

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.67:543.429.23

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЯХ
 $K_{0,65}Rb_{0,35}SbF_4$ И $(NH_4)_{0,4}Rb_{0,6}SbF_4$ ПО ДАННЫМ ЯМР И ДСКВ.Я. Кавун, М.М. Полянецв, Л.А. Земнухова, О.В. Бровкина,
В.И. Сергиенко

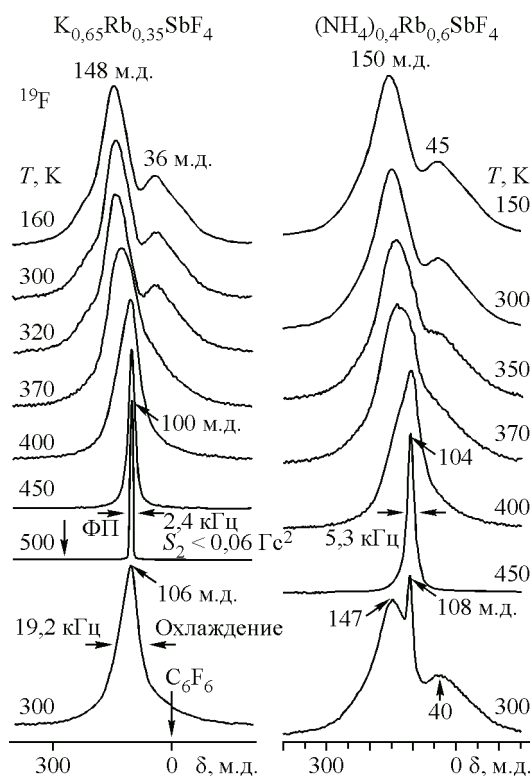
Институт химии ДВО РАН, Владивосток

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

Статья поступила 3 февраля 2014 г.

Методами ЯМР и ДСК исследованы ионная подвижность и фазовые переходы в кристаллических фазах $K_{0,65}Rb_{0,35}SbF_4$ (I) и $(NH_4)_{0,4}Rb_{0,6}SbF_4$ (II). Анализ спектров ЯМР ^{19}F , 1H позволил проследить за характером ионных движений во фторидной и аммонийной подрешетках в диапазоне температур 150–500 К, определить их виды и интервалы температур, в которых они реализуются. Установлено, что в результате фазового перехода в соединении I образуется модификация, в которой доминирующим видом ионных движений становится диффузия ионов фтора. Предположено, что для соединений I и II должна наблюдаться проводимость $\approx 10^{-4}$ – 10^{-2} См/см выше 450 К.

Ключевые слова: тетрафтороантимонаты(III) калия—рубидия (аммония), ионная подвижность, фазовые переходы, спектры ЯМР ^{19}F , 1H .

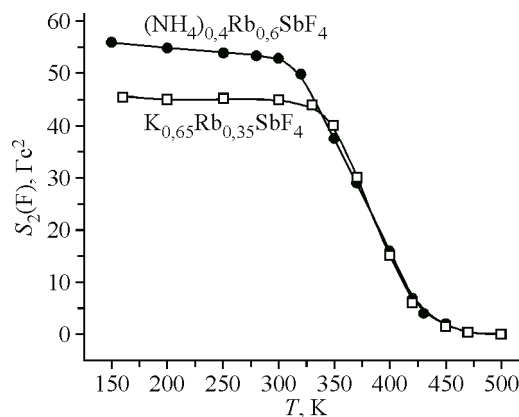


Ионные проводники с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств. К числу соединений с высокой ионной подвижностью и проводимостью можно отнести и ряд фторидов сурьмы(III) с одновалентными катионами [1–7]. Вследствие высокой степени ковалентности связей $Sb-F$ в полиэдрах SbF_n фтороантимонаты(III) могут образовывать каркасные структуры с широкими каналами, доступными для ионного транспорта.

