

ФТОРПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ  $\text{BiF}_3$ © 2024 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники  
НИИ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

\*E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Методом импедансной спектроскопии исследована температурная зависимость ионной электропроводности керамического образца твердого электролита  $\text{Bi}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{F}_{2,94}$  в интервале температур 293–473 К. Керамика получена твердофазным синтезом (873 К, 3 ч) в закрытой  $\text{Cu}$ -ампуле и представляет собой гетеровалентный твердый раствор тисонитовой структуры (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) с параметрами решетки  $a = 7.1482(8)$  и  $c = 7.3279(5)$  Å. Величина проводимости при комнатной температуре и ее энтальпия активации равны  $\sigma_{\text{cer}} = 3 \times 10^{-5}$  См/см и  $\Delta H_{\sigma} = 0.49 \pm 0.05$  эВ соответственно. Сравниваются ионопроводящие свойства изоструктурных твердых электролитов  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  и  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  с близкими значениями ионных радиусов матричных катионов (1.17 и 1.16 Å для  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  соответственно). Проводимость при 473 К керамики  $\text{Bi}_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{F}_{2,94}$  превышает электропроводность керамики и монокристалла  $\text{La}_{0,95}\text{Ba}_{0,05}\text{F}_{2,95}$  в 6 и 3.3 раза соответственно.

DOI: 10.31857/S0023476124030188, EDN: XNVMBG

## ВВЕДЕНИЕ

При атмосферном давлении ( $1 \times 10^5$  Па) трифторид висмута не имеет полиморфных переходов и обладает структурой ромбической модификации  $\beta\text{-YF}_3$  (пр. гр.  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ) [1, 2] во всем температурном интервале его существования до точки плавления (1030 К [3–5]). К структурному типу  $\beta\text{-YF}_3$  относятся также трифториды редкоземельных элементов ( $P\bar{3}c1$ )  $\text{RF}_3$  ( $R = \text{Tb}, \text{Dy}$  и  $\text{Ho}$ ) и низкотемпературные модификации  $\beta\text{-RF}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ ). Традиционно  $\text{BiF}_3$  рассматривают как легкоплавкий аналог изоструктурных ему фтористых соединений  $P\bar{3}c1$ .

При повышении давления до  $1.5 \times 10^9$  Па ромбическая форма  $\text{BiF}_3$  переходит в структуру типа тисонита  $\text{LaF}_3$  (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ,  $Z = 6$ ) [6]. Тисонитовая модификация высокого давления  $\text{BiF}_3$  является неустойчивой при атмосферном давлении и с помощью термического отжига может быть переведена в ромбическую модификацию.

Параметры элементарной ячейки и формульный объем равны  $a = 6.561$ ,  $b = 7.015$ ,  $c = 4.841$  Å,  $V/Z = 55.70$  Å<sup>3</sup> и  $a = 7.076$ ,  $c = 7.350$  Å,  $V/Z = 53.12$  Å<sup>3</sup> для ромбической и тисонитовой модификаций  $\text{BiF}_3$  соответственно [6]. Объем ромбической модификации превышает объем тисонитовой формы на 4.85%. Атом  $\text{Bi}$  в ромбической структуре

трифторида висмута окружен восемью ближайшими атомами фтора на расстояниях 2.22–2.50 Å, девятый атом фтора находится на расстоянии 3.10 Å. Такое искажение координационного полиэдра катиона  $\text{Bi}^{3+}$  объясняется наличием у него стереохимически активной пары  $6s^2$ -электронов.

В стандартных условиях кристаллы  $\text{BiF}_3$  легко адсорбируют влагу из воздуха, а при повышенных температурах ( $T > 500$  К) в сильной степени подвержены реакции пирогидролиза [3, 7]. По этой причине трифторид висмута используют в качестве индикаторного вещества для контроля пирогидролиза при твердофазном синтезе других фторидных соединений [8].  $\text{BiF}_3$  обладает низким потенциалом образования, поэтому входит в состав электродных композиций для фтор-ионных источников тока, являясь источником фтора в токообразующей реакции [9–13].

Введение монофторидов (KF) и дифторидов ( $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ) в матрицу  $\text{BiF}_3$  приводит к образованию гетеровалентных анион-дефицитных твердых растворов и смене структурного типа  $\beta\text{-YF}_3$  на тип  $\text{LaF}_3$ . Тисонитовые твердые растворы на основе  $\text{BiF}_3$  обладают высокой анионной проводимостью и относятся к перспективным фторпроводящим твердым электролитам [14–19].

