

IONTOVÁ VODIVOST VE FLUORIDECH FLUORITOVÉHO TYPU

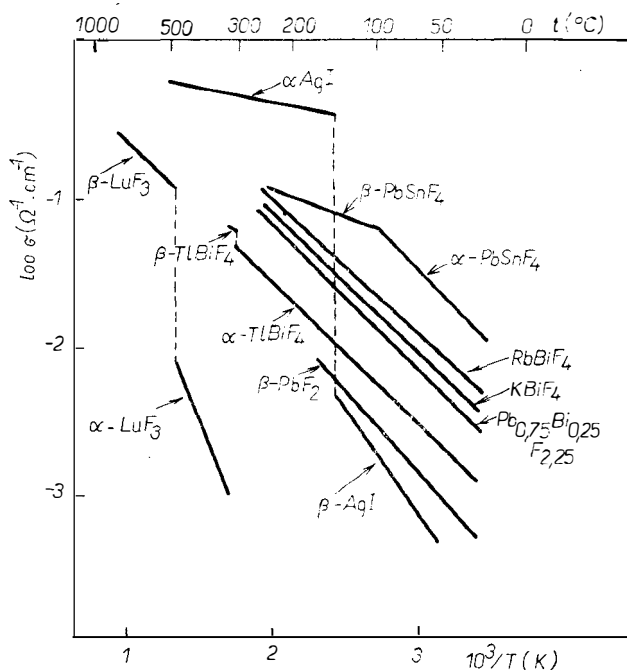
PAUL HAGENMULLER, JEAN-MAURICE RÉAU, CLAUDE LUCAT,
SAMIR MATAR, GÉRARD VILLENEUVE

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 334 05 Talence Cedex, France

Došlo 30. 6. 1982

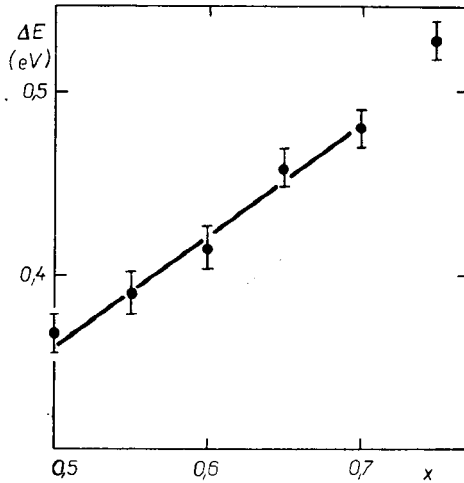
Významnou skupinou látek mezi pevnými elektrolyty jsou fluoridy s fluoritovou nebo od fluoritové odvozenou strukturou. Z nich PbSnF_4 je, díky vysoké polarizovatelnosti kationtů, doposud nejlepším známým materiálem s aniontovou vodivostí. V článku jsou shrnuty a diskutovány naše výsledky získané v této oblasti a jsou navrženy některé elektrochemické aplikace.

Slabá vazba mezi fluórem a kovem, usnadňující pohyblivost fluoridových iontů, a velká šířka zakázaného pásu, vylučující významnější příspěvek elektronové vodivosti [1], jsou dvě zásadní vlastnosti, které řadu fluoridů řadí k výborným pevným elektrolytům s aniontovou vodivostí. Významnou skupinou mezi nimi jsou zejména sloučeniny fluoritového typu obecného vzorce MF_2 . Důvodem je především jejich struktura, která v ideálním případě může být popsána jako kubická fluoridová podmřížka, u které pouze polovina krychlí má své středy obsazeny příslušnými kationty, zatímco zbývající jsou vakantní. Další důležitou vlastností ovlivňující vodivost je kvalita vazby $\text{M} - \text{F}$, neboť s jejím oslabením roste pohyblivost

