

在 $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ 系统中的相组成和离子电导

J. M. RÉAU

(法国科学研究中心固体化学实验室)

田 顺 宝

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

P. HAGENMULLER

(法国科学研究中心固体化学实验室)

1984年6月5日收到

提 要

用固相反应法、X射线粉末衍射技术和复平面阻抗谱测量研究了 $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ 系统的相组成和离子电导。

在此系统中发现了两种类型的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体：萤石型 ($0 < x \leq 0.45$) 和氟铋矿型 ($0.83 \leq x \leq 0.95$) 以及一个有序相。后者能被指标化为萤石型的超结构 $rh\alpha'$ ($R\bar{3}$ 或 $R\bar{3}$, $a_s \simeq 0.5\sqrt{14}a_F$, $c_s \simeq 2\sqrt{3}a_F$)。对两类固溶体的结晶学性能和电性能进行了研究和讨论。

新的氟铋矿型结构的氟离子导体 $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.05 \leq y \leq 0.17$) ($y = 1 - x$) 具有较好的电性能。这可能和 Bi^{3+} 离子的高极化性有关。

引 言

许多固体的离子电导率可以和熔盐相比,称之为快离子导体或固体电解质。近年来,对这类材料有许多评论性文献[1-4]。从技术的角度来看,这些材料有可能在电池和其它电化学装置中用作固体电解质。

以前,许多研究集中在阳离子导体方面。除了氧化锆和与它有关的化合物以外,对阴离子导体的研究很少。近来,氟离子导体已引起相当的重视。这是因为在相同的温度下,这些材料和相同结构的氧化物相比,有较高的离子电导率。这显然和氟离子较小的尺寸、较低的电荷以及和阳离子键合时较弱的共价性、因而有较高的迁移率有关。所以可以预言,氟化物是最好的阴离子导体。由于这些材料常是电子绝缘体,所以,它们能在电化学电池中用作固体电解质^[5-7]。按晶体结构来分,氟离子导体能分成三类:第一类是萤石型,周期表中第二族元素的二氟化物属于这一类;第二类是氟铋矿型,稀土金属的三氟化物属于这一类;第三类是 $\alpha\text{-YF}_3$ 型,但是,根据我们已有的知识,其离子电导率和前两类相比相对地较低。

影响离子迁移的机理几乎总是和点缺陷有关。除了热缺陷以外,在晶体中引入异价杂质也能产生点缺陷。在晶格中存在额外氟原子能降低正常位置和填隙位置之间的势

全;当然,氟缺位的存在也有利于氟离子的移动。已有的研究^[8-15]表明,化学计量的 MF_2 (M 为二价阳离子)和 AF , BF_2 , CF_3 或 DF_4 (A , B , C , D 分别为一、二、三和四价阳离子)相结合产生许多均匀相和萤石型结构的固溶体,这些固溶体有较高的离子电导率。另外,氟铈矿型结构的固溶体^[16-18]也有较高的电导率。

本工作研究 $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ 系统中的相组成和离子电导。其中 Bi^{3+} 离子有较高的极化性。

实 验

所用的原料是氟化钡和氟化铋。两者都在实验室中制备。前者用醋酸钡和氢氟酸,后者用高纯氧化铋和氢氟酸制取。生成的 BaF_2 和 BiF_3 用 X 射线衍射技术鉴定。粉状的氟化钡和氟化铋按组成配比称量后,在玛瑙研钵中混和,然后放入金管中,在真空中 200°C 加热两小时以驱除剩余的水气。含有混和物的管子在氮气下密封,在不同温度下加热直至混和物完全反应,然后在空气中淬火或在 500°C 退火。在菲利浦衍射仪上用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射进行相鉴定。衍射图用硅内标后计算点阵常数。

不同组成的均匀粉料压成直径 8 mm、厚度 1—1.5 mm 的圆片,然后进行烧结。在圆片两面真空溅射全膜用作电极。在“Solartron 1170”频率响应分析仪^[19]上测定样品的阻抗谱并计算电导率。所用的频率区为 0.1 mHz—10 kHz,温度为 20— 300°C 。

结 果 和 讨 论

1. 结晶学性能

X 射线衍射分析的结果示于图 1。在图上所示之点表示固相反应的温度。在 $\text{Ba}_{1-x}\cdot\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 系统中存在两类固溶体:一类属萤石型,位于 $0 < x \leq 0.45$ 的组成区;另一类属氟铈矿型,位于 $0.83 \leq x \leq 0.95$ 的组成区。后者也可以写成: $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.05 \leq x \leq 0.17$), ($y = 1 - x$)。在 $0.45 \leq x \leq 0.52$ 的组成区,存在一个有序相。对于 $x = 0.45$ 的组成,有序相仅出现在退火样品中,而不出现在淬火样品中(图 2)。退火的 $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ 的相分析表明:晶格从立方萤石型歪扭成菱方晶型(表 1)。亚晶胞的 $a_{\text{亚}} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{f}}$ (a_{f} 代表萤石型的晶格常数,下同)和 $\alpha \approx 60^\circ$ (菱方晶系)或 $a_{\text{亚}} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{f}}$ 和 $c_{\text{亚}} \approx \sqrt{3} a_{\text{f}}$ (六方晶系)。附加线实际上代表菱方相的超结构线,其晶格常数是

$$a_{\text{有序}} = \sqrt{5} a_{\text{亚}} \approx \frac{\sqrt{10}}{2} a_{\text{f}}$$

