УДК 546.161; 544.623

## —— НАНОМАТЕРИАЛЫ, КЕРАМИКА =

# ФТОРПРОВОДЯЩАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ BiF<sub>3</sub>

© 2024 г. Н. И. Сорокин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "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 Cu-ампуле и представляет собой гетеровалентный твердый раствор тисонитовой структуры (пр. гр.  $P\overline{3}c1$ ) с параметрами решетки a = 7.1482(8) и c = 7.3279(5) Å. Величина проводимости при комнатной температуре и ее энтальпия активации равны  $\sigma_{cer} = 3 \times 10^{-5}$  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  $(1 \times 10^5 \text{ Па})$  трифторид висмута не имеет полиморфных переходов и обладает структурой ромбической модификации  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (пр. гр. *Pnma*, Z = 4) [1, 2] во всем температурном интервале его существования до точки плавления (1030 K [3–5]). К структурному типу  $\beta$ -YF<sub>3</sub> относятся также трифториды редкоземельных элементов (**P3**Э) *R*F<sub>3</sub> (*R* = Tb, Dy и Ho) и низкотемпературные модификации  $\beta$ -*R*F<sub>3</sub> (*R* = Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Yb, Lu, Y). Традиционно BiF<sub>3</sub> рассматривают как легкоплавкий аналог изоструктурных ему фтористых соединений P3Э.

При повышении давления до  $1.5 \times 10^9$  Па ромбическая форма BiF<sub>3</sub> переходит в структуру типа тисонита LaF<sub>3</sub> (пр. гр.  $P\overline{3}c1$ , Z = 6) [6]. Тисонитовая модификация высокого давления BiF<sub>3</sub> 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 BiF<sub>3</sub> соответственно [6]. Объем ромбической модификации превышает объем тисонитовой формы на 4.85%. Атом 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  $Bi^{3+}$  объясняется наличием у него стереохимически активной пары  $6s^2$ -электронов.

В стандартных условиях кристаллы  $BiF_3$  легко адсорбируют влагу из воздуха, а при повышенных температурах (T > 500 K) 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].  $BiF_3$  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 (BaF<sub>2</sub>, PbF<sub>2</sub>) в матрицу BiF<sub>3</sub> приводит к образованию гетеровалентных анион-дефицитных твердых растворов и смене структурного типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub> на тип LaF<sub>3</sub>. Тисонитовые твердые растворы на основе BiF<sub>3</sub> 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 Bi<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub>, поскольку он имеет более высокую термическую стабильность по сравнению с составами Bi<sub>1-v</sub>K<sub>v</sub>F<sub>3-2v</sub> и Bi<sub>1-v</sub>Pb<sub>v</sub>F<sub>3-v</sub>.

Изотермический (при 973 К) разрез системы  $BaF_2-BiF_3$  изучен в [20]. Обнаружено, что в этой системе существует неупорядоченный тисонитовый твердый раствор  $Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  при  $0.05 \le y \le 0.17$ . Параметры его элементарной ячейки линейно увеличиваются в интервалах 7.163  $\le a \le 7.223$  и 7.308  $\le c \le 7.331$  Å по мере возрастания параметра нестехиометрии *y*. Это вызвано тем, что радиус катиона  $Ba^{2+}$  (1.42 Å [21]) значительно больше, чем у катиона  $Bi^{3+}$  (1.17 Å).

Анионная проводимость твердого раствора  $Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  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  $Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$  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 использующегося 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 BaF<sub>2</sub> предварительно высушивали до постоянной массы при 423 К. Гигроскопичный и склонный к пирогидролизу реактив BiF<sub>3</sub> 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 BaF<sub>2</sub> и BiF<sub>3</sub> проводили методом рентгенофазового анализа (**РФА**) (дифрактометр Guinier 670 фирмы Huber, излучение  $CuK_{\alpha}$ , диапазон сканирования  $2\theta = 10^{\circ} - 90^{\circ}$ ). В случае трифторида висмута порошкообразный образец находился под

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 3 2024

водонепроницаемой рентгеноаморфной пленкой. Рентгенографический анализ исходных веществ подтвердил отсутствие в них примесных фаз. Полученная рентгенограмма BiF<sub>3</sub> совпала с данными [3, 22, 23].