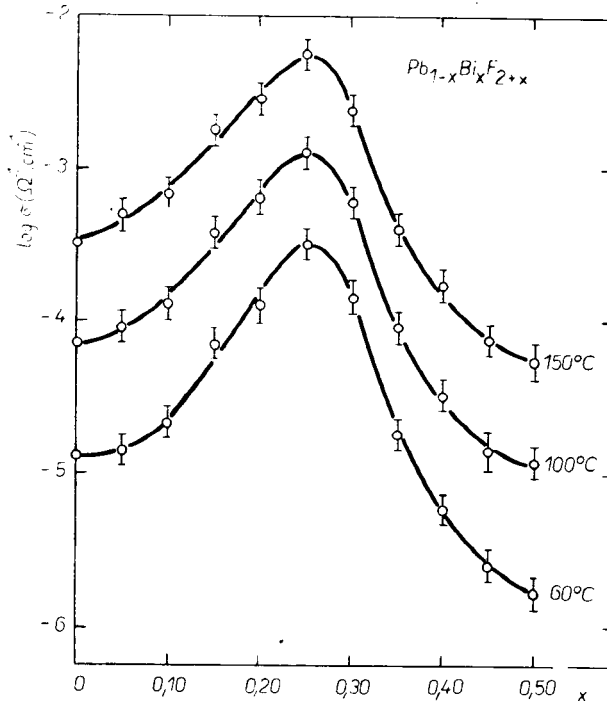


Obr. 1. Teplotní závislost měrné vodivosti některých fluoridových tuhých elektrolytů.

iontů F^- . Podstatnou roli v tomto ohledu má konfigurace vnější elektronové slupky kationtu. Jako příklad pro srovnání lze uvést ionty Ca^{2+} a Pb^{2+} . V druhém případě je přítomností elektronového páru zvýšena polarizace kationtu, a tím



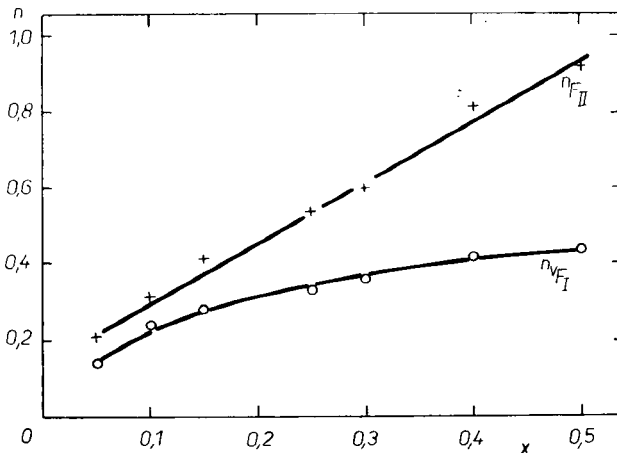
Obr. 2. Závislost aktivační energie u $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ ($0,50 \leq x \leq 0,70$) a KBi_3F_{10} ($x = 0,75$) na složení.



Obr. 3. Závislost vodivosti na x u tuhých roztoků $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ pro různé teploty.

usnadněna difúze fluóru. To se navenek projevuje snížením aktivační energie z $\Delta E = 1,04$ eV u CaF_2 na $0,45$ eV u PbF_2 a zvýšením měrné vodivosti z hodnoty $\sigma_{500\text{K}} = 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ na $\sigma_{500\text{K}} = 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Řadou autorů byla proto studována možnost zlepšení iontové vodivosti $\beta\text{-PbF}_2$ využitím dalších látek, majících rovněž fluoritovou (K BiF_4 , Rb BiF_4) nebo fluoritu příbuznou strukturu (Tl BiF_4). Ve srovnání s $\beta\text{-PbF}_2$ vede existence vazby mezi jednomocným kationtem a fluoridovým aniontem k významnému vzrůstu pohyblivosti ($\Delta E = 0,38$; $0,37$ a $0,38$ eV pro K BiF_4 , Rb BiF_4 a $\alpha\text{-TlBiF}_4$) (obr. 1) [2]. Při dalším vzrůstu koncentrace vizmutitých iontů v odvozených tuhých roztocích typu $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ však přes „polarizační efekt“ dochází pro $x > 0,5$ opět k poklesu pohyblivosti, neboť fluoridové anionty jsou zachycovány nadpočetnými

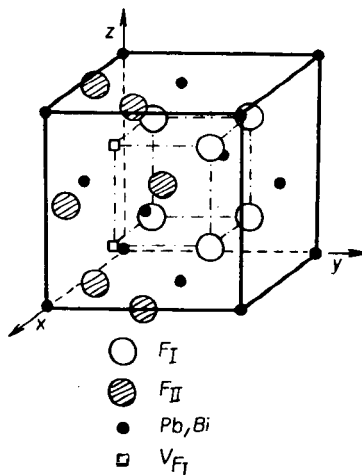


Obr. 4. Závislost počtu vakancí V_{F_I} a intersticiálních aniontů F_{II}^- na složení u $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$.