和 $\alpha_{\text{有序}} \approx 72.34^\circ$ (菱方晶系)或 $a_{\text{有序}} = \sqrt{7} a_{\text{亚}} \approx \frac{\sqrt{14}}{2} a_{\text{f}}$ 和 $c_{\text{有序}} = 2c_{\text{亚}} \approx 2\sqrt{3} a_{\text{f}}$ (六方晶系)(表 1)。可能的空间群是 $R\bar{3}$ 或 $R\bar{3}$ 。对有序的 $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ 得到的晶格常数是 $a = 11.220 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 20.760 \pm 0.005 \text{ \AA}$ (六方系)和 $z = 42$ 。这种萤石型的超结构早已在 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$)^[20], $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.41 < x < 0.44$)^[20] 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\cdot$

表 1 退火的 $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ 的 X 射线数据 (六方晶系)

hkl (立方)	亚晶胞		超结构		d 观察	I/I_0
	hkl (六方)	d 计算	hkl (六方)	d 计算		
1 1 1	1 0 1 0 0 3	3.464 3.463	1 0 1	8.80	8.84	5
			0 2 1	4.73	4.73	6
			1 1 3	4.36	4.35	7
			0 2 4	3.547	3.545	3
			1 2 2	3.462	3.457	100
2 0 0	0 1 2	3.000	0 0 6	3.460		
			2 0 5	3.156	3.162	5
			2 1 4	2.998	2.993	65
			1 1 6	2.945	2.942	5
			1 0 7	2.837	2.837	1
2 2 0	1 1 0 1 0 4	2.121 2.121	2 2 0	2.805	2.794	2
			1 2 5	2.751	2.752	2
			1 3 1	2.672	2.665	1
			2 1 7	2.307	2.305	3
			0 0 9	2.307		
			3 1 5	2.260	2.257	2
			3 2 1	2.216	2.217	2
			2 3 2	2.179	2.179	5
			1 4 0	2.120	2.118	80
			1 2 8	2.119		
			1 0 $\frac{10}{3}$	2.030	2.030	5
			4 1 3	2.027		
			1 3 7	1.995	1.996	2
			2 3 5	1.964	1.963	2
			3 3 0	1.870	1.872	2
3 1 1	0 2 1 1 1 3 0 1 5	1.809 1.809 1.809	4 2 2	1.808		
			4 1 6	1.808	1.808	55
			2 1 $\frac{10}{3}$	1.807		
			3 3 4	1.759	1.762	1
			2 4 4	1.731	1.732	15
2 2 2	0 0 6	1.732	0 0 $\frac{12}{5}$	1.730		
			4 2 8	1.499	1.500	10
			532, 072	1.376		
4 0 0	0 2 4 2 1 1	1.500 1.377	2 4 $\frac{10}{3}$	1.375	1.375	15
			1 2 $\frac{14}{3}$	1.375		
			3 5 4	1.341		
			1 4 $\frac{12}{5}$	1.341	1.341	10
3 3 1	2 0 5 1 0 7	1.376 1.376				
4 2 0	1 2 2 1 1 6	1.342 1.341				

F_{2+x} ($0.40 < x < 0.43$)^[21] 中发现, 其理想组成是 $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ 和 $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$.

图 3(a) 表示萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 的晶格常数随组成的变化. 随着 BiF_3 含量 (x) 的增加, 晶格常数线性地减小. 从 $x = 0$ 时的 $6.200 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 降至 $x = 0.45$ 时的 $6.020 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Ba^{2+} 离子被较小的 Bi^{3+} 离子 ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.56 \text{ \AA}$, $r_{\text{Bi}^{3+}} = 1.31 \text{ \AA}$ ^[22]) 取代

