

BaF₂-InF₃ 系统中各个相的离子电导研究

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. Hagemuller

(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

在 BaF₂-InF₃ 系统中存在一个萤石型固溶体 Ba_{1-x}In_xF_{2+x} (0 < x ≤ 0.15) 和两个有序相: Ba₃(InF₆)₂ 和 BaInF₆.

测定了系统中各个相的电导率并和 BaF₂-BiF₃ 系统进行比较. 讨论了阳离子极化性和晶体共价性对电性能的影响.

引 言

以前的研究^[1]已对氟离子导体总结出几条高氟离子电导的准则: (1) 由于晶体的非化学计量而在阴离子亚晶格中出现的缺位; (2) 可动离子的低配位数; (3) 高的阳离子极化性; (4) 低的熔化熵. 根据这些准则已发现许多快离子导体. 例如: Pb_{0.75}Bi_{0.25}F_{2.25}^[2], Pb_{0.875}Th_{0.125}F_{2.25}^[3], ABiF₄ (A = K, Rb, Tl)^[4], PbSnF₄^[5], Ce_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}^[6], TlSn₂F₅^[7]...

在 β-PbF₂ 中, Pb²⁺ 离子被三价离子取代的比较研究^[8]表明: 在这些三元固溶体中, 电性能的提高主要是由于在阴离子亚晶格中增加的无序, 阳离子极化的规则似乎是一个二级效应. 事实上, 在这些固溶体中, 由于母体阳离子 (Pb²⁺) 高的极化性, 取代阳离子极化性的影响减弱了. 为此, 必须在以碱土氟化物为母体的固溶体内证实这个结论. 我们选择 BaF₂ 为母体, 并研究其中的 Ba²⁺ 离子被 In³⁺ 离子取代的情况. 也和以前研究的 BaF₂-BiF₃ 系统^[9] 进行了比较.

实 验

所用原料是氟化钡和氟化铟. 纯度为 99.995% 的氟化钡从商店购买, 氟化铟在实验室中制备. 由 In₂O₃ 和 HF 反应生成的 InF₃ 放在加热到 400℃ 的炉中, 并使流动的 HF 通过炉子以除去残存的氧. 然后, BaF₂ 和 InF₃ 都用 X 射线衍射技术鉴定以确认其

是否为纯净的 BaF_2 和 InF_3 。

BaF_2 - InF_3 系统的各个组成在和 BaF_2 - BiF_3 系统^[9]相同的实验条件下研究。在 950°C 保温 12h 进行固相反应。

结 晶 学 研 究

以前的研究^[10] 表明, BaF_2 - InF_3 系统在 600°C 存在两个化合物: $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$ 和 BaInF_5 。 $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$ 有两个同质多形体: α 和 β 。 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 的转变是可逆的, 发生在 630°C 。

从 750°C 淬火得到的样品证实了这些相的存在。另外在 950°C 淬火的样品中发现一个萤石型立方固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.15$) (图 1)。

