

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 546.16; 661.887; 541.133.1; 544.623

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ BiF_3

© 2023 г. Н. И. Сорокин^{1,*}, Д. Н. Каримов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Исследованы температурная зависимость ионной электропроводности $\sigma_{dc}(T)$ и термическая стабильность кристаллов BiF_3 со структурой ромбического $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$, $a = 6.5620(1)$, $b = 7.0144(1)$, $c = 4.8410(1)$ Å, $V/Z = 55.71$ Å³), выращенных из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Электрофизические характеристики BiF_3 получены из импедансных измерений в интервале температур 360–540 К. Значение σ_{dc} при $T = 500$ К и энтальпия активации ионного переноса ΔH_a равны 2.5×10^{-5} См/см и 0.48 ± 0.05 эВ соответственно. Величина ΔH_a для изученного кристалла меньше в 1.4 раза по сравнению с изоструктурными редкоземельными (Tb, Ho, Er, Y) трифторидами, что обусловлено высокой электронной поляризуемостью и большим ионным радиусом катионов Bi^{3+} . Обнаружено, что кристаллы BiF_3 термически стабильны до 550–600 К, при более высоких температурах они деградируют из-за сублимации вещества и пирогиридолиза. Образование оксифторидных фаз $\text{BiO}_x\text{F}_{3-2x}$ является причиной наблюдаемого скачка проводимости на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при $T \sim 600$ К.

DOI: 10.31857/S0023476123020182, EDN: BSTFGF

ВВЕДЕНИЕ

Трифторид висмута BiF_3 и материалы на его основе относятся к фторпроводящим твердым электролитам с высокой униполярной анионной электропроводностью [1–3]. Особенно активно они применяются в качестве основных компонентов электродных композиций во фтор-ионных источниках тока [4–8]. При нормальном давлении это соединение во всем температурном интервале существования имеет структуру типа ромбической модификации $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) [9]. Катионы Bi^{3+} окружены восемью ближайшими анионами F^- на расстояниях 2.22–2.50 Å, девятый анион F^- находится на расстоянии 3.10 Å (координационное число для Bi^{3+} принимают равным 9). Такое искажение координационного полиэдра катионов Bi^{3+} объясняется наличием у них стереохимически активной неподеленной пары $6s^2$ -электронов.

Сведения о кубической модификации BiF_3 [10–12] оказались ошибочными, ей соответствует высокотемпературная кубическая модификация оксофторида BiOF [13]. С повышением давления происходит полиморфный фазовый переход ромбической модификации BiF_3 в тригональную

структуру тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$) [14]. Тисонитоподобной структурой также обладает оксифторидная фаза $\text{BiO}_x\text{F}_{3-2x}$ ($x \leq 0.1$).

Традиционно трифторид висмута рассматривают как легкоплавкий аналог изоструктурных ему соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) RF_3 ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и низкотемпературных β -модификаций RF_3 ($R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$). В отличие от редкоземельных катионов R^{3+} катионы Bi^{3+} обладают высокой электронной поляризуемостью из-за наличия неподеленной пары $6s^2$ -электронов. Легкая деформируемость электронной оболочки Bi^{3+} определяет высокую диэлектрическую проницаемость и низкую температуру плавления (T_{fus}) кристаллов BiF_3 . Приведенные в литературе значения T_{fus} сильно различаются между собой: 928 [15], 993 [11], 1018 [16], 1030 [9, 17] К. Значения T_{fus} соединений RF_3 ($R = \text{Tb-Lu}, \text{Y}$) значительно выше и составляют 1440–1455 К [18, 19].

При работе с трифторидом висмута и материалами с его участием возникают значительные экспериментальные трудности, поскольку он имеет высокое давление паров и гидролизуетс

вание оксофторидов часто принимали за полиморфные переходы в BiF_3 [9]. Похожая ситуация наблюдалась для изоструктурных трифторидов РЗЭ RF_3 ($R = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$): внедрение кислорода в их структуру приводит к мнимому “диморфизму” [20]. Повышенная склонность трифторида висмута к реакции пирогиридолиза находит применение для количественного определения методами рентгенофазового анализа глубины протекания пирогиридолиза (предел детектирования кислорода не менее 100 ppm) во фторидах других металлов при их термической обработке [21].

Электрофизические свойства поликристаллических образцов BiF_3 изучались ранее в [17, 22]. На температурной зависимости анионной проводимости обнаружен скачок проводимости при $T \sim 600$ К, природа которого не объясняется [22]. Поэтому для практических применений важно установить область термической стабильности кристаллов трифторида висмута.