使晶胞变小,这是由于它仅被引入的附加 F^- 阴离子部分补偿的缘故。

表 2 是 $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ 的 X 射线衍射分析的数据。氟铋矿型固溶体 $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.05 \leq y \leq 0.17$) 的晶格常数随组成的变化示于图 3(b)。晶格常数 a 和 c 随着 BaF_2 含量 (y) 的增加而线性地增加。 Bi^{3+} 离子被较大的 Ba^{2+} 离子取代形成较大的晶胞。而晶格常数 a 随 y 的增加而增加较 c 为快,因此 c/a 随 y 的增加而减小。($y = 0.05$ 时, $c/a = 1.023$; $y = 0.17$ 时, $c/a = 1.014$ 。) 图 4 是某些氟铋矿型固溶体的 c/a 与组成 y 的关系: $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ($0 \leq y \leq 0.10$)^[16], $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.075 \leq y \leq 0.175$)^[18] 和 $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ ($0.02 \leq y \leq 0.12$)^[17]。在 CeF_3 中, Ce^{3+} 被 M^{2+} 取代,仅引起 c/a 的微小变化。相反,铋固溶体的 c/a 随 y 的增加较明显地减小。 $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ 固溶体的 c/a 随 y 的增加很明显地减小,这可能和 Ba^{2+} 被 K^+ 取代后产生两个缺位有关。

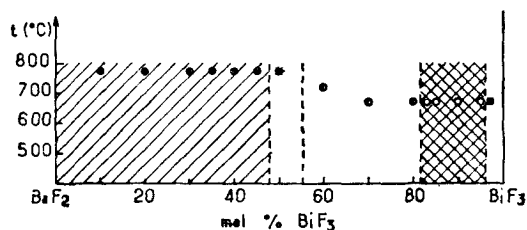


图 1 BaF_2 - BiF_3 系统的相组成

- 为萤石型固溶体; ○ 为氟铋矿型固溶体; * 有序相;
- ◐ 为两相区(萤石型+氟铋矿型);
- ◑ 为两相区(氟铋矿型+ BiF_3 型)

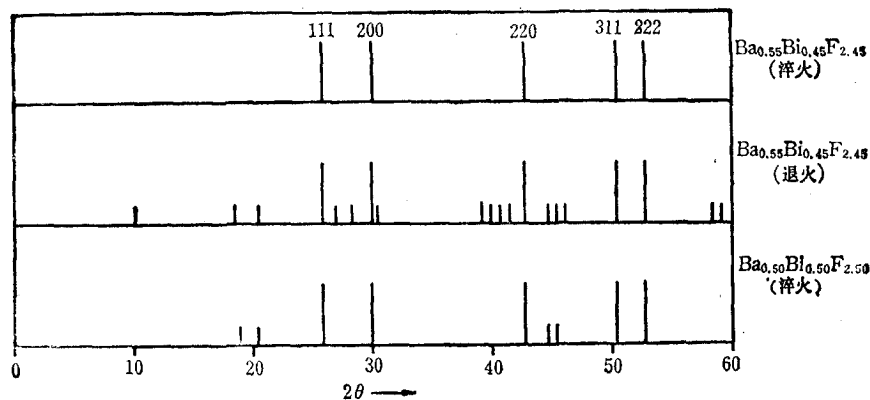


图 2 $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ 和 $\text{Ba}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{F}_{2.50}$ 的 X 射线衍射示意图

2. 电性能

(1) 萤石型固溶体 图 5 是萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 的电导率 σ 随温度 T 的变化。在所研究的温度范围内,所有的样品显示阿累尼乌斯行为,即服从关系式 $\sigma = 1/T \exp(-\Delta E/kT)$, 式中 k 为玻耳兹曼常数, ΔE 是和电导机理有关的活化能。