Для химических источников тока особый интерес представляет керамическая форма твердых

электролитов, обладающая улучшенными механическими и эксплуатационными характеристиками. Объектом проведенного исследования выбран твердый электролит  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ , поскольку он имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с составами  $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$  и  $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ .

Изотермический (при 973 К) разрез системы  $\text{BaF}_2\text{--BiF}_3$  изучен в [20]. Обнаружено, что в этой системе существует неупорядоченный тисонитовый твердый раствор  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  при  $0.05 \leq y \leq 0.17$ . Параметры его элементарной ячейки линейно увеличиваются в интервалах  $7.163 \leq a \leq 7.223$  и  $7.308 \leq c \leq 7.331$  Å по мере возрастания параметра нестехиометрии  $y$ . Это вызвано тем, что радиус катиона  $\text{Ba}^{2+}$  (1.42 Å [21]) значительно больше, чем у катиона  $\text{Bi}^{3+}$  (1.17 Å).

Анионная проводимость твердого раствора  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  в интервале температур 293–523 К исследована для двух составов  $y = 0.10$  и  $0.15$  [19]. На температурных зависимостях проводимости наблюдали изломы при температурах 415 К ( $y = 0.10$ ) и 425 К ( $y = 0.15$ ), связанные с изменением механизма электропроводности. В [7, 18] концентрационная зависимость проводимости для пяти составов  $y = 0.06, 0.08, 0.10, 0.12$  и  $0.15$  изучена только при температуре 360 К. Обнаружено, что состав  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  имеет максимальную величину анионной электропроводности, но температурное исследование этого твердого раствора не проводилось.

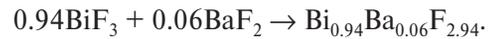
Цели настоящей работы – получение и исследование температурной зависимости ионной проводимости фторидной керамики  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  ( $y = 0.06$ ) и сравнение ее электролитических характеристик с керамической и монокристаллической формами широко используемого тисонитового твердого электролита  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  ( $y = 0.05$ ).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы для электрофизических исследований, предоставленные Е.И. Ардашниковой, были получены и структурно аттестованы на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова по следующей методике. В качестве исходных веществ использовались коммерческие реактивы фторид бария “ч. д. а.” и фторид висмута(III) “х. ч.”. Реактив  $\text{BaF}_2$  предварительно высушивали до постоянной массы при 423 К. Гигроскопичный и склонный к пирогидролизу реактив  $\text{BiF}_3$  выдерживали в токе газообразного HF при 573 К в течение 3 ч, затем его дегазировали в динамическом вакууме ~10 Па при 473 К в течение 2 ч. Идентификацию  $\text{BaF}_2$  и  $\text{BiF}_3$  проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Guinier 670 фирмы Huber, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , диапазон сканирования  $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ ). В случае трифторида висмута порошкообразный образец находился под

водонепроницаемой рентгеноаморфной пленкой. Рентгенографический анализ исходных веществ подтвердил отсутствие в них примесных фаз. Полученная рентгенограмма  $\text{BiF}_3$  совпала с данными [3, 22, 23].

Твердый раствор  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  (состав приводится по шихте) получен с помощью твердофазной реакции компонентов  $\text{BiF}_3$  и  $\text{BaF}_2$ :



Исходные компоненты, взятые в заданном соотношении, гомогенизировали перетиранием в яшмовой ступке и прессовали под давлением  $1.3 \times 10^7$  Па в заготовки в форме таблеток диаметром 8 мм. Таблетки завертывали в медную фольгу и помещали вместе с фторирующим агентом  $\text{XeF}_2$  в Cu-ампулу, в которую клали  $\text{BiF}_3$  для контроля методом количественного РФА по методике [8] возможного протекания пирогидролиза при термическом отжиге. Ампулу с образцами дегазировали в динамическом вакууме при 473 К в течение 1 ч, заполняли инертным газом (Ar) и герметично заваривали на кислородной горелке.