Твердый раствор  $Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$  (состав приводится по шихте) получен с помощью твердофазной реакции компонентов  $BiF_3$  и  $BaF_2$ :

$$0.94BiF_3 + 0.06BaF_2 \rightarrow Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$$

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 XeF<sub>2</sub> в Cu-ампулу, в которую клали BiF<sub>3</sub> 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 × 10<sup>5</sup> Па по реакции

$$3Cu + 2XeF_2 + H_2O \rightarrow 2Xe + 2HF + Cu_2O + CuF_2$$
.

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 CuO, которая осыпалась при охлаждении. Приведенные факты свидетельствуют о герметичности ампулы при синтезе твердого раствора.

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пирогидролиз контрольного образца BiF<sub>3</sub> 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 Bi<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> (тригональная сингония, пр. гр.  $P\overline{3}c1$ , 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 Ag|Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub>|Ag при комнатной температуре (294 К) приведен на рис. 1. При повторном частотном сканировании наблюдали воспроизводимость данных импеданса. Электрическая эквивалентная схема, моделирующая импеданс керамики Ві<sub>0.94</sub>Ва<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> с блокирующими (Ag) электродами, показана на вставке к рис. 1. Здесь сопротивление *R*<sub>*ig*</sub> и емкость *C*<sub>*ig*</sub> характеризуют внутризеренный импеданс, сопротивление  $R_{sb}$  и емкость  $C_{sb}$  – межзеренный импеданс, емкость двойного слоя C<sub>dl</sub> – импеданс границы электрод/керамика. Емкости  $C_{io}, C_{ob}$  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 ем-костную 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 Ag|керамика Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub>|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 ( $R_{ig} << R_{cer}$ ).

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

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  $R_{ig} << R_{cer}$ ). Удельную электропроводность керамических образцов с учетом геометрических размеров находили по формуле

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

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

Согласно данным [7, 18] максимальную анионную проводимость  $\sigma_{cer} = 1 \times 10^{-3}$  См/см при T = 360 К имеет состав тисонитового твердого раствора  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  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  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  в интервале  $0.06 \le y \le 0.15$ , 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 × × 10<sup>6</sup> СмК/см и 0.49 ± 0.05 эВ соответственно. В [19]

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 3 2024

на температурных зависимостях проводимости для составов  $\text{Bi}_{1-\nu}\text{Ba}_{\nu}\text{F}_{3-\nu}$  с y = 0.10 и 0.15 обнаружены изломы при 415—425 К. Измерения о выполнены до 468 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 lgσ,  $10^3/T$  для фторидной керамики Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> в сравнении с литературными данными для поликристаллов BiF<sub>3</sub>, Bi<sub>1-y</sub>K<sub>y</sub>F<sub>3-2y</sub>, Bi<sub>1-y</sub>Pb<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub>, La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> и монокристалла La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> [3, 20, 25–28]. Ионная проводимость керамики Bi<sub>0.94</sub>Ba<sub>0.06</sub>F<sub>2.94</sub> при комнатной температуре равна  $\sigma_{293 \text{ K}} = 3 \times 10^{-5} \text{ См/см}$ , что на 3 порядка выше проводимости BiF<sub>3</sub> ( $\sigma_{293 \text{ K}} = 4 \times 10^{-8} \text{ См/см}$  [3]). В твердом электролите Bi<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>F<sub>3-y</sub> подвижные носители заряда (вакансии фтора) возникают при гетеровалентных замещениях катионов Ba<sup>2+</sup> на катионы Bi<sup>3+</sup>:

$$\operatorname{BaF}_{2}[\operatorname{BiF}_{3}] \to \operatorname{Ba'}_{\operatorname{Bi}} + V_{\operatorname{F}}^{*} + 2F_{\operatorname{F}}^{\times},$$

где  $F_F^{\times}$  — анион фтора в решеточной позиции, Ва'<sub>Bi</sub> — катион бария в позиции катиона висмута,  $V_F^{\bullet}$  — вакансия фтора. Обозначения дефектов приведены в символах Крегера—Винка [29].