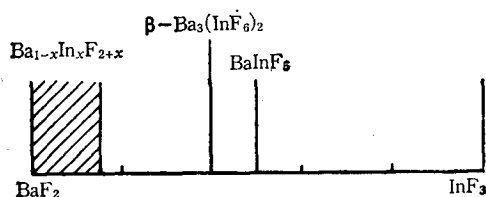


图 1 BaF_2 - InF_3 系统的相组成

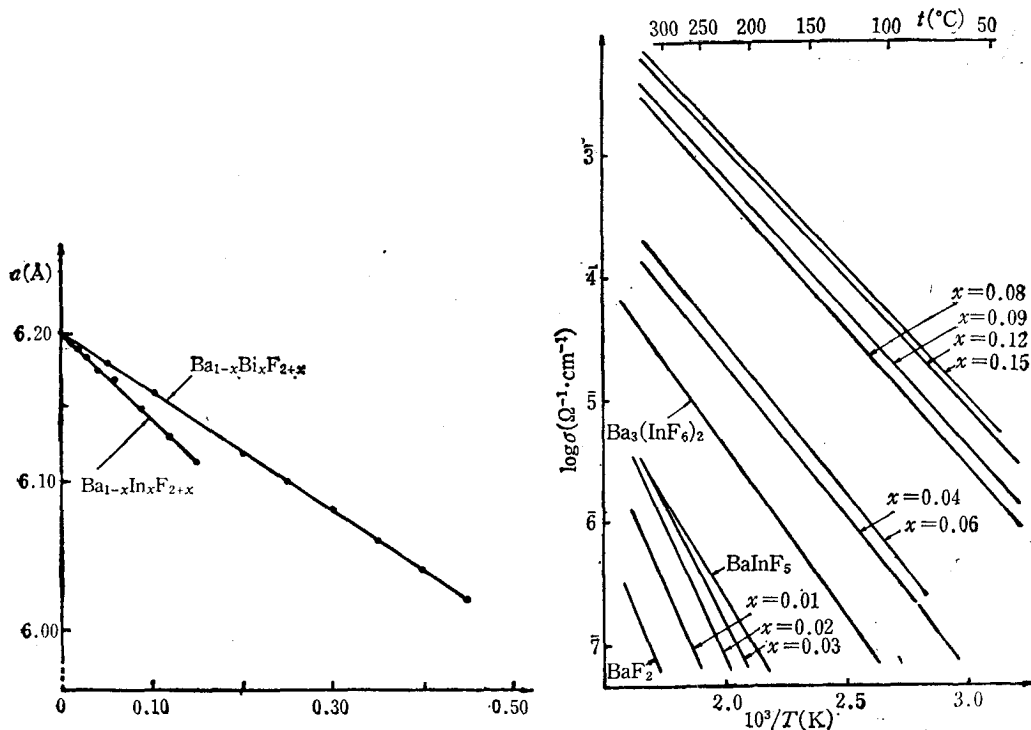


图 2

图 3

$\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.15$) 固溶体延伸的组成区比之 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.45$) 为小。这是由于 Ba^{2+} 和 In^{3+} 离子之间的尺寸差较 Ba^{2+} 和 Bi^{3+} 离子之间大的缘故。

$(\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 1.56 \text{ \AA}, \gamma_{\text{In}^{3+}} = 1.06 \text{ \AA}, \gamma_{\text{Bi}^{3+}} = 1.31 \text{ \AA})^{(11)}$.

图 2 为 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体的晶格常数随组成的变化. 晶格常数从 $x=0$ 时的 $6.200 \pm 0.005 \text{ \AA}$ 线性地降至 $x=0.15$ 时的 $6.113 \pm 0.005 \text{ \AA}$. 在图 2 中也同时画出 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体的晶格常数以作比较. 晶格常数 a 在 $\text{BaF}_2\text{-InF}_3$ 系统中比在 $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ 系统中减小得更快, 这和阳离子间的尺寸差有关.

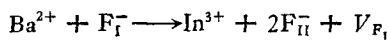
电 导 研 究

1. 萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.15$)

图 3 表示萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 和有序相的电导率 σ 测量结果: 在 $20^\circ\text{C} < t < 350^\circ\text{C}$ 的温度范围内的 $\log \sigma - 1/T$ 图.

在导电性能很差的 BaF_2 中加入 InF_3 能使电导率急剧增加, 最大电导率位于 $15\text{mol}\%$ InF_3 的组成. 这也是萤石型固溶体的极限组成.

图 4 为 $T = 400 \text{ K}$ 时萤石型固溶体 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 的电导率 σ 随组成 x 的变化. 图 5 为活化能 ΔE 随组成 x 的变化. 电导率 σ 随 x 的增加而增加, 活化能 ΔE 随 x 的增加而减小, 最大电导率和最小活化能出现在固溶体的极限组成. 一般说来, 这能用固溶体中增加的无序来解释. 即: Ba^{2+} 被 In^{3+} 离子取代意味着一个额外的氟离子出现在填隙位置 F_{II} , 以保持电中性. 同时, 一个氟原子从正常位置 F_I 移向填隙位置 F_{II} 并释放一个空位 V_{F_I} . 这两个过程能表示为



在图 4 中也画出 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ^[9], 在图 5 中画出 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ^[9], $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ^[12] 和 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ^[2] 固溶体以作比较. 由图 4 可见, $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 的电性能较 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 为好, 即在 BaF_2 中, Ba^{2+} 被 M'^{3+} 离子 ($\text{M}' = \text{In, Bi}$) 取代后较好的电性能出现在 In 的系统中. 在图 5 上考虑 $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ 系统 ($\text{M} = \text{Ba, Pb}$; $\text{M}' = \text{In, Bi}$) 增加无序的组成