Твердофазный синтез проводили при  $873 \pm 10$  К в течение 3 ч. При отжиге ампула раздулась, рассчитанное давление внутри ампулы равно  $9 \times 10^5$  Па по реакции



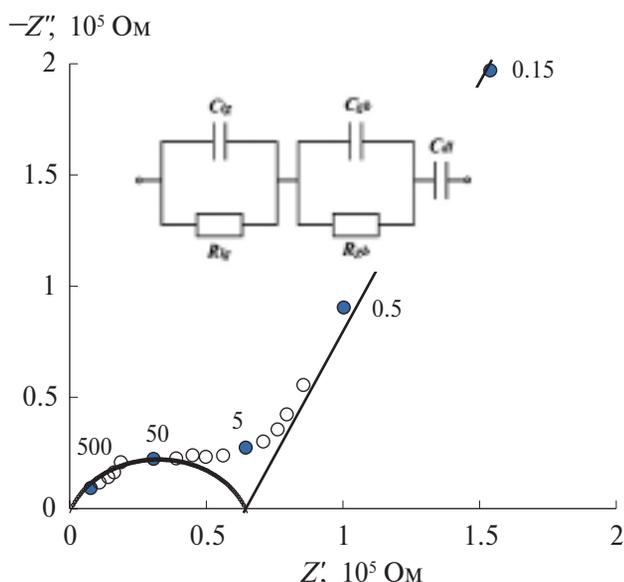
После синтеза медную ампулу закаливали на воздухе. Ее внутренняя поверхность после вскрытия имела розовый цвет, соответствующий чистой меди. Снаружи ампула была покрыта черной оксидной пленкой  $\text{CuO}$ , которая осыпалась при охлаждении. Приведенные факты свидетельствуют о герметичности ампулы при синтезе твердого раствора.

Статическую электропроводность  $\sigma$  керамики на постоянном токе определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Tesla BM-507, диапазон частот  $\Delta f = 5\text{--}5 \times 10^5$  Гц). Для проверки воспроизводимости результатов электрофизические измерения проводили на двух керамических таблетках, на рабочие поверхности которых наносили серебряные электроды (паста Leitsiber). Площадь электродов равна  $S = 13\text{--}20$  мм<sup>2</sup> (круг диаметром 4–5 мм), толщина образцов  $h = 1.5$  мм. Измерения импеданса  $Z^*(\omega) = Z' + jZ''$  ( $\omega = 2\pi f$  – круговая частота) по двухэлектродной схеме выполнены в кондуктометрической установке в динамическом вакууме ~1 Па в интервале температур 293–473 К. Методика переменного-токовых измерений рассмотрена в [24]. Относительная погрешность измерений импеданса  $Z^*(\omega)$  не превышала 5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пиролиз контрольного образца  $\text{BiF}_3$  практически отсутствовал, содержание кислорода в нем не превышало 0.1 мас. %. РФА керамического образца после синтеза показал его однофазность. Полученная фаза представляла собой твердый раствор  $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$  (тригональная сингония, пр. гр.  $R\bar{3}c1$ ,  $Z = 6$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.1482(8)$  и  $c = 7.3279(5)$  Å. Плотность керамических образцов составляет ~90% от теоретической плотности твердого раствора.

Годограф импеданса электрохимической системы  $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}|\text{Ag}$  при комнатной температуре (294 К) приведен на рис. 1. При повторном частотном сканировании наблюдали воспроизводимость данных импеданса. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая импеданс керамики  $\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  с блокирующими (Ag) электродами, показана на вставке к рис. 1. Здесь сопротивление  $R_{ig}$  и емкость  $C_{ig}$  характеризуют внутризеренный импеданс, сопротивление  $R_{gb}$  и емкость  $C_{gb}$  — межзеренный импеданс, емкость двойного слоя  $C_{dl}$  — импеданс границы электрод/керамика. Емкости  $C_{ig}$ ,  $C_{gb}$  и  $C_{dl}$  в схеме даны как первое приближение, для более точного рассмотрения необходимо использовать частотно-зависимые элементы (constant phase elements)  $CPE_{ig}$ ,  $CPE_{gb}$  и  $CPE_{dl}$ , имеющие емкостную природу. Адмиттанс  $Y^*(\omega) = [Z^*(\omega)]^{-1}$  для емкости  $C$  и элемента  $CPE$  равен  $Y_C^* = C(j\omega)$  и  $Y_{CPE}^* = Y_0(j\omega)^n$  ( $n < 1$ ) соответственно.