Цель работы — исследование анионной проводимости и термической стабильности объемных кристаллов BiF_3 , сравнение полученных электрофизических характеристик с данными для изоструктурных RF_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы BiF_3 получены из расплава вертикальной направленной кристаллизацией по методу Бриджмена. Безводный трифторид висмута получали взаимодействием Bi_2O_3 (99.9%, Химкрафт, Россия) и NH_4F особой чистоты с последующей термической обработкой в вакууме. Выращивание кристаллов осуществлялось методом вертикальной направленной кристаллизации в двухзонной ростовой установке с графитовым тепловым узлом, методика подробно описана в [23]. В качестве активной фторирующей атмосферы использовали высокочистый CF_4 . Применяли графитовый тигель специальной конструкции, позволяющей снизить потери реактива на испарение, которые не превышали 2 мас. %.

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с использованием базы данных ICDD PDF-2 (2014). Расчет параметров элементарной ячейки проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus (PANalytical).

Статическую электропроводность σ_{dc} на постоянном токе кристалла BiF_3 определяли методом импедансной спектроскопии (прибор Tesla BM-507, диапазон частот $5 - 5 \times 10^5$ Гц). Образец представлял собой диск диаметром 12 мм и тол-

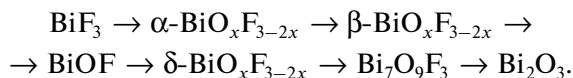
щиной 2.2 мм. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Импедансные измерения проводили в вакуумной ($\sim 10^{-1}$ Па) кондуктометрической установке [24] в диапазоне $T = 360 - 750$ К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучаемые кристаллы BiF_3 принадлежат структурному типу $\beta\text{-YF}_3$ (пр. гр. $Pnma$) (рис. 1). Параметры ромбической элементарной ячейки и формульного объема равны $a = 6.5620(1)$, $b = 7.0144(1)$, $c = 4.8410(1)$ Å, $V/Z = 55.71$ Å³ и близки к данным [9, 25, 26].

В кондуктометрических измерениях обнаружено, что при нагревании, начиная с $T = 550$ К, наблюдается деградация кристаллов. После цикла нагрева в образцах фиксируются следы оксофторидных фаз (моноклинной, тетрагональной и ромбической) с разным соотношением О/Ф (рис. 1): $\text{Bi}_7\text{O}_5\text{F}_{11}$ (PDF # 50-0003), BiOF (PDF # 73-1595), $\text{Bi}_{1.2}\text{O}_{0.6}\text{F}_{2.4}$ (PDF # 36-0457).

Процессы деградации кристаллического образца вызваны, по-видимому, совместным действием частичного пирогиридолиза, приводящего к образованию оксофторидов висмута, и сублимации вещества (массовые потери превышают 25 мас. %). Наблюдаемое термическое поведение BiF_3 подтверждается результатами исследований [13, 15, 25]. По данным [25] пирогиридолиз BiF_3 начинается при $T \geq 513$ К и протекает в последовательности [13, 27]:



Температурная зависимость анионной проводимости кристалла BiF_3 в аррениусовских координатах ($\lg \sigma_{dc}$, $10^3/T$) показана на рис. 2а. Для сравнения приведены электрофизические данные для поликристаллических образцов BiF_3 [17, 22] и ряда оксифторидов [3, 28]. Полученные результаты подтверждают существование скачка проводимости при $T \sim 600$ К на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ для трифторида BiF_3 , ранее обнаруженного в [22]. При охлаждении кондуктометрические данные не воспроизводятся. Совместный анализ имеющихся электрофизических, термических и кристаллохимических данных позволяет сделать вывод, что наблюдаемый скачок проводимости не связан с полиморфизмом трифторида висмута. Его причиной является деградация кристаллов BiF_3 [15, 25].