纯 BaF_2 的电导率很小,掺杂 BiF_3 能增加电导率。最大电导率位于 25 mol% BiF_3 的

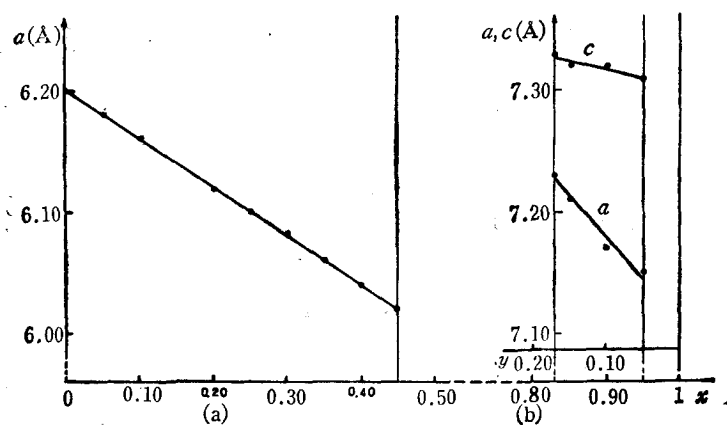


图 3

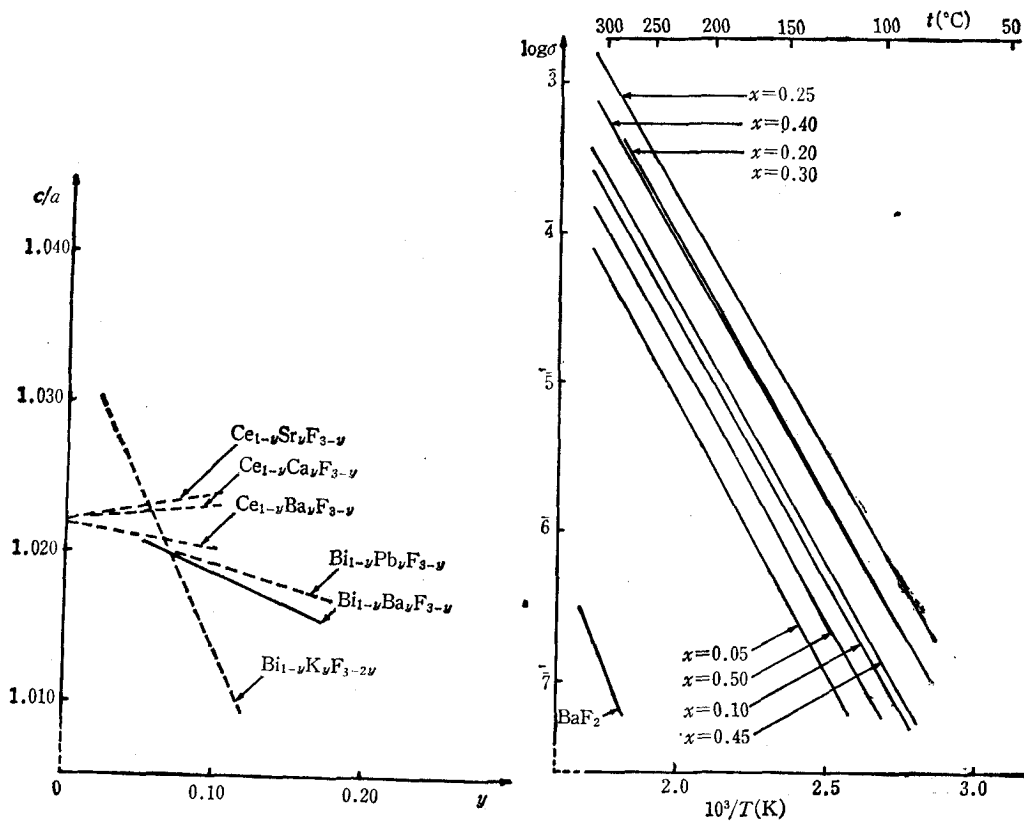
(a) 萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 的晶格常数;(b) 氟磷矿型固溶体 $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ 的晶格常数图 4 某些氟磷矿型固溶体的 c/a

图 5

组成。

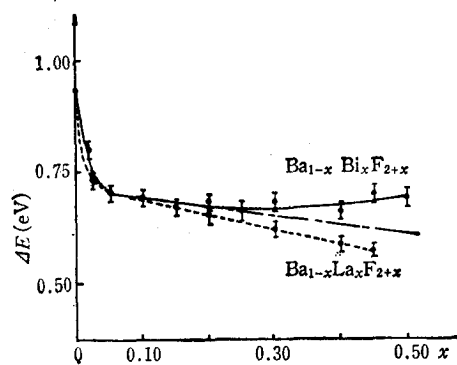
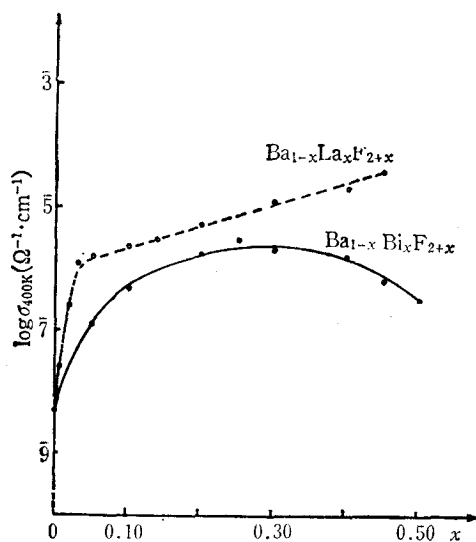
图 6 是 $T = 400 \text{ K}$ 时电导率随组成的变化。图 7 是活化能随组成的变化。在这两个图上也画上了 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体以作比较。

在图 6 和图 7 上都有三个区域: 在 BiF_3 的稀浓度区 ($x \leq 0.05$), 电导率随 x 的增加而增加, 活化能随 x 的增加而减小; 在中浓度区 ($0.05 \leq x \leq 0.25$), 电导率随 x 的增加指数地增加的同时, 活化能线性地减小; 在高 BiF_3 含量的固溶区 ($x \geq 0.25$), 电导率减小, 活化能增加。