**Рис. 1.** Годограф импеданса и эквивалентная электрическая схема для электрохимической системы  $\text{Ag}|\text{керамика } \text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}|\text{Ag}$  при 294 К. Цифры у заштрихованных точек указывают частоту в кГц. Полное сопротивление керамического образца равно  $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb} = 6.5 \times 10^4$  Ом ( $R_{ig} \ll R_{cer}$ ).

Полный импеданс  $Z^*(\omega)$  системы  $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}|\text{Ag}$  состоит из объемного импеданса  $Z_{cer}^*(\omega) = Z_{ig}^*(\omega) + Z_{gb}^*(\omega)$  керамического образца  $\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  и импеданса  $Z_{dl}^*(\omega)$  границы  $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$ . Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта электродов  $Z_{dl}^*(\omega)$  подтверждает ионную природу электропроводности тисонитового твердого раствора  $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$ .

Пересечение годографа объемного импеданса  $Z_{cer}^*(\omega)$  и/или электродного импеданса  $Z_{dl}^*(\omega)$  с осью активных сопротивлений соответствует сопротивлению керамического образца  $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$ . Разделение  $R_{ig}$  и  $R_{gb}$  в годографах импеданса представляет собой сложную задачу. В высокотемпературных экспериментах, в которых регистрируют только импеданс границы электрод/керамика, это принципиально невозможно.

Из годографа импеданса при комнатной температуре (рис. 1) удается определить только общее сопротивление  $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$ , поскольку величина  $R_{cer}$  определяется в основном значением межзеренного сопротивления  $R_{gb}$  (выполняется условие  $R_{ig} \ll R_{cer}$ ). Удельную электропроводность керамических образцов с учетом геометрических размеров находили по формуле

$$\sigma_{cer} = h/R_{cer}S.$$

С увеличением температуры ( $T > 293$  К) в годографах импеданса  $Z^*(\omega)$  начинает проявляться лишь электродный импеданс  $Z_{dl}^*(\omega)$ . Импеданс  $Z_{dl}^*(\omega)$  границы  $\text{Ag}|\text{Bi}_{0.94}\text{Va}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  соответствует лучу на комплексной плоскости (рис. 1).

Согласно данным [7, 18] максимальную ионную проводимость  $\sigma_{cer} = 1 \times 10^{-3}$  См/см при  $T = 360$  К имеет состав тисонитового твердого раствора  $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$  с  $y = 0.06$ . При этой температуре величина проводимости исследуемой керамики равна  $\sigma_{cer} = 9 \times 10^{-4}$  См/см, которая хорошо совпадает с указанным выше значением и соответствует концентрационной зависимости  $\sigma_{cer}(y)$  для  $\text{Bi}_{1-y}\text{Va}_y\text{F}_{3-y}$  в интервале  $0.06 \leq y \leq 0.15$ , имеющей минимум при  $y = 0.10$  [7, 18, 19] (рис. 2).

Температурная зависимость ионной проводимости в координатах  $\lg \sigma T$ ,  $10^3/T$  для двух образцов исследованной керамики в режимах нагрева и охлаждения (рис. 3) показывает хорошую воспроизводимость экспериментальных данных при температурном циклировании. Кондуктометрические данные обрабатывали согласно уравнению Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{cer}T = A \exp(-\Delta H_{\sigma}/kT),$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $\Delta H_{\sigma}$  — энтальпия активации ионного транспорта. Значения  $A$  и  $\Delta H_{\sigma}$  равны  $2.3 \times 10^6$  СмК/см и  $0.49 \pm 0.05$  эВ соответственно. В [19]

на температурных зависимостях проводимости для составов  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  с  $y = 0.10$  и  $0.15$  обнаружены изломы при  $415\text{--}425\text{ К}$ . Измерения  $\sigma$  выполнены до  $468\text{ К}$ , по-видимому, поэтому отклонения от низкотемпературного поведения кривой  $\sigma(T)$  для твердого раствора  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  еще незначительны.

На рис. 4 для большей наглядности приведены температурные зависимости ионной проводимости в координатах  $\lg\sigma, 10^3/T$  для фторидной керамики  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  в сравнении с литературными данными для поликристаллов  $\text{BiF}_3, \text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}, \text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}, \text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  и монокристалла  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  [3, 20, 25–28]. Ионная проводимость керамики  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  при комнатной температуре равна  $\sigma_{293\text{ К}} = 3 \times 10^{-5}\text{ См/см}$ , что на 3 порядка выше проводимости  $\text{BiF}_3$  ( $\sigma_{293\text{ К}} = 4 \times 10^{-8}\text{ См/см}$  [3]). В твердом электролите  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  подвижные носители заряда (вакансии фтора) возникают при гетеро-валентных замещениях катионов  $\text{Ba}^{2+}$  на катионы  $\text{Bi}^{3+}$ :



где  $\text{F}_{\text{F}}^{\times}$  – анион фтора в решеточной позиции,  $\text{Ba}'_{\text{Bi}}$  – катион бария в позиции катиона висмута,  $V_{\text{F}}$  – вакансия фтора. Обозначения дефектов приведены в символах Крегера–Винка [29].

