

**ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ФТОРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**И.В. Амеличкин^{1,2}, В.О. Марченко², Л.А. Казанцева¹Научные руководители: доцент, к.б.н. А.С. Сачкова², к.х.н. Р.А. Нефедов¹¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**HIGH-ENTROPY FLUORIDE SYSTEMS BASED ON RARE-EARTH ELEMENTS: SYNTHESIS
AND PROPERTIES**I.V. Amelichkin^{1,2}, V.O. Marchenko², L.A. Kazantseva¹Scientific Supervisors: Ph.D., A.S. Sachkova², Ph.D., R.A. Nefedov¹¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050²National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

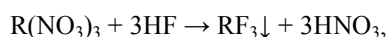
E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Abstract. *In this paper, we synthesized high-entropy fluoride systems based on rare-earth elements. The phase composition, structure, and surface morphology of the obtained powders were established by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis methods.*

Введение. Высокоэнтропийные фторидные системы (ВЭФС) – системы, содержащие более трех компонентов с равномерным распределением ионов в кристаллической решетке. Стабилизация структуры в таких системах достигается за счет высокой энтропии смешения, что обеспечивает повышенную термическую стойкость фазового состава [1]. Вследствие того, что фториды редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют малую растворимость в воде, их получение возможно методом осаждения из водных растворов соответствующих солей, например, нитратов, хлоридов, карбонатов и др. [2] действием различных фторирующих агентов, таких как HF и др. [3]. Целью работы являлось получение ВЭФС на основе РЗЭ и исследование их свойств.

Экспериментальная часть. Синтез ВЭФС на основе РЗЭ может быть условно разделен на пять стадий (рис. 1). Рассмотрим пример синтеза ВЭФС $(La_{0.2}Ce_{0.2}Gd_{0.2}Sc_{0.2}Er_{0.2})F_{3\pm\delta}$ с теоретическим выходом продукта 5 г. Первая стадия – смешение водных растворов нитратов РЗЭ. Одно из условий получения такого соединения – равные мольные соотношения каждого компонента в системе. Смешение растворов осуществлялось в стакане объемом 250 мл на магнитной мешалке в течение одного часа при комнатной температуре.

Вторая стадия – осаждение фторидов из смеси азотнокислых растворов РЗЭ. Процесс осаждения в общем виде описывается химической реакцией:



где R = La, Ce, Gd, Sc, Er.

Осаждение проводилось раствором плавиковой кислоты (HF). Объем раствора HF, взятый с избытком для полного осаждения смеси фторидов РЗЭ, выбран 2,4 мл. Чтобы исключить возможность ступенчатого протекания реакции необходимо единовременно, при интенсивном перемешивании, влить смесь азотнокислых растворов РЗЭ в раствор HF. Данный метод условно назвали «обратным» методом синтеза. Третья стадия – промывка раствора дистиллированной водой до pH = 6-7. Объем промывочной дистиллированной воды составил более 500 мл. Необходимость проведения отмывок обусловлена наличием нитрат-ионов в осадке. Присутствие нитрат-ионов определяли с помощью качественной реакции с дифениламином. Четвертая стадия – фильтрация раствора. Процесс фильтрации осуществляли на вакуумной воронке Бюхнера с применением фильтра «синяя лента». Общее время промывки и фильтрации – 8 часов. Пятая стадия – сушка и отжиг гелеобразной смеси фторидов РЗЭ. Сушку проводили в сушильных шкафах при температуре 70 °C в течение 12 часов. Отжиг осуществляли в печах при температуре 800 °C в течение 1 часа. Практический выход порошков составил от 70 до 80 % от теоретического.

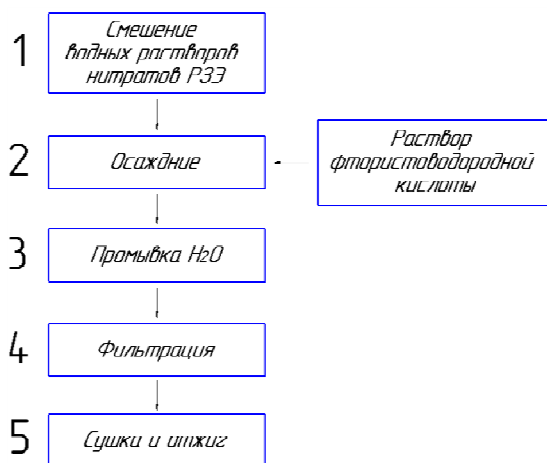


Рис. 1. Общая блок-схема последовательных стадий синтеза

Результаты. Важным требованием, предъявленным к порошкам, является их однофазность. Согласно данным рентгенофазового анализа на примере образца с номинальным составом $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3+\delta}$ было выявлено, что данный материал содержит одну орторомбическую кристаллическую фазу – типа ErF_3 (рис. 2). Это свидетельствует об упаковке фторидов РЗЭ в одной кристаллической решетке.