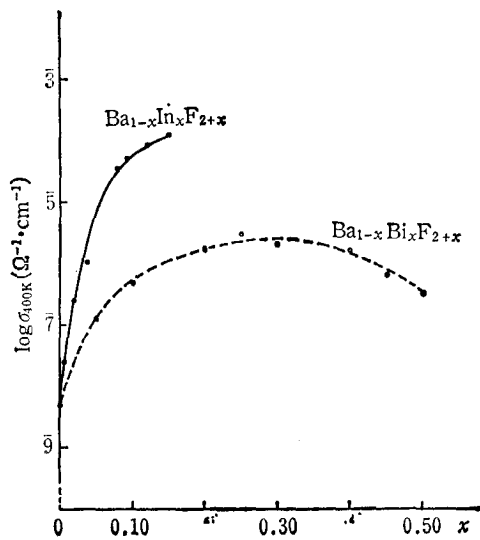


图 4

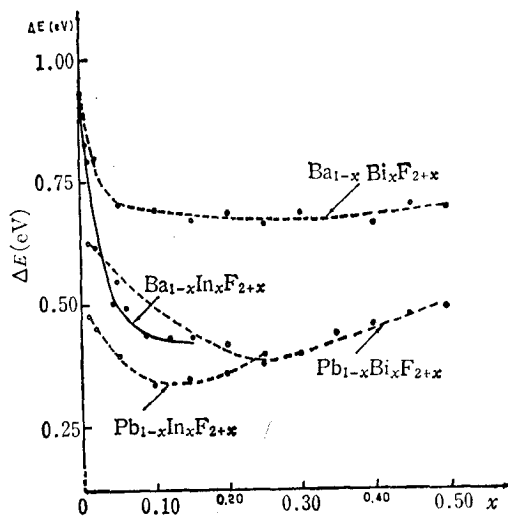


图 5

区 ($x < x_m$, x_m 为活化能最小的组成). 对于一定的 x 值, 能写出

$$\Delta E_{(\text{Pb}, \text{In})} < \Delta E_{(\text{Ba}, \text{In})} < \Delta E_{(\text{Pb}, \text{Bi})} < \Delta E_{(\text{Ba}, \text{Bi})}.$$

不同离子的极化性和电负性值列于表 1. 由表 1 可见, In^{3+} 的极化性比 Bi^{3+} 弱. 所以, M^{2+} 被 M'^{3+} 取代后电性能的提高主要是由于在阴离子亚晶格中增加的无序, 对这些三元固溶体来说, 阳离子极化的规则似乎是一个二级效应.

为了测定在阳离子亚晶格中电极化性的变化对系统电性能的影响, 我们仔细研究了阳离子-氟键的离子性随组成的变化. 用泡令 (Pauling) 公式^[14] 能计算各种组成的阳离子-氟键的离子性值:

$$f_{i(\text{阳离子}-\text{F})} = 1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (X_{\text{阳离子}} - X_{\text{F}})^2 \right],$$

式中 $X_{\text{阳离子}}$ 为阳离子亚晶格的平均电负性, 例如, 在 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 系统中, $X_{\text{阳离子}} = (1-x)X_{\text{Ba}} + x(X_{\text{In}})$, X_{F} 为氟的电负性. 这个方法的缺点是用元素的电负性代替离子的电负性, 但是事实上误差是很小的, 因为掺杂阳离子的电荷相同.

表 1 某些离子的极化性和元素的电负性值

	极化性 ($\text{\AA}^3$) ^[13]	电负性 (元素) ^[14]
Ba^{2+}	2.4	0.97
Pb^{2+}	3.7—5.0	1.55
In^{3+}	1.6	1.49
Bi^{3+}	3.0	1.67

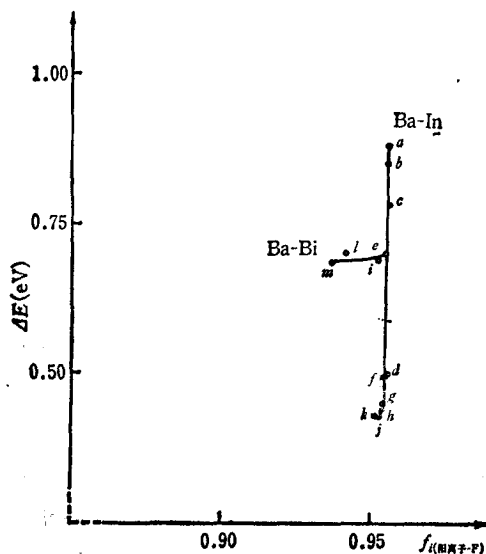


图 6

a 为 $x=0.01$; b 为 $x=0.02$; c 为 $x=0.03$; d 为 $x=0.04$; e 为 $x=0.05$;
f 为 $x=0.06$; g 为 $x=0.08$; h 为 $x=0.09$; i 为 $x=0.10$; j 为 $x=0.12$;
k 为 $x=0.15$; l 为 $x=0.20$; m 为 $x=0.25$