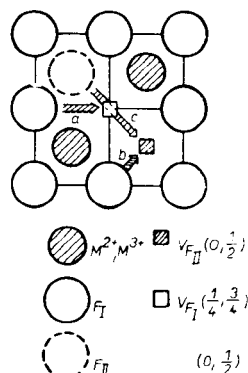
kationty Bi^{3+} . Například, u $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ roste ΔE lineárně od $0,38$ eV ($x = 0,5$) do $0,48$ eV ($x = 0,7$) a u $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ ($x = 0,75$), který má uspořádanou strukturu typu KY_3F_{10} , dosahuje ΔE hodnoty $0,53$ eV (obr. 2) [3].

Jiná možnost jak dosáhnout vzrůst vodivosti $\beta\text{-PbF}_2$ spočívá ve vytvoření neuspořádaného stavu aniontů. Příkladem jsou tuhé roztoky $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, ve kterých ionty Pb^{2+} jsou částečně nahrazeny ionty Bi^{3+} , (obr. 3), [4]. Maximum vodivosti a minimální hodnota aktivační energie $\Delta E = 0,39$ eV u složení $\text{Pb}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{F}_{2,25}$ jsou důsledkem neuspořádaného stavu, kdy v krystalové mřížce existuje jednak značný počet vakancí na normální podmřížce F_I , jednak intersticiálních aniontů F_{II}^- ($n_{F_{II}} = n_{V_{F_I}} + x$). Na obr. 4 je ukázána neutronograficky získaná závislost počtu vakancí V_{F_I} a intersticiálních aniontů F_{II}^- na složení. Pro složení s $x > 0,25$ dochází opět k postupnému vzniku uspořádaného stavu, nejprve na krátkou a posléze na dlouhou vzdálenost. Nadstruktura vznikající u PbBiF_5 ($x = 0,5$), kde $n_{V_{F_I}} = x$ a $n_{F_{II}} = 2x$, je ukázána na obr. 5. K podobnému chování dochází díky vysoké polarizaci iontů Th^{4+} i u tuhých roztoků $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$. Rozsah jejich existence je dán mezemi $0 \leq x \leq 0,25$ [2] a maximum vodivosti odpovídá složení $\text{Pb}_{0,875}\text{Th}_{0,125}\text{F}_{2,25}$ ($\Delta E = 0,32$ eV, $\sigma_{423\text{K}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

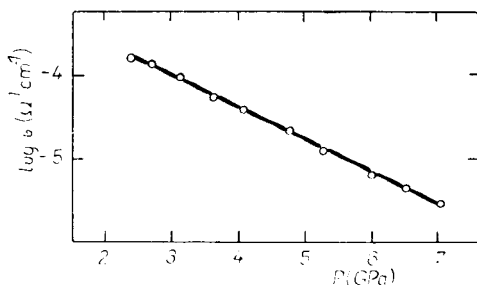
Aniontovým vodičem s nejlepšími vlastnostmi je z této skupiny látek PbSnF_4 ($\Delta E = 0,14 \text{ eV}$; $\sigma_{373 \text{ K}} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Příčinou je opět silná polarizace, v tomto případě iontu Sn^{2+} . Pozorovaný zlom v teplotní závislosti elektrické vodivosti je způsoben fázovou transformací, ke které dochází při $T \sim 358 \text{ K}$ a kterou lze z kinetického hlediska charakterizovat jako pozvolnou (difúzní). Jak ukázala rentgenografická analýza monokrystalu PbSnF_4 , mění se přitom struktura z monoklinické



Obr. 5. Struktura PbBiF_5 .