Сравним кристаллохимические и электрофизические свойства изоструктурных твердых электролитов  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  и  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  с близкими ионными радиусами матричных катионов  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1.17\text{ \AA}$ ) и  $\text{La}^{3+}$  ( $1.16\text{ \AA}$ ). В табл. 1 приведены

параметры элементарной ячейки, значения проводимости  $\sigma$  при температурах  $293$  и  $473\text{ К}$  и эн- тальпия активации проводимости  $\Delta H_{\sigma}$ . Можно

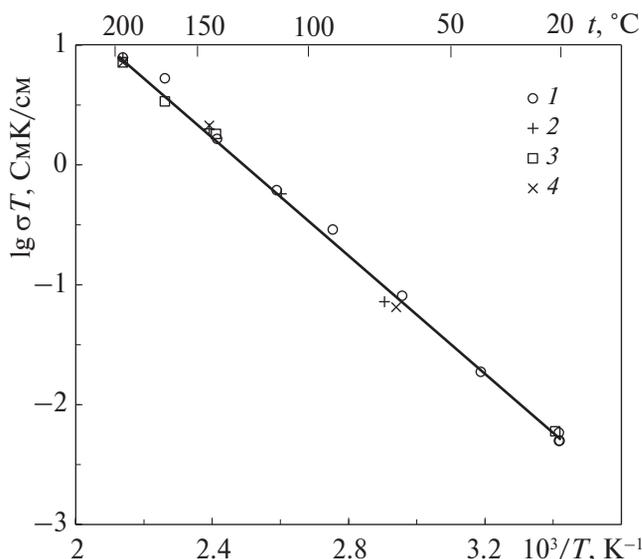


Рис. 3. Температурные зависимости анионной проводимости фторидной керамики  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  в координатах  $\lg\sigma T, 10^3/T$ : 1, 2 – первый образец, 3, 4 – второй образец, 1, 3 – нагрев, 2, 4 – охлаждение.

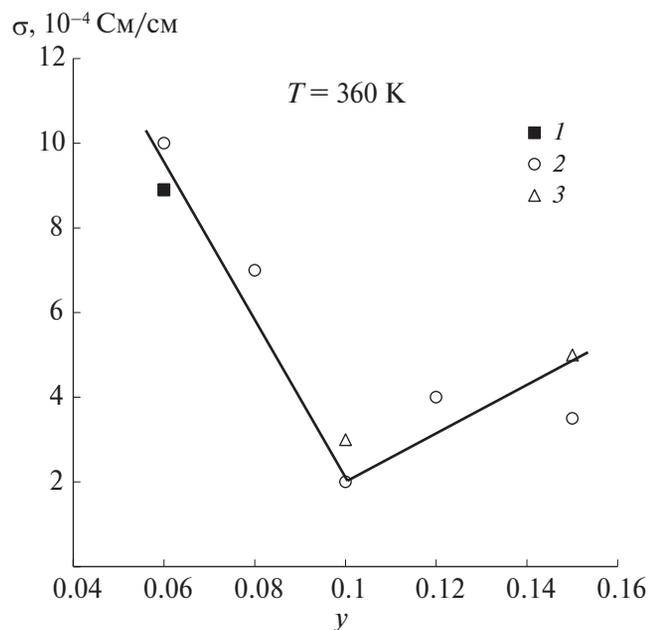


Рис. 2. Концентрационная зависимость внутризеренной проводимости поликристаллов  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ : 1 – данные проведенного исследования, 2 – данные [7, 18], 3 – данные [19].