图 6 为 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体在增加无序的组成区内活化能 ΔE 与阳离子-氟键的离子性值 f_i (阳离子-F) 的变化关系图。对于这两个固溶体而言,活化能 ΔE 随 x 的增加而减小和 f_i (阳离子-F) 的减小相联系。所以,在萤石型固溶体中,主晶格的共价性对离子电导有重要的影响。另一方面,活化能 ΔE 随 x 的增加而减小在 Ba-In 系统中较在 Ba-Bi 系统中更甚,而 In^{3+} 的极化性较 Bi^{3+} 弱(表 1),所以,这在以碱土氟化物为母体的固溶体内证实了在以 $\beta\text{-PbF}_2$ 为母体的三元固溶体内所得到的结论。

从图 5 中也可以看到,在增加无序的组成区,对于一定的 x 值,可以写出: $\Delta E_{(\text{Ba},\text{In})} < \Delta E_{(\text{Pb},\text{Bi})}$, 这也支持了上述结论。因此,在三元固溶体内,阳离子间的尺寸差愈大,则无序程度愈高。另一方面, $\Delta E_{(\text{Pb},\text{In})}$ 是最小活化能,所以,在晶体中存在高极化性的阳离子能提高晶格的共价性,并导致更好的电性能。

2. 有序相

图 3 也画出有序相 $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$ 和 BaInF_5 的电导率。显然,这些有序相的电性能较之相应于 $x > 0.04$ 的 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ 萤石型固溶体为差。在 $\text{PbF}_2\text{-InF}_3^{[12]}$, $\text{PbF}_2\text{-YF}_3^{[8]}$ 和 $\text{PbF}_2\text{-SbF}_5^{[15]}$ 系统中也有相同的情况。所有已研究的有序相都是导电性能差的离子导体。

结 论

从无序的 $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.15$) 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.45$) 固溶体电性能的比较研究,在以碱土氟化物为母体的固溶体中证实了在以 $\beta\text{-PbF}_2$ 为母体的三元固溶体中所得到的结论: 在 $\text{MF}_2\text{-M}'\text{F}_3$ 系统中, M^{2+} 离子被 M'^{3+} 离子取代后电性能的提高主要是由于在阴离子亚晶格中增加的无序,对于这些三元固溶体来说,阳离子极化性的规则似乎是一个二级效应。另一方面,比较研究也同时得到一个新的影响萤石型氟离子导体导电性能的准则: 母体阳离子和掺杂阳离子之间大的尺寸差。事实上,在三元固溶体中,阳离子间的尺寸差愈大,则无序程度愈高,并因此有较好的电性能。

参 考 文 献

- [1] J. M. Réau and J. Portier, Solid Electrolytes, Fluorine Ion Conductors, edited by P. Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press, (1978), p. 313.
- [2] C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J. M. Réau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **11** (1976), 167.
- [3] J. M. Réau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **13** (1978), 827.
- [4] C. Lucat, Ph. Sorbe, J. Portier, J. M. Réau, P. Hagenmuller and J. Grannec, *Mat. Res. Bull.*, **12**(1977), 145.
- [5] C. Lucat, A. Rhandour, J. M. Réau, J. Portier and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **29** (1979), 373.
- [6] T. Takahashi, H. Iwahara and T. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977), 280.
- [7] S. Vilminot, G. Perez, W. Granier and L. ot, *Rev. Chim. Min.*, **17**(1980), 397.
- [8] J. M. Réau, P. P. Fedorov, L. Rabardel, S. F. Matar and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **18** (1983), 1235.

- [9] J. M. Réau, 田顺宝, P. Hagenmuller, 本刊本期.
[10] J. Grannec and J. Ravez, *C. R. Acad. Sci.*, **270 C**(1970), 2059.
[11] R. D. Shannon, *Acta, Cryst.* **A32**, (1976), 751.
[12] J. M. Réau, S. Matar, S. Kacim, J. C. Champarnaud-Meijard and B. Frit, *Solid State Ionics*, **7** (1982), 165.
[13] C. K. Jorgensen, *Topics in Current Chemistry*, (1975), 56, 38.
[14] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd. Edn. Cornell University Press, New-York, (1960).
[15] Ph. Darbon, J. M. Réau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **16**(1981), 273.

INVESTIGATION OF IONIC CONDUCTIVITY OF THE PHASES IN $\text{BaF}_2\text{-InF}_3$ 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

A fluorite-type solid solution $\text{Ba}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.15$) and two ordered phases: $\text{Ba}_3(\text{InF}_6)_2$ and BaInF_5 have been obtained in the $\text{BaF}_2\text{-InF}_3$ system.

The transport properties of these phases were measured and compared with those in $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3$ system. The influence of the cationic polarizability and of the covalent character of the host-lattice on the electrical properties has been discussed.