Математическую обработку кондуктометрических данных кристалла BiF_3 проводили в области его термической стабильности при нагревании ($T < 550$ К). В температурном интервале 360–540 К

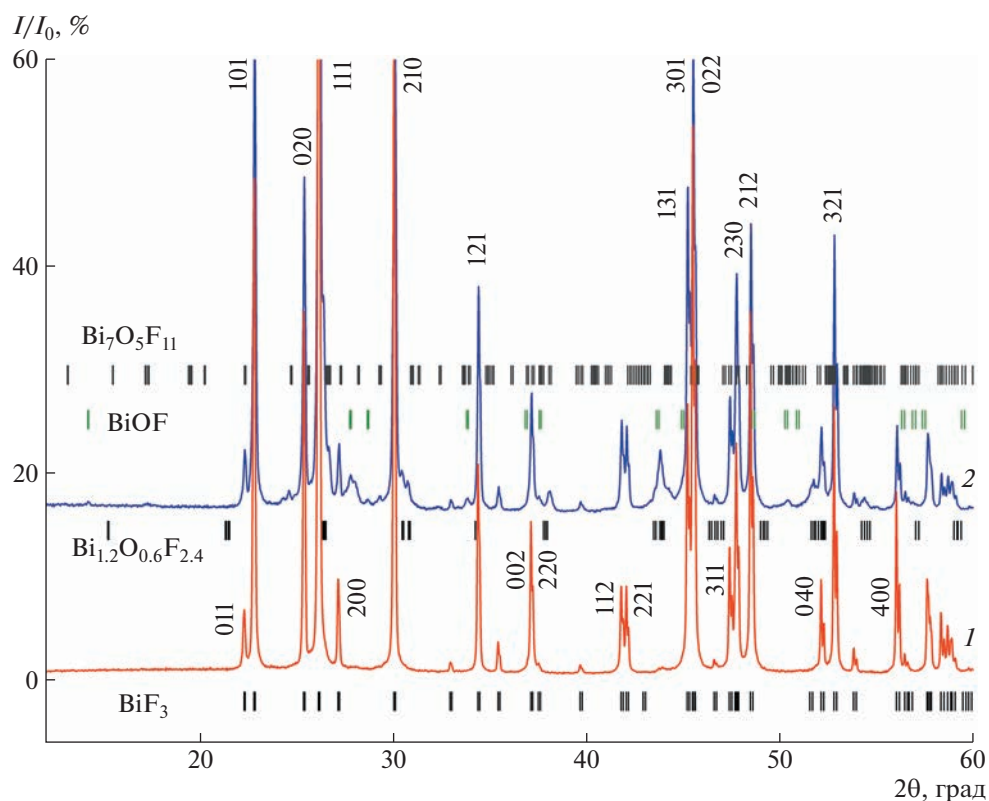


Рис. 1. Дифрактограммы исходного кристалла BiF_3 (1) и образца после нагрева (2). Показаны положения рефлексов Брэгга для указанных соединений.