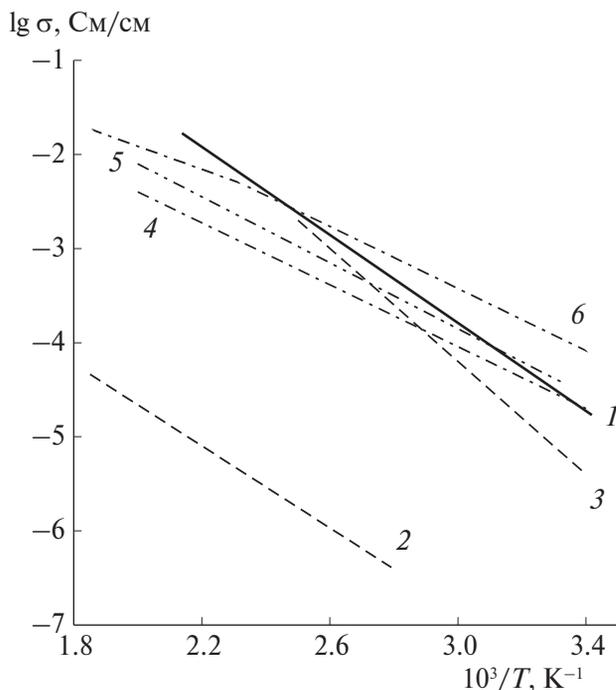


Рис. 4. Температурные зависимости анионной проводимости фторидных материалов в координатах  $\lg\sigma, 10^3/T$ : 1 – керамика  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{F}_{2.94}$  (нагрев), 2 – поликристалл  $\text{BiF}_3$  [3], 3 – поликристалл  $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$  [20], 4 – поликристалл  $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  [25], 5 – керамика  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  [26, 27], 6 – монокристалл  $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  [28].

**Таблица 1.** Параметры кристаллической решетки ( $a, b, c$ ), формульный объем ( $V/Z$ ), ионная проводимость ( $\sigma$ ) и энтальпия активации ионного переноса ( $\Delta H_\sigma$ ) в тисонитовых твердых электролитах  $R_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  ( $R = Bi$  и  $La$ )

Твердые электролиты	$a, b, c$ Å	$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	$\sigma$ , См/см		$\Delta H_\sigma$ , эВ	Литература
			293 К	473 К		
BiF <sub>3</sub> поликристаллы	$a = 6.561$ $b = 7.015$ $c = 4.841$	55.70	$4 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-4*}$	0.48	[3, 6]
Bi <sub>0.94</sub> Ba <sub>0.06</sub> F <sub>2.94</sub> керамика	$a = 7.148$ $c = 7.328$	54.04	$3 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-2}$	$0.49 \pm 0.05$	Настоящая работа
Bi <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> F <sub>2.9</sub> керамика	$a = 7.18$ $c = 7.32$	54.47	$4 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-3}$	0.58	[19]
Bi <sub>0.85</sub> Ba <sub>0.15</sub> F <sub>2.85</sub> керамика	$a = 7.21$ $c = 7.34$	55.07	$7 \times 10^{-6}$	$9 \times 10^{-3}$	0.56	[19]
La <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub> керамика	$a = 7.2090$ $c = 7.3745$	55.31	$4 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-3}$	0.34	[26]
La <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub> керамика	$a = 7.2161$ $c = 7.3812$	55.47	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-3}$	0.42	[27]
La <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> F <sub>2.95</sub> монокристаллы	$a = 7.203$ $c = 7.372$	55.20	$8 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-3}$	0.36	[28]

\*500 К.

видеть, что при 473 К анионная проводимость керамики Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> превышает электропроводность керамики и монокристалла La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> в 6 и 3.3 раза соответственно. Энтальпия активации анионного переноса в Bi-содержащем керамическом образце по сравнению с La-содержащим монокристаллом выше на 0.13 эВ. Это показывает, что на величину энтальпии активации ионного транспорта  $\Delta H_\sigma$  в керамическом образце Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> в сильной степени влияют межзеренные границы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована однофазная фторидная керамика Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> со структурой тисонита и выполнены измерения ее анионной проводимости в температурном интервале 293–473 К. Параметры решетки тисонитовой фазы равны  $a = 7.1482$  и  $c = 7.3279$  Å. Значения электропроводности  $\sigma_{cer}$  керамического образца увеличиваются от  $3 \times 10^{-5}$  до  $3 \times 10^{-2}$  См/см (в  $10^3$  раз) при изменении температуры от 293 до 473 К. Энтальпия активации анионного переноса составляет  $\Delta H_\sigma = 0.49 \pm 0.05$  эВ.

