lu) Phases // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. P. 269.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90466-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90466-9)
  5. *Kolesik M., Tnega D., Sobolev B.P.* A Study of the Disorder in Heavily Doped Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> by Raman Scattering // *Phys. Status Solidi B*. 1990. V. 160. P. 375–380.
  6. *Tu J.J., Sievers A.J.* Experimental Study of Raman-Active Two-Level Systems and the Boson Peak in LaF<sub>3</sub>-Doped Fluorite Mixed Crystals // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. № 094206.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094206>
  7. *Аминов Л.К., Куркин И.Н., Курзин С.П., Громов И.А., Мамин Г.В., Рахматуллин Р.М.* Обнаружение кубооктаэдрических кластеров в смешанных кристаллах Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> методом ЭПР // *ФТТ*. 2007. Т. 49. № 11. С. 1990–1993.
  8. *Preishuber-Pflügl F., Bottke P., Pregartner V., Bitschnau B., Wilkening M.* Correlated Fluorine Diffusion and Ionic Conduction in the Nanocrystalline F-Solid Electrolyte Ba<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>F<sub>2.4</sub>-<sup>19</sup>F<sup>T(ρ)</sup> NMR Relaxation vs. Conductivity Measurements // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2014. V. 16. P. 9580–9590.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP00422A>
  9. *Rammutla K.E., Comins J.D., Erasmus R.M., Netshisaulu T.T., Ngoepe P.E., Chadwick A.V.* Light Scattering and Computer Simulation Studies of Superionic Pure and La-Doped BaF<sub>2</sub> // *Chem. Phys*. 2016. V. 467. P. 6–12.
  10. *Chable J., Martin A.G., Bourdin A., Body M., Legein C., Jouanneaux A., Crosnier-Lopez M.-P., Galven C., Dieu-donne B., Leblanc M., Demourgues A., Maisonneuve V.* Solid Electrolytes: from Microcrystalline to Nanostructured Tysonite-type La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> // *J. Alloys Compd*. 2017. V. 692. P. 980.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.135>
  11. *Mori K., Mineshige A., Saito T., Sugiura M., Ishikawa Y., Fujisaki F., Namba K., Kamijama T., Otomo T., Abe T., Fukunaga T.* Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion Pathways in Fast-fluoride-ion Conductivity Solid Electrolyte Ba<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>F<sub>2.4</sub> // *ACS Appl. Energy Mater*. 2020. V. 3. P. 2873–1880.  
<https://doi.org/10.21/acsami.9b02494>
  12. *Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Sorokin N.I.* La<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> Solid Solution Crystals as an Effective Solid Electrolyte: Growth and Properties // *Crystals*. 2021. V. 11. № 6. P. 629.  
<https://doi.org/10.3390/cryst11060629>
  13. *Sulyanova E., Karimov D.N., Sobolev B.P.* Displacements in the Cationic Motif of Nonstoichiometric Fluorite Phases Ba<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> as a Result of the Formation of {Ba<sub>8</sub>[R<sub>6</sub>F<sub>68-69</sub>]} Clusters: III. Defect Cluster Structure of the Nonstoichiometric Ba<sub>0.69</sub>La<sub>0.31</sub>F<sub>2.31</sub> Phase and its Dependence on Heat Treatment // *Crystals*. 2021. V. 11. № 4. P. 447.  
<https://doi.org/10.3390/cryst11040447>
  14. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.* Кристаллофизическая модель ионного переноса в монокристаллах супериоников Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> и Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> // *ФТТ*. 2021. Т. 63. № 10. С. 1485–1495.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.10.51477.096>
  15. *Nikolaichik V.I., Sobolev B.P., Sorokin N.I., Avilov A.S.* Electron Diffraction Study and Ionic Conductivity of Fluorite and Tysonite Phases in the System // *Solid State Ionics*. 2022. V. 386. P. 116052.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>
  16. *Федоров П.П., Соколов Б.П.* Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах // *Журн. неорганической химии*. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038–1040.
  17. *Fedorov P.P.* Heterovalent Isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268–S291.
  18. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Pt. 1. The High-Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona, 2000.
  19. *Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
  20. *Потанин А.А.* Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // *Рос. хим. журн*. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58.
  21. *Сорокин Н.И., Соколов Б.П.* Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. № 5. С. 870–892.
  22. *Rongeat C., Anji Reddy M., Witter R., Fichtner M.* Nanostructured Fluorite-Type Fluorides as Electrolytes for Fluorides as Electrolytes for Fluoride Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 4943–4950.  
<https://doi.org/10.1021/jp3117825>
  23. *Gschwind F., Rodrigues-Garsia 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. Fluorine Chem*. 2016. V. 182. P. 76.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
  24. *Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M.* Recent Developments and Perspectives of Anionic Batteries // *J. Power Sources*. 2021. V. 481. P. 228877.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
  25. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Pt. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona, 2001.
  26. *Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Ермаков Р.П., Осико В.В.* Синтез порошков Ba<sub>4</sub>R<sub>3</sub>F<sub>17</sub> (R – редкоземельные элементы) из водных растворов // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 4. С. 536–545.
  27. *Федоров П.П., Александров А.А., Воронов В.В., Маякова М.Н., Брагина А.Г., Цыганкова М.В., Лыскова Е.И., Дьяченко А.Н., Иванов В.К.* Синтез твердого раствора Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> из нитратного расплава // *Журн. неорганической химии*. 2022. Т. 67. № 6. С. 794–801.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060071>

28. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Kuznetsov S.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for Synthesis of Fluorides // *Inorganics*. 2018. V. 6. № 2. P. 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
29. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Media // *J. Fluorine Chem.* 2019. V. 227. № 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
30. *Warf J.C., Cline W.C., Tevebaugh R.D.* Pyrohydrolysis in the Determination of Fluorides and Other Halides // *Anal. Chem.* 1954. V. 26. P. 342–346.
31. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Mayakova M.N., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* Low-Temperature Phase Formation in the SrF<sub>2</sub>–LaF<sub>3</sub> System // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. № 6. P. 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
32. *Круглов А.И., Кочергин В.П.* Температура начала разложения смесей нитратов натрия и калия с их галогенидами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1971. Т. 14. С. 1429–1433.
33. *Kieser M., Greis O.* Darstellung und Eigenschaften der Fluoriruberstrukturphasen Ba<sub>4</sub>SE<sub>3</sub>F<sub>17</sub> mit SE = Ce-Nd, Sm-Lu und Y // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980. B. 469. S. 164–171.
34. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П., Генкина Е.А., Бардиа-Фонт М., Бучинская И.И., Лошманов А.А., Голубев А.М., Симонов В.И., Фонт-Альтаба М., Соболев Б.П.* Кристаллическая структура Ba<sub>4</sub>R<sub>3</sub>F<sub>17</sub> (R = Y, Yb), формирующаяся на основе матрицы флюорита. Упорядочение катионов и особенности анионного мотива // *Кристаллография*. 1996. Т. 41. № 1. С. 51–59.
35. *Федоров П.П.* Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825–1844.
36. *Browning P., Hyland G.J., Ralph J.* The Origin of the Specific Heat Anomaly in Solid Urania // *High Temp. – High Press.* 1983. V. 15. P. 169–178.