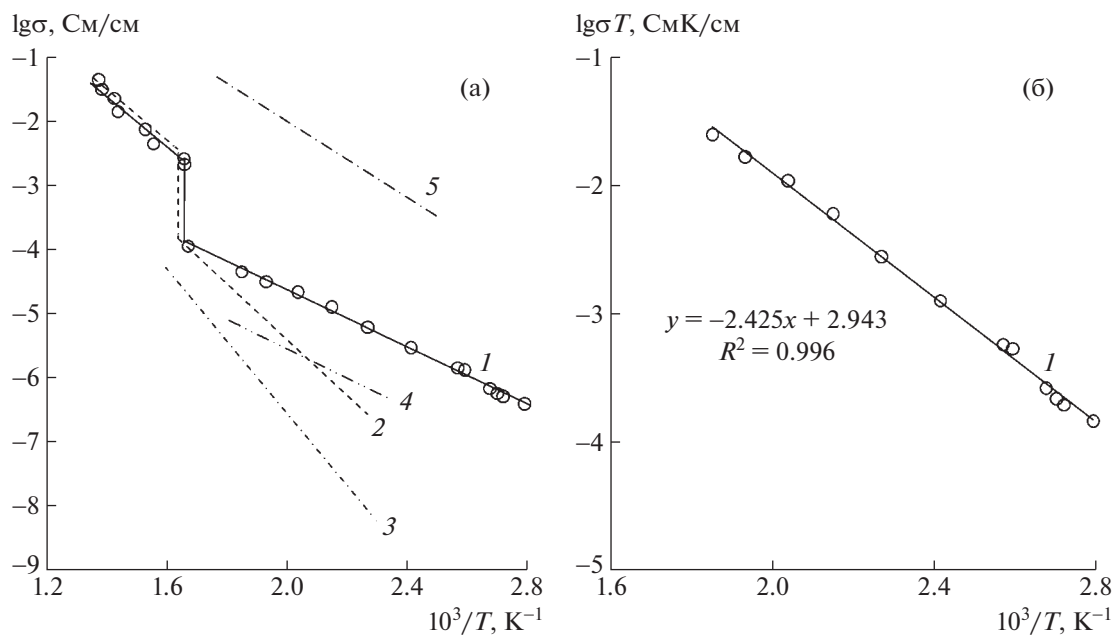


Рис. 2. Температурные зависимости анионной проводимости кристаллов BiF_3 в координатах Аррениуса ($\lg \sigma, 10^3/T$) (а) и Аррениуса–Френкеля ($\lg \sigma_{dc} T, 10^3/T$) в области термической стабильности кристалла (360–540 К) (б): 1 – настоящая работа, 2 – [22], 3 – [17]. Для сравнения приведены данные для оксофторидов висмута: 4 – BiOF (тетрагональная модификация) [28], 5 – $\text{BiO}_{0.1}\text{F}_{2.8}$ (тисонитовый твердый раствор) [3].

Таблица 1. Структурные, термические и электрофизические характеристики изоструктурных трифторидов Bi, Tb, Ho, Er и Y

Кристалл	Параметры решетки, Å			T_{fus} , К	Проводимость	
	a	b	c		$\sigma_{500 \text{ К}}, 10^{-6}$ См/см	ΔH_a , эВ
BiF ₃	6.5620	7.0144	4.8410	1030 [9, 17]	25	0.48
TbF ₃ *	6.5079	6.9455	4.3869	1439 [18], 1455 [19]	8 [28]	0.61 [29]
HoF ₃ *	6.4038	6.8734	4.3777	1413 [18], 1420 [19]	5 [29]	0.74 [30]
β -ErF ₃ *	6.3489	6.8417	4.3824	1407 [18], 1420 [19]	1 [30]	0.71 [31]
β -YF ₃ *	6.4027	6.8843	4.3980	1425 [18]	2 [31]	0.70 [32]

* Параметры решетки трифторидов РЗЭ взяты из [33].

значения σ_{dc} изменяются от 4.1×10^{-7} до 4.6×10^{-5} См/см (в $\sim 10^2$ раз). Температурная зависимость анионной проводимости кристалла BiF₃ в координатах Аррениуса–Френкеля $\lg \sigma_{dc} T, 10^3/T$ приведена на рис. 2б.

Зависимость $\sigma_{dc} = f(T)$ удовлетворяет уравнению

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-\Delta H_a/kT),$$

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔH_a – энтальпия активации ионного транспорта. Значения A и ΔH_a равны 8.8×10^2 СмК/см и $0.48 \pm \pm 0.05$ эВ соответственно. При 500 К объемная проводимость монолитного образца BiF₃ равна 2.5×10^{-5} См/см и значительно превышает абсолютные значения электропроводности керамических образцов 3×10^{-7} См/см [17] и 3×10^{-6} См/см [22]. Этот факт связан с тем, что на величину проводимости поликристаллических образцов, полученных по традиционной керамической технологии, оказывают сильное влияние межзеренные границы.

Представляет интерес сравнить структурные, термические и электрофизические характеристики ромбических трифторидов Bi и РЗЭ со структурой типа β -YF₃. Параметры решетки, температуры плавления, фтор-ионная проводимость при 500 К и энтальпия ее активации для изоструктурных фтористых соединений BiF₃ и RF₃ ($R = \text{Tb, Ho, Er, Y}$) приведены в табл. 1. Можно видеть, что абсолютные значения σ_{dc} этих кристаллов различаются незначительно. Тогда как энтальпия активации анионного переноса в BiF₃ меньше в $1.4 \pm \pm 0.1$ раза соответствующих характеристик трифторидов РЗЭ.

Снижение величины энтальпии ΔH_a в трифториде висмута обусловлено двумя факторами. Во-первых, высокая электронная поляризуемость катионов Bi³⁺ (наличие у них неподеленной электронной пары) ослабляет кулоновское взаимодействие между катионами и анионами, пони-

жая потенциальные барьеры для прыжкового движения анионов F[−] по структурным позициям. Во-вторых, ионный радиус катиона Bi³⁺ (1.31 Å [34]) существенно превышает размеры катионов Tb³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ и Y³⁺ (1.144–1.180 Å), что значительно увеличивает свободный объем в кристаллической структуре BiF₃ для миграции анионов F[−].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ромбические кристаллы BiF₃ получены из расплава методом направленной кристаллизации. Кристаллы являются стабильными при температуре до 550–600 К как в инертной атмосфере, так и в вакууме. Причинами потери стабильности являются повышенная склонность к пиролизу и высокая упругость паров трифторида висмута.