Проведено сравнение кондуктометрических характеристик тисонитовых твердых электролитов Bi<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> (керамика) и La<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> (керамика и монокристалл) с близкими радиусами матричных катионов Bi<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup>. При 473 К анионная

проводимость керамики Bi<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> ( $y = 0.06$ ) превышает электропроводность керамики и монокристалла La<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> ( $y = 0.05$ ) в 6 и 3.3 раза.

Автор выражает благодарность сотрудникам химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Е.И. Ардашниковой и Д.У. Биккулову за синтез и структурную характеризацию фторидной керамики.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др.* // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
2. *Zalkin A., Templeton D.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2453.
3. *Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.* // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 272.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476123020182>
4. *Greis O., Martinez-Ripoll M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 436. № 1. S. 105.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19774360112>
5. *Shafer M.W., Chandrashekhara G.N., Figat R.A.* // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 633.  
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90334-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90334-9)

6. Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1727.
7. Ardasnikova E.I., Prituzhalov V.A., Kutsenok I.V. // Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids / Ed. Tressaud A. Chippenham: John Wiley & Sons. 2010. P. 423.
8. Свищев И.М., Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. // Автор. свидетельство СССР. SU 1122963, 7.11.1984, Бюл. № 41.
9. Baumgartner J.F., Krumeich F., Worle M. et al. // Commun. Chem. 2022. V. 5. P. 6. <https://doi.org/10.1038/s42004-021-00622-y>
10. Liu T., Peng N., Zhang X. et al. // Energy Storage Mater. 2021. V. 42. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.028>
11. Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. № 11. P. 2823. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
12. Shimoda K., Minato T., Konishi H. et al. // J. Electroanal. Chem. 2021. V. 895. P. 115508. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115508>
13. Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
14. Слободюк А.Б., Полянец М.М., Гончарук В.К., Кавун В.Я. // Вестник ДВО РАН. 2021. № 5. С. 95. [https://doi.org/10.37102/0869-7698\\_2021\\_219\\_05\\_08](https://doi.org/10.37102/0869-7698_2021_219_05_08)
15. Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 4943. <https://doi.org/10.1002/slct.202000713>
16. Кавун В.Я., Полянец М.М., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 2. С. 231.
17. Kavun V.Yu., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B. et al. // J. Solid State Chem. 2018. V. 263. P. 203. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.04.029>
18. Прутужалов В.А., Ардашникова Е.А., Долгих В.А., Абакумов А.М. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 355.
19. Rhandour A., Reau J.M., Matar S. et al. // Mater. Res. Bull. 1985. V. 20. P. 1309.
20. Reau J.M., Tian S.B., Rhandour A. et al. // Solid State Ionics. 1985. V. 15. P. 217.
21. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
22. Greis O., Martinez M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. V. 436. № 9. S. 105.
23. Cheetham A.B., Norman N. // Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 55.
24. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
25. Мурин И.В., Амелин Ю.В. // Вест. Ленингр. ун-та. 1983. № 22. С. 97.
26. Chable J., Dieudonne B., Body M. et al. // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 19625. <https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
27. Bhatia H., Thieu D.T., Pohl H.P. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707.
28. Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 658.
29. Kroger F.A. The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North-Holland. 1964. 1039 p.

## FLUORINE CONDUCTING CERAMICS BASED ON BiF<sub>3</sub>

© 2024 N. I. Sorokin<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

\*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

The temperature dependence of the ionic conductivity of a ceramic sample of the Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> solid electrolyte was studied using impedance spectroscopy in the temperature range 293–473 K. The ceramics was obtained by solid-phase synthesis (873 K, 3 h) in a closed Cu ampoule and is a heterovalent solid solution of tysonite structure (space group  $P\bar{3}c1$ ) with lattice parameters  $a = 7.1482(8)$  and  $c = 7.3279(5)$  Å. The conductivity value at room temperature and its activation enthalpy are equal to  $\sigma_{\text{сer}} = 3 \times 10^{-5}$  S/cm and  $\text{DHs} = 0.49 \pm 0.05$  eV, respectively. The ion-conducting properties of isostructural solid electrolytes Bi<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> and La<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> with similar values of ionic radii of matrix cations (1.17 and 1.16 Å for Bi<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup>, respectively) are compared. The conductivity at 473 K of Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> ceramics exceeds the electrical conductivity of ceramics and La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> single crystals by 6 and 3.3 times, respectively.