Obr. 6. Vodivostní mechanismus v mřížce fluoridového typu.



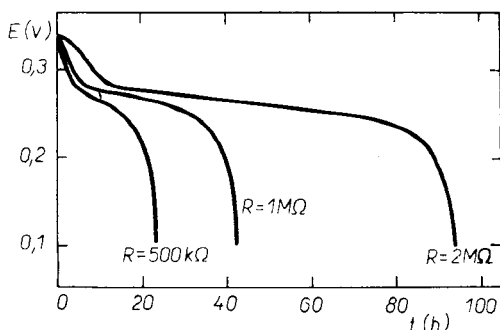
Obr. 7. Závislost vodivosti $\alpha\text{-PbSnF}_4$ na tlaku při 300 K.

na tetragonální [5]. Jadernou magnetickou rezonancí byla zjištěna existence dvou vodivostních mechanismů — nízkoteplotního, kdy fluoridové ionty se pohybují difúzí mezi normálními polohami (obr. 6, mechanismus a), a vysokoteplotního, migrací z normálních do intersticiálních poloh (obr. 6, mechanismy b a c). Dále k vodivosti přispívá pravděpodobně kvazikapalný stav fluoridové mřížky při tvorbě fáze $\beta\text{-PbSnF}_4$ [6].

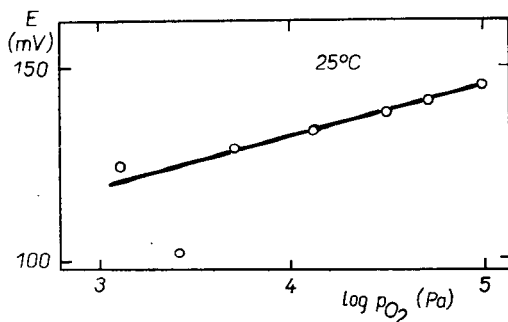
Podobně u tuhých roztoků $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($0 < x < 0,23$) s kubickou strukturou, připravených při 250 °C substituce olova cínem vede ke vzrůstu vodivosti a k poklesu ΔE z 0,45 eV na 0,34 eV. Přesto, že vazba fluoru k cínu je silnější než k olovu,

uplatňuje se významně příspěvek polarizovatelnosti kationtů Sn^{2+} , napomáhající pohyblivosti fluoridových iontů [7].

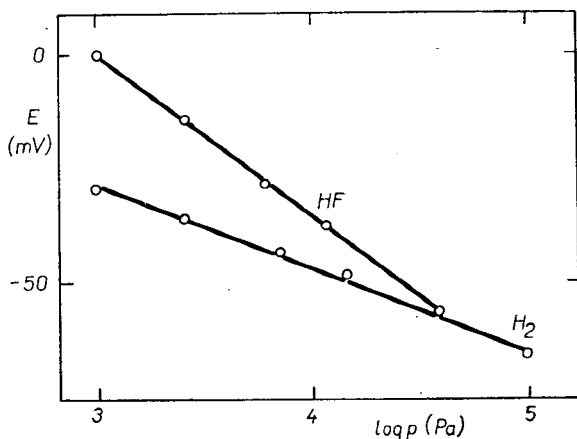
Vlivem vysokého tlaku se podle očekávání zvyšuje aktivační energie, a tím klesá elektrická vodivost (obr. 7), [8]. Některých z těchto materiálů by proto bylo



Obr. 8. Vybijecí charakteristiky článku $\text{Bi/Pb} \mid \text{PbF}_2 \mid \text{BiF}_3/\text{Bi}$ pro různá zatížení.



Obr. 9. Závislost napětí článku $\text{Ag} \mid \text{PbSnF}_4 \mid \text{Pt}$ na tlaku kyslíku při 25°C .