表 2

Bi _{0.85} Ba _{0.15} F _{2.85}				Bi _{0.85} Ba _{0.15} F _{2.85}							
$a = 7.215$ $c = 7.328$				$a = 7.215$ $c = 7.328$							
h	k	l	d 计算	d 观察	I/I_0	h	k	l	d 计算	d 观察	I/I_0
0	0	2	3.664	3.663	强	2	2	1	1.752	1.751	中
1	1	0	3.608	3.613	强	2	2	2	1.618	1.618	弱
1	1	1	3.237	3.238	很强	2	2	3	1.451	1.451	中
1	1	2	2.571	2.571	中	0	3	4	1.376	1.375	中
1	1	3	2.023	2.021	强	1	4	1	1.341	1.340	中弱
0	0	4	1.832	1.832	弱	3	0	5	1.199	1.202	很弱
3	0	2	1.811	1.811	中	1	4	3	1.191	1.191	很弱

前两个区域和 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体的情况相似。在 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($10^{-3} \leq x \leq 0.05$) 中, 电导率随 x 的增加很快地增加, 这可能与缺陷浓度的急剧增加有关^[23]。在 $x \geq 0.05$ 时, 缺陷簇形成的几率随 x 的增加而增加^[24]。缺陷簇对电导率的影响是: 由于簇的生成

图 6 萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 在 $T = 400\text{K}$ 时的电导率图 7 萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 的活化能

能很高, 组成簇的阴离子缺陷不再对导电有贡献^[25]; 另一方面, 簇周围的晶格离子弛豫影响活化能势垒的高度。活化能随 x 的增加而线性地减小的现象能用增加的离子移动 (enhanced ionic motion 以下简称 EIM) 模型来解释^[23]。当填隙 F^- 离子数固定不变时, 氟填隙离子的移动服从高斯分布^[26]。根据这个模型, 电导活化能为

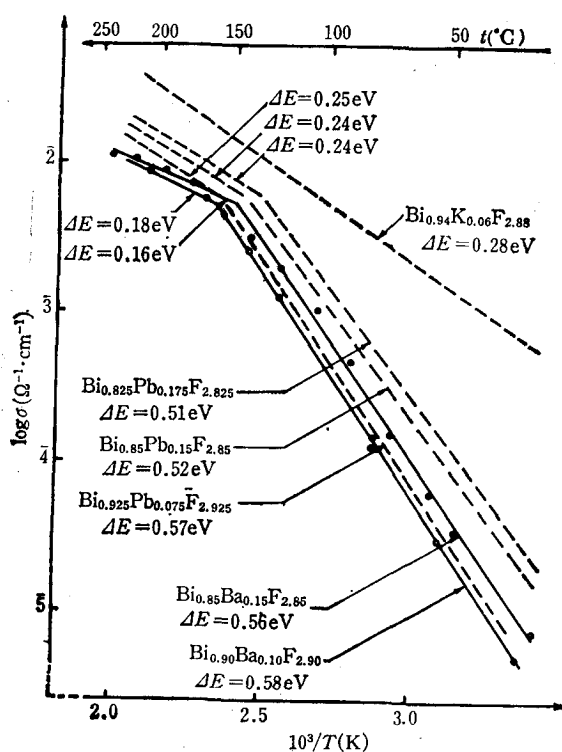


图 8

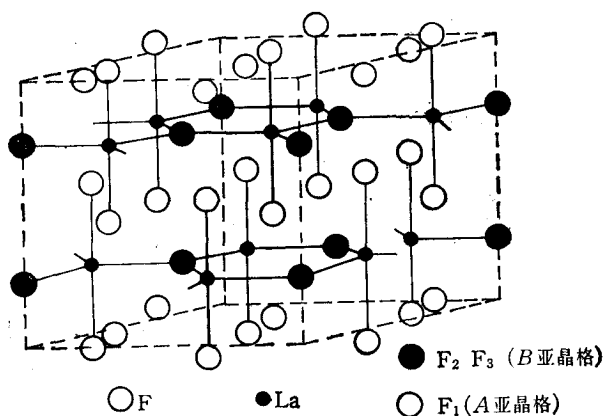


图 9 LaF₃ 的结构

$$\Delta E(\sigma) = \Delta E_m - \left(h + \frac{c^2}{2kT} \right) x,$$

式中 c 和 h 为比例常数; ΔE_m 为理想晶格中的活化能. 在 $\Delta E-x$ 图上外推到 $x=0$ 能求得 ΔE_m 值. EIM 模型似乎也适用于 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.05 \leq x \leq 0.25$) 固溶体. 由外推得到的 $\Delta E_{m(\text{La})} = 0.714 \text{ eV}^{[23]}$ ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$), $\Delta E_{m(\text{Bi})} = 0.71 \text{ eV}$ ($\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$). 两者相等, 并和纯 BaF_2 电导测量的结果相符,

$$\Delta E_{m(\text{F}_1')} = 0.72 \text{ eV}^{[27]}, \quad \Delta E_{m(\text{Bi})} = 0.71 \text{ eV}^{[28]}.$$

核磁共振技术得到的 $\Delta E_{m(\text{F}_i')} = 0.77\text{eV}^{[28]}$, 计算机模拟得到的 $\Delta E_{m(\text{F}_i')} = 0.72\text{eV}^{[29]}$.