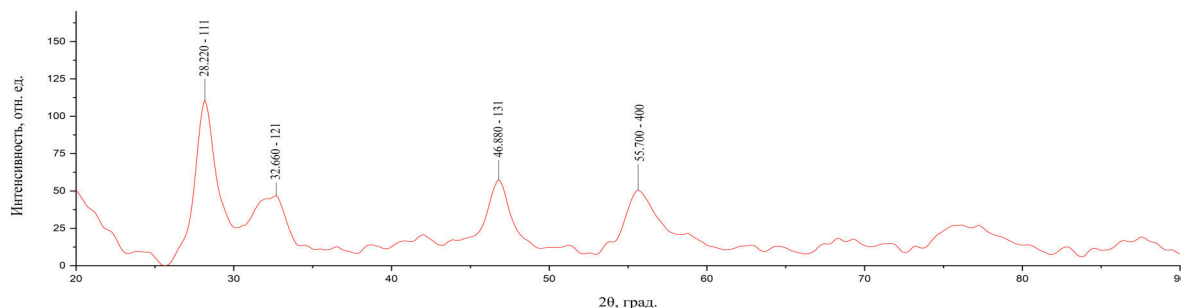


Рис. 2. РФА-спектр ВЭФС $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3+\delta}$

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованный образец представляет собой рыхлый порошок с развитой поверхностью, которая состоит из агломератов сферических и овальных частиц неправильной формы (рис. 3).

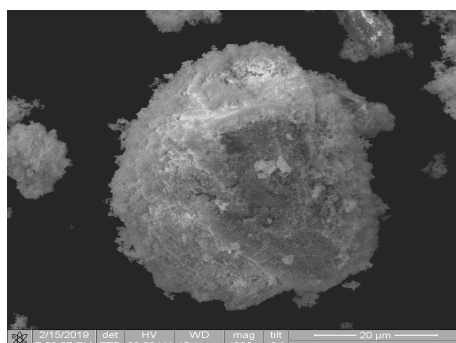


Рис. 3. СЭМ изображение морфологии ВЭФС $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3\pm\delta}$

По данным, полученным на индукционном магнитометре, исследуемый образец является диамагнетиком (рис. 4).

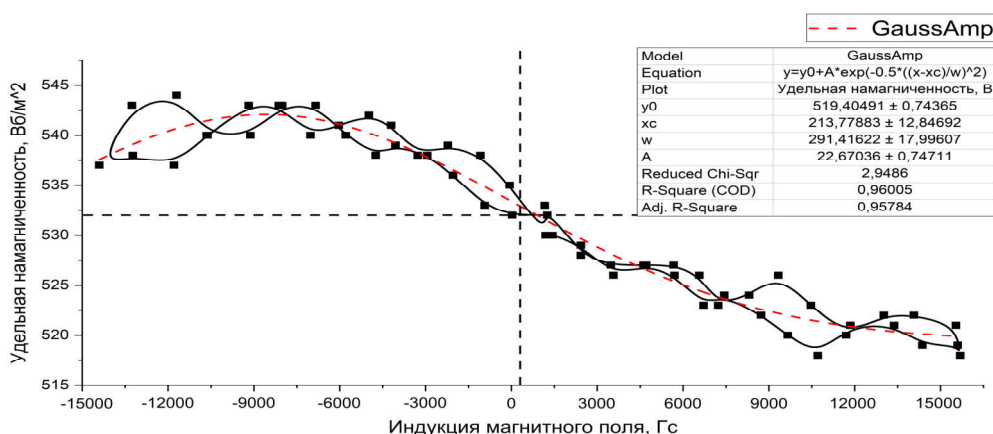


Рис. 4. Кривая намагниченности ВЭФС $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3\pm\delta}$

Заключение. Получены высокоэнтропийные фторидные системы на основе редкоземельных элементов. Исследованы морфология частиц, их фазовый и химический состав. Изучены магнитные свойства материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christina M., Sachet E., Borman T., Diskey E.C. et al. // Nature Communication, 2015. P. 1–8.
2. Лукьяничев, Ю. А. Изучение структуры и составов кристаллогидратов трифторидов La и Ce / Ю.А. Лукьяничев, Е. А. Батурина, О. Т. Малучков // Известия АН СССР. Неорган. матер. – 1965. – Т.1, №12. – С. 2182–2188.
3. Popov, A. I. Observation on the fluorination of Pr and Nd compounds / A.I. Popov, G. Glocker // J. Amer. Soc. – 1952. – Vol.74, №5. – P. 1357–1358.