Сравним кристаллохимические и электрофизические свойства изоструктурных твердых электролитов  $Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  и  $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  с близкими ионными радиусами матричных катионов  $Bi^{3+}$  (1.17 Å) и  $La^{3+}$  (1.16 Å). В табл. 1 приведены



**Рис. 2.** Концентрационная зависимость внутризеренной проводимости поликристаллов  $Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y}$ : 1 – данные проведенного исследования, 2 – данные [7, 18], 3 – данные [19].

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 3 2024

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



**Рис. 3.** Температурные зависимости анионной проводимости фторидной керамики  $Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$  в координатах  $\lg \sigma T$ ,  $10^3/T$ : 1, 2 – первый образец, 3, 4 – второй образец, 1, 3 – нагрев, 2, 4 – охлаждение.



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

#### СОРОКИН

	1					
Твердые электролиты	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> Å	<i>V/Z</i> , Å <sup>3</sup>	σ, См/см		$\Lambda H \Rightarrow \mathbf{B}$	Питература
			293 K	473 K	Δ11 <sub>0</sub> , 3D	литература
ВіF <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]
Ві <sub>0.94</sub> Ва <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
Ві <sub>0.9</sub> Ва <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]
Ві <sub>0.85</sub> Ва <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]

**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  $R_{1-\nu}$ Ba<sub> $\nu$ </sub>F<sub>3- $\nu$ </sub> (R = Bi и La)

\*500 K.

видеть, что при 473 К анионная проводимость керамики Ві<sub>0.94</sub>Ва<sub>0.06</sub> $F_{2.94}$  превышает электропроводность керамики и монокристалла La<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.95</sub> $F_{2.95}$  в 6 и 3.3 раза соответственно. Энтальпия активации анионного переноса в Ві-содержащим 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 Ві<sub>0.94</sub>Ва<sub>0.06</sub> $F_{2.94}$  в сильной степени влияют межзеренные границы.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована однофазная фторидная керамика  ${\rm Bi}_{0.94}{\rm Ba}_{0.06}{\rm F}_{2.94}$  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  $Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  (керамика) и  $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  (керамика и монокристалл) с близкими радиусами матричных катионов  $Bi^{3+}$  и  $La^{3+}$ . При 473 К анионная

проводимость керамики  $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  (y = 0.06) превышает электропроводность керамики и монокристалла  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  (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.
- Zalkin A., Templeton D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 2453.
- Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 272. https://doi.org/10.31857/S0023476123020182
- Greis O., Martinez-Ripoll M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 436. № 1. S. 105. https://doi.org/10.1002/zaac.19774360112
- Shafer M.W., Chandrashekhar G.N., Figat R.A. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 633. https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90334-9

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 69 № 3 2024

- Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Калинченко Ф.В., Новоселова А.В. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1727.
- 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.
- Свищев И.М., Ардашникова Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В. // Автор. свидетельство СССР. SU 1122963, 7.11.1984, Бюл. № 41.
- 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
- 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
- Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. № 11. P. 2823. https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016
- 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
- Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
- 14. Слободюк А.Б., Полянцев 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
- 15. Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // ChemistrySelect. 2020. V. 5. P. 4943. https://doi.org/10.1002/slct.202000713

- Кавун В.Я., Полянцев М.М., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Журн. структур. химии. 2019. Т. 60. № 2. С. 231.
- 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
- Притужалов В.А., Ардашникова Е.А., Долгих В.А., Абакумов А.М. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 3. С. 355.
- 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.
- Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
- Greis O., Martinez M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 436. № 9. S. 105.
- 23. *Cheetham A.B., Norman N. //* Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 55.
- 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.
- 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  $Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$  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  $P\overline{3}c1$ ) 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  $\sigma cer = 3 \times 10^{-5}$  S/cm and DHs =  $0.49 \pm 0.05$  eV, respectively. The ion-conducting properties of isostructural solid electrolytes  $Bi_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  and  $La_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  with similar values of ionic radii of matrix cations (1.17 and 1.16 Å for  $Bi^{3+}$  and  $La^{3+}$ , respectively) are compared. The conductivity at 473 K of  $Bi_{0.94}Ba_{0.06}F_{2.94}$  ceramics exceeds the electrical conductivity of ceramics and  $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$  single crystals by 6 and 3.3 times, respectively.