对于 $x > 0.25$ 的组成, 电导率减小, 活化能增加. 这可能是由于建立了新的有序, 开始在局部地区, 然后有序的范围愈来愈大, 至 $x > 0.45$ 的组成, 变为长程有序. 最大无序度出现在 $x = 0.25$ 的组成.

(2) 氟铋矿型固溶体 图 8 是氟铋矿型固溶体 $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ 某些组成的电导率随温度 T 的变化. 在图 8 上也画出了以前测定的 $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.075 \leq y \leq 0.175$)^[18] 和 $\text{Bi}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{F}_{2.88}$ ^[17] 固溶体以资比较.

$\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ 和 $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ 电导率随温度变化的曲线能分成两个区域: 在高温的低斜率区和在低温的高斜率区. $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.10$)^[30,31] 和 $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 0.10$) ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)^[16] 固溶体的情况也与此相似. 斜率变化发生在 $t \approx 150^\circ\text{C}$.

在氟铋矿型材料中, 氟离子缺位的移动决定电导率的大小, 所以在 LaF_3 中, La^{3+} 离子被 M^{2+} 或 M 离子取代后, 电导率将有所增加, 这已在 $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ 和 $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ 固溶体中得到证实(图 8): 实际上, 电导率随 y 的增加而稍有增加. 对 $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ^[31] 和 $\text{Bi}_{1-y}\text{K}_y\text{F}_{3-2y}$ ^[17] 也得到相似的结果.

对氟铋矿型材料导电现象的解释较为困难是由于复杂的 LaF_3 结构. 长期以来, 不能确定三角对称的 LaF_3 ($a = 7.19 \text{ \AA}$, $c = 7.35 \text{ \AA}$) 的确切结构^[32-35]. 但它至少有两种不同的变体(空间群 $p\bar{3}c_1$ 和 $p6_3/mmc$). 在空间群为 $p\bar{3}c_1$ 的氟铋矿型结构中, 有三种不等效的氟离子位置 ($\text{F}_1:\text{F}_2:\text{F}_3 = 12:4:2$), 但是, $\text{F}_2 \approx \text{F}_3$, 所以只有两种类型需要考虑, 即 $\text{F}_1:(\text{F}_2 + \text{F}_3) = 2:1$. F_1 型离子组成 A 亚晶格, F_2 和 F_3 型离子组成 B 亚晶格. LaF_3 的晶体结构可以这样来描述: 由 La^{3+} 离子和 $1/3$ 的 F^- 离子 ($\text{F}_2 + \text{F}_3$) 组成垂直于 c 轴的六方层, 其它的氟离子 (F_1) 位于这些层之间(图 9). 因此, 氟离子在平行于 c 轴和垂直