Obr. 10. Závislost napětí článku $\text{Ag} \mid \text{PbSnF}_4 \mid \text{Pt}$ na tlaku H_2 nebo HF při 25°C .

možno použít jako měrek mechanického tlaku. Z galvanických článků, obsahujících vodivé fluoridy, byly zkonstruovány sekundární mikrobaterie, jejichž příkladem je článek Bi/Pb/PbF₂/BiF₃/Bi, který byl připraven pomalým nabíjením sendvičové tenkovrstvové struktury Bi . PbF₂ . Bi. Článek poskytuje v nezátíženém stavu napětí 0,34 V které je blízké vypočtenému, a vybíjecí proudovou hustotu kolem 90 μA/cm² (obr. 8), [9]. Tyto hodnoty spolu s dobrou reverzibilitou představují podstatné zlepšení proti předchozím typům baterií [10].

Další aplikační možnosti fluoridových pevných elektrolytů je měření tlaku plynů za pokojové teploty. Na obr. 9 je ukázána lineární závislost napětí článku Ag/PbSnF₄/Pt na tlaku kyslíku. V důsledku difúze tenkou platinovou vrstvou ze pravděpodobně na rozhraní PbSnF₄ . Pt se tvoří oxyfluorid, přičemž vzniklé pozitivní náboje jsou neutralizovány elektrony přicházejícími z Ag elektrody. Na obr. 10 je ukázána závislost napětí na tlaku vodíku, resp. fluorovodíku, získaná přístrojem tohoto typu. [11].

- [1] Réau J. M., Portier J., Hagenmuller P., van Gool W.: *Solid Electrolytes*, str. 313, Academic Press, New York 1978.
- [2] Lucat C., Rhandour A., Réau J. M., Portier J., Hagenmuller P.: *J. Sol. St. Chem.* 29, 393 (1979).
- [3] Matar S., Réau J. M., Lucat C., Granec J., Hagenmuller P.: *Mat. Res. Bull.* 15, 1295 (1980).
- [4] Lucat C., Portier J., Réau J. M., Hagenmuller P., Soubeyroux J. L.: *J. Sol. St. Chem.* 32, 279 (1980).
- [5] Perez G., Vilminot S., Cot L., Lucat C., Réau J. M., Portier J., Hagenmuller P.: *Mat. Res. Bull.* 15, 587 (1980).
- [6] Villeneuve G., Echegut P., Lucat C., Réau J. M., Hagenmuller P., *phys. stat. sol.* 97b, 295 (1980).
- [7] Lucat C., Rhandour A., Cot L., Réau J. M.: *Sol. St. Commun.* 12 167 (1979).
- [8] Matar S., Réau J. M., Demazeau G., Lucat C., Portier J., Hagenmuller P.: *Sol. St. Commun.* 35, 681 (1980).
- [9] Lucat C.: Thèse Université de Bordeaux (1980).
- [10] Kennedy J. H., Hunter J. C.: *J. Electrochem. Soc.* 123, 10 (1976).
- [11] Portier J., Couturier G., Danto Y., Hakam A., Lucat C., Kleitz M., Cot L., Salardenne J., Hagenmuller P.: *Arvar Patent* 30/06/1980.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ФТОРИДОВ ТИПА ФЛЮОРИТА

Пол Хагенмюллер, Жан-Морис Рео, Клод Люка, Самир Матар и Жерард Вилнев

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
33 405 Talence Cedex, France*

Слабая связь между металлом и фтором и широкая запрещенная зона исключаяющая переход электронов в зону проводимости определяют фториды как отличные анионные проводники. Самые обещающие между ними, в следствии их структурных свойств, флюориты. Важное значение имеет также возможный поляризационный эффект катионов, созданный подходящей конфигурацией внешних электронов. На основании этих фактов мы изучили разные возможности подготовки материалов с проводимостью лучшей чем имеет β — PbF₂.

Присутствие связи одновалентного катиона-фтора ведет к увеличению подвижности в MF₄ (M = K, Rb, Th), но в выведенных твердых растворах M_{1-x}Bi_xF_{2x+1} в следствии высшего содержания ионов Bi³⁺ подвижность опять падает. Проводимость β — PbF₂ удалось улучшить частичным замещением ионов Pb²⁺ ионами Bi³⁺ в твердых растворах Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}, где анионы не упорядочены. Аналогичные результаты были получены для твердых растворов Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x} и особенно для PbSnF₄, который является самым лучшим до сих пор известным анионным проводником. Причиной этого во всех случаях является высокая поляризуемость катионов Bi³⁺, Th⁴⁺ и Sn²⁺.