Скачок проводимости при $T \sim 600$ К на зависимости $\sigma_{dc}(T)$ при нагревании связан с деградацией образцов. В области термической стабильности (360–540 К) анионная проводимость кристалла BiF₃ удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля. Величина анионной проводимости при 500 К составляет $\sigma_{dc} = 2.5 \times 10^{-5}$ См/см, энтальпия активации фтор-ионного транспорта равна $\Delta H_a = 0.48 \pm 0.05$ эВ.

Проведен сравнительный анализ электрофизических характеристик изоструктурных трифторидов Bi и РЗЭ (Tb, Ho, Er и Y). Энтальпия активации анионного переноса в BiF₃ по сравнению с редкоземельными трифторидами меньше в $1.4 \pm \pm 0.1$ раза. Уменьшение энтальпии активации анионного транспорта (барьеров потенциального рельефа для прыжкового движения анионов фтора) вызвано наличием неподеленной электронной пары у катиона Bi³⁺ и его большим ионным радиусом по сравнению с катионами РЗЭ R³⁺.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию

ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2022. № 6. С. 1059.
2. Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Гончарук В.К., Кавун В.Я. // Вестн. ДВО РАН. 2021. № 5. С. 95.
3. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 118.
4. 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>
5. 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>
6. Xiao A.W., Galatolo G., Pasta M. // Joule. 2021. V. 5. № 11. P. 2823.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.09.016>
7. Konishi H., Minato T., Abe T., Ogumi Z. // Chemistry-Select. 2020. V. 5. № 21. P. 4943.
<https://doi.org/10.1002/slct.202001163>
8. Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S. et al. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.12.002>
9. Greis O., Martinez-Ripoll M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 436. № 1. S. 105.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19774360112>
10. Yang Z., Pei Y., Wang X. et al. // Comput. Mater. Sci. 2013. V. 68. P. 117.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.10.003>
11. Kim K.J., Yoshimura M., Somiya S. // Solid State Ionics. 1991. V. 44. № 3–4. P. 281.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90019-8)
12. Croatto U. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1949. B. 258. № 3–5. S. 198.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19492580310>
13. Ardashnikova E.I., Prituzhalov V.A., Kutsenok I.V. // Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids / Ed. Tressaud A. Chichester: John Wiley, 2010. P. 423.
<https://doi.org/10.1002/9780470660768.ch14>
14. Ардашников Е.И., Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 7. С. 1727.
15. Nakamura G.H.G., Klimm D., Baldochi S.L. // Thermochim. Acta. 2013. V. 551. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.10.005>
16. Pastor R.C., Harrington J.A., Gorre L.E., Chew R.K. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. № 4. P. 543.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90198-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90198-3)
17. 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)
18. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // J. Chem. Phys. 1973. V. 60. № 4. P. 1578.
<https://doi.org/10.1063/1.1681233>
19. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85329-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6)
20. Thoma R.E., Brunton G.D. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1937.
<https://doi.org/10.1021/ic50045a022>
21. Ардашников Е.И., Борзенкова М.П., Новоселова А.В., Свищев И.М. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. № 2. С. 513.
22. Иванов-Шниц А.К., Мулин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2010. 1000 с.
23. Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Дымищ Ю.М. и др. // Патент RU 2778808, 25.08.2022.
24. Иванов-Шниц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
25. Калинин Ф.В. // Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ. 1982. 203 с.
26. Cheetham A.B., Norman N. // Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 55.
27. Виноградова-Жаброва А.С., Сивцова О.В., Патрушева В.Г., Бамбуров В.Г. // Журн. неорганической химии. 2001. Т. 46. № 2. С. 274.
28. Matar S., Reau J.-M., Rabardel L. et al. // Solid State Ionics. 1983. V. 11. № 1. P. 77.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90066-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90066-8)
29. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 596.
<https://doi.org/10.1134/S0023476119040222>
30. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 272.
31. Trnovcova V., Fedorov P.P., Valkovskii M.D. et al. // Ionics. 1997. V. 3. P. 313.
<https://doi.org/10.1007/BF02375637>
32. Трновцова В., Федоров П.П., Соболев Б.П. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 731.
33. Greis O., Petzel T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. B. 403. № 1. S. 1.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19744030102>
34. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S056773947600155>