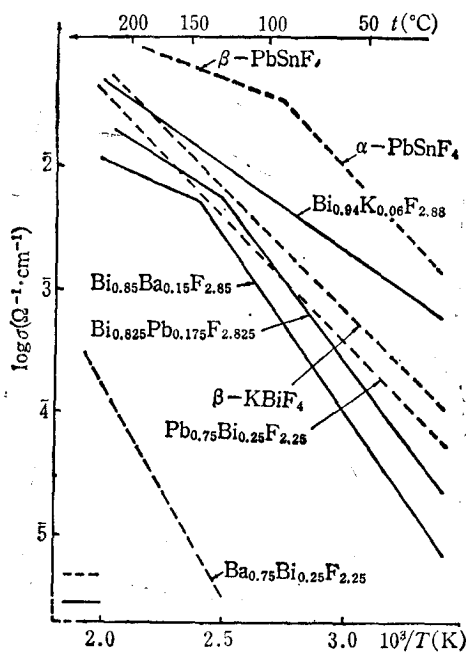


图 10

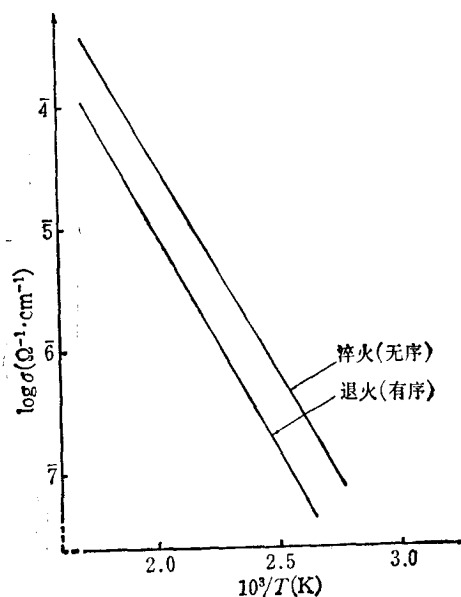


图 11

于 c 轴方向的迁移情况是不同的。

近来,对纯 LaF_3 单晶迁移情况的研究^[30,31] 表明:在低温区域,电导率是稍为各向异性的。在斜率改变温度 ($t \simeq 150^\circ\text{C}$) 以下, LaF_3 的电导率在平行于 c 轴的方向 ($\sigma//c$) 稍微大于垂直于 c 轴的方向 ($\sigma \perp c$)。在此温度以上,各向异性消失。 ^{19}F 的核磁共振测量^[36] 表明,在室温时,氟离子在一种亚晶格中移动得比较快,快离子和慢离子的浓度比是 2:1。因此,2/3 的氟离子能在晶格的缺陷位置间优先移动^[37]。这些结果表示,快离子属于 A 亚晶格。

对 LaF_3 为基的固溶体 (例如, $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$) 进行中子衍射研究,可以测定 A 和 B 亚晶格内缺位的分布,但是实际上,至今仅对 LaF_3 进行了中子衍射研究^[34]。

表 3 列出了 LnF_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) 和 BiF_3 为基的不同氟铈矿型材料的电性能数据。含有高极化性阳离子 (例如, Bi^{3+} 离子) 的材料有较高的电导率。其中 $\text{Bi}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{F}_{2.88}$ 的电性能最好,这可能和它有最多的缺位数有关。

$\text{Bi}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) 固溶体在高温区的活化能 (图 8) 接近于 $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ 和 $\text{Ce}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 的活化能: $0.20 \leq \Delta E \leq 0.25 \text{ eV}$ 。而且,所有这些值都十分接近于纯 LaF_3 ^[31] 中氟离子缺位的移动焓 (0.26 eV)。

在研究的温区 ($25^\circ\text{C} < t < 250^\circ\text{C}$), $\text{Bi}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{F}_{2.88}$ 电导率随温度变化的关系曲线无斜率变化,而且,其活化能为 0.28 eV , 与 $\text{Bi}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$) 高温区的活化能相近。因此可以合理地假定:在 $\text{Bi}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{F}_{2.88}$ 中, F^- 离子在两个亚晶格之间的交换发生在所有研究的温度范围内。

图 10 比较了几种萤石型和氟铈矿型结构的氟离子导体的电导率。 $\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (萤石型) 和 $\text{Bi}_{0.825}\text{Pb}_{0.175}\text{F}_{2.825}$ (氟铈矿型) 属于相同的 $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ 系统,而且 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 有高的相近的极化性,所以它们的电导率相近。相反地, $\text{Ba}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ (萤石型) 的电导率比 $\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ (氟铈矿型) 低; $\text{Bi}_{0.91}\text{K}_{0.06}\text{F}_{2.93}$ (氟铈矿型) 在低温的电导率高于 $\beta\text{-KBiF}_4$ (萤石型),这可能是由于 Bi^{3+} 的极化性高于 Ba^{2+} 和 K^+ 的缘故。所以,可以这样说,除了结构类型和无序程度以外,阳离子极化性对氟离子导体的电导率有很大的影响。

表 3 某些氟铈矿型结构的氟离子导体的电性能数据

	$\sigma_{140^\circ\text{C}} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\Delta E (\text{eV})$	参考文献
$\text{La}_{0.93}\text{Ba}_{0.07}\text{F}_{2.93}$	$\sim 3 \times 10^{-3}$	0.38	[31]
$\text{Ce}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{F}_{2.95}$	$\sim 6 \times 10^{-3}$	0.37	[16]
$\text{Bi}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{F}_{2.85}$	$\sim 7 \times 10^{-3}$	0.56	
$\text{Bi}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$	$\sim 8 \times 10^{-3}$	0.54	[18]
$\text{Bi}_{0.94}\text{K}_{0.06}\text{F}_{2.88}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$	0.32	[17]

(3) 有序相 图 11 是 $\text{Ba}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ 的淬火相和退火相电导率的比较。由图 11 可见,退火样品的电导率低于淬火样品。因为退火样品是一个有序相,所以,对于相同的化学组成,无序相的电导率大于有序相。对 $\text{Pb}_{0.833}\text{Zr}_{0.167}\text{F}_{2.333}$ ($\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$) 也得到相同的结果^[38]。