Проводящие фториды кажутся удобными материалами для вторичных микробатарей,

примером которым является гальванический элемент Bi/Pb | PbF₂ | BiF₃/Bi. Другим возможным применением является определение давления газа гальваническими элементами этого типа, действующими при комнатной температуре.

- Рис. 1. Температурная зависимость $\log \sigma$.*
Рис. 2. Зависимость активационной энергии для $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ ($0,50 \leq x \leq 0,70$) и KBi_3F_{10} ($x = 0,75$) от состава.
Рис. 3. Зависимость проводимости от x для твердых растворов $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ при различных температурах.
Рис. 4. Зависимость числа вакансий V_{F_I} и интерстициальных анионов F_{II}^- в $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.
Рис. 5. Структура $PbBiF_5$.
Рис. 6. Механизм проводимости в решетке типа флуорита.
Рис. 7. Зависимость проводимости α - $PbSnF_4$ от давления при 300 К.
Рис. 8. Разрядные характеристики элемента Bi/Pb | PbF₂ | BiF₃/Bi при разных внешних сопротивлениях.
Рис. 9. Зависимость напряжения элемента Ag | PbSnF₄ | Pt от давления кислорода при 25 °С.
Рис. 10. Зависимость напряжения элемента Ag | PbSnF₄ | Pt от давления H₂ или HF при 25 °С.

IONIC CONDUCTIVITY OF FLUORITE-TYPE FLUORIDES

Paul Hagenmuller, Jean-Maurice Réau, Claude Lucat, Samir Matar and Gérard Villeneuve
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33 405 Talence Cedex, France

Weak metal-fluorine bond and large band gap excluding an electronic contribution to the conductivity predicts fluorides as excellent anionic conductors. Among them, fluorites are the most promising materials due to their structural properties. Eventual polarization effect of cations with a suitable configuration of outer electrons also has an important influence. With regard to these facts, several possibilities to find a material with conductivity better than that of β -PbF₂ were studied.

The monovalent cation-fluorine bond in MBiF₄ (M = K, Rb, Tl) increases the mobility, but in derived solid solutions $M_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ it is again suppressed due to a higher Bi³⁺ content. We succeeded to improve the conductivity of β -PbF₂ by partial replacing of Pb²⁺ by Bi³⁺ cations in $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ series, where anionic disordering exists (Fig. 3, 4, 5, 6). Similar results were obtained for the $Pb_{1-x}Th_xF_{2+x}$ solid solutions and particularly for PbSnF₄ (Fig. 7) which is the best anionic conductor so far known. The reason in all cases is the high polarizability of Bi³⁺, Th⁴⁺ and Sn²⁺ cations, respectively.

Conducting fluorides seem to be suitable materials for secondary microbatteries; an example is the Bi/Pb | PbF₂ | BiF₃/Bi chain (Fig. 8). Another application is the determination of gas pressure by such galvanic chains working at room temperature.

- Fig. 1. Temperature dependence of the specific conductivity of some fluoride solid electrolytes.*
Fig. 2. Variation of activation energy for $K_{1-x}Bi_xF_{2x+1}$ ($0,50 \leq x \leq 0,70$) and KBi_3F_{10} ($x = 0,75$) on the composition.
Fig. 3. Variation of the conductivity with x for $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ solid solutions at various temperatures.
Fig. 4. Dependence of the number of vacancies and interstitial F_{II}^- anions on composition in $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$.
Fig. 5. Structure of $PbBiF_5$.
Fig. 6. Conduction mechanism in a fluorite-type lattice.
Fig. 7. Variation of the conductivity of α - $PbSnF_4$ with pressure at 300 K.
Fig. 8. Discharge curves of a Bi/Pb | PbF₂ | BiF₃/Bi battery for different external resistances.
Fig. 9. Variation of the voltage of the Ag | PbSnF₄ | Pt cell with oxygen pressure at 25 °C.
Fig. 10. Variation of the voltage of the Ag | PbSnF₄ | Pt cell with H₂ or HF pressure at 25 °C.