参 考 文 献

- [1] P. Hagenmuller and W. Van Gool, editors, Academic Press, Solid Electrolytes, (1978).
- [2] P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, editors, North Holland, Fast Ion Transport in Solids, (1979).
- [3] E. C. Subbarao, editors, Plenum Press, Solid Electrolytes and Their Applications, (1980).
- [4] J. B. Bates and G. C. Farrington, editors, North Holland, Fast Ionic Transport in Solids, Gatlinburg, Tennessee (U. S. A.) (1981).
- [5] J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976), 1772.
- [6] J. Schoonman and A. Wolfert, *Solid State Ionics*, **314** (1981), 373.
- [7] J. Portier, J. M. Réau, S. Matar, J. L. Soubeyroux and P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, **11** (1983), 83.
- [8] J. M. Réau, C. Lucat, G. Campet, J. Portier and A. Hammou, *J. Solid State Chem.*, **17**(1976), 123.
- [9] C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J. M. Réau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **11** (1976), 167.
- [10] J. M. Réau, A. Rhandour C. Lucat, J. Portier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **13**(1978), 827.
- [11] C. Lucat, Ph. Sorbe, J. Portier, J. M. Réau, P. Hagenmuller and J. Grannec, *Mat. Res. Bull.*, **12** (1977), 145.
- [12] C. Lucat, A. Rhandour J. M. Réau, J. Portier and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **29** (1979), 373.
- [13] C. Lucat, A. Rhandour, L. Cot and J. M. Réau, *Solid State Commun.*, **32** (1979), 167.
- [14] C. Chartier, J. Grannec, J. M. Réau, J. Portier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **16**(1981), 1159.
- [15] J. M. Réau S. Matar and J. C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, *Solid State Ionics*, **7**(1982), 165.
- [16] T. Takahashi, H. Iwahara and T. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, (1977), 280.
- [17] M. W. Shafer, G. V. Chandrashekhar and R. A. Figat, *Solid State Ionics*, **5**(1981), 633.
- [18] A. Rhandour, J. M. Réau, S. F. Matar and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, in Press (1984).
- [19] J. F. Bauerle, *J. Phys. Chem.*, **30**(1969), 2657.
- [20] M. Kieser and O. Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **469**(1980), 164.
- [21] J. M. Réau, P. P. Fedorov, L. Rabardel, S. F. Matar and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983), 1235.
- [22] R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 751.
- [23] K. E. D. Wapenaar, J. L. Van Koesveld and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, **2**(1981), 145.
- [24] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender and M. J. Cooper, *J. Phys.*, **C4**(1971), 3107.
- [25] C. R. A. Catlow, *J. Phys.*, **C9** (1976), 1845.
- [26] A. V. Chadwick, *Solid State Ionics*, **8**(1983), 209.
- [27] P. W. M. Jacobs, Mass Transport in Solids, Ionic Conductivity, p. 81 (edited by F. Beniere and C. R. A. Catlow) Serie B: Physics, Vol. 97. Plenum Press, (1983).
- [28] D. R. Figueroa, A. V. Chadwick and J. M. Strange, *J. Phys.*, **C11**(1978), 55.
- [29] C. R. A. Catlow, M. J. Norgett and T. A. Ross, *J. Phys.*, **C10**(1977), 1627.
- [30] J. Schoonman, G. Oversluizen and K. E. D. Wapenaar, *Solid State Ionics*, **1** (1980), 211.
- [31] A. Roos, A. F. Aalders, J. Schoonman, A. F. M. Arts and H. W. De Wijn, *Solid State Ionics*, **9-10**, (1983), 571.
- [32] M. Mansmann, *Z. Kristallogr.*, **122** (1965) 399.
- [33] A. Zalkin, D. H. Templeton and T. E. Hopkins, *Inorg. Chem.*, **5**(1966), 1466.
- [34] A. K. Cheetham, B. E. Fender, H. Fuess and A. F. Wright, *Acta Cryst.*, **B32** (1976), 94.
- [35] O. Greis and D. J. M. Bevan, *J. Solid State Chem.*, **24** (1978), 113.
- [36] M. Goldman and L. Shen, *Phys. Rev.*, **144**(1966), 321.
- [37] E. Ildotad, I. Svare and T. A. Fjeldly, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **43** (1977), K65.
- [38] Ph. Darbon, J. M. Réau, P. Hagenmuller, Ch. Depierrefixe, J. P. Laval and B. Frit, *Mat. Res. Bull.*, **16**(1981), 389.

PHASE COMPOSITION AND IONIC CONDUCTANCE IN $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ SYSTEM

J. M. RÉAU

(Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, France)

TIAN SHUN-BAO

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

P. HAGENMULLER

(Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, France)

ABSTRACT

$\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ system has been studied by means of solid state reaction, X-ray powder diffraction technique and complex impedance measurement.

We found two kinds of $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution: fluorite-type ($0 < x \leq 0.45$) and tysonite-type ($0.83 \leq x \leq 0.95$) as well as an ordered phase which can be described as a new type of fluorite-related superstructure $\gamma h\alpha'(R3 \text{ or } R\bar{3}, a_s \simeq 0.5\sqrt{14}a_f, c_s \simeq 2\sqrt{3}a_f)$. The crystallographic and electrical properties of the two solid solutions have been investigated and discussed.

New F^- ionic conductors $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ ($0.05 \leq y \leq 0.17$) ($y = 1 - x$) with tysonite-type structure have good electrical performances. This may be due to the higher polarizability of Bi^{3+} ions.