С целью поиска соединений с высокой ионной подвижностью исследованы кристаллические фазы тетрафтороантимонатов(III) калия—рубидия и аммония—рубидия состава $K_{0,65}Rb_{0,35}SbF_4$ (I) и $(NH_4)_{0,4}Rb_{0,6}SbF_4$ (II), полученные путем изоморфного замещения части ионов калия и аммония в супер-ионных проводниках $KSbF_4$ и NH_4SbF_4 ионами рубидия. Спектры ЯМР ^{19}F соединений I и II при разных температурах приведены на рис. 1. Наблюдае-

Рис. 1. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F кристаллических фаз $K_{0,65}Rb_{0,35}SbF_4$ и $(NH_4)_{0,4}Rb_{0,6}SbF_4$ при вариации температуры ($\nu_0 = 282,404$ МГц)

Рис. 2. Температурная зависимость второго момента спектров ЯМР ^{19}F кристаллических фаз $\text{K}_{0,65}\text{Rb}_{0,35}\text{SbF}_4$ и $(\text{NH}_4)_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{SbF}_4$ ($\nu_0 = 282,404$ МГц)



мая трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов при вариации температуры (см. рис. 1) связана с изменением характера ионной подвижности во фторидной подрешетке. Асимметричная форма спектров ЯМР обоих соединений ниже 350 К, обусловленная структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией химического сдвига [8, 9], практически не меняется в области температур 150—330 К и наряду со значениями ширины ΔH (см. рис. 1) и второго момента S_2 резонансной линии (рис. 2) отвечает "жесткой" решетке (в терминах ЯМР [10]). Локальные движения во фторидной подрешетке, судя по изменению формы спектра ЯМР и характера температурной зависимости величины S_2 (см. рис. 1, 2), возникают в области температур 330—350 К. Появление относительно узкой компоненты в спектрах ЯМР обоих образцов наблюдается при 400 К. С повышением температуры до 450 К в спектрах ЯМР соединений I и II остается одна компонента с шириной порядка 5,5—5,3 кГц ($S_2 \approx 1,5$ Гц²) и химическим сдвигом 100—104 м.д. (см. рис. 1, 2). Эти данные свидетельствуют о высокой мобильности ионов во фторидной подрешетке. Исследования при более высоких температурах (до 500 К) возможны только для образца $\text{K}_{0,65}\text{Rb}_{0,35}\text{SbF}_4$, так как согласно данным ДСК в образце II выше 450 К возможно отщепление ионов аммония и разрушение комплекса. При повышении температуры до 500 К резонансная линия в спектре ЯМР образца I сужается до 2,4 кГц ($S_2 \approx 0,05$ Гц²), что свидетельствует о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке.

Необходимо отметить, что выше 400 К наблюдается трансформация спектров ЯМР ^{19}F образца I, связанная с изменением их формы: относительно симметричная линия сужается и преобразуется в линию, форма которой напоминает палатку. Такой вид линии характерен для спектра поликристаллического образца, резонирующие ядра в котором обладают аксиальной анизотропией тензора магнитного экранирования (ТМЭ) [8, 10]. В данном случае параметры этого тензора равны: $\delta_{11} = 107$, $\delta_{22} = \delta_{33} = 99$ и $\delta_{\text{iso}} = 102$ м.д. ($T = 500$ К). Регистрация сигнала такой формы при наличии выше 450 К диффузии во фторидной подрешетке означает, что усреднения ТМЭ ядер фтора не происходит. Это возможно в том случае, когда атом (ион) движется по одним и тем же позициям в решетке (анизотропная диффузия ионов фтора). Отметим, что подобный спектр при диффузии ионов фтора наблюдается, например, в тетрафтороантимонатах калия—аммония [9], в соединениях LaF_3 [11], $(\text{NH}_4)_6\text{Li}(\text{Na})\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ [12, 13], M_2ZrF_4 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$) [14] и др.

Спектры ЯМР ^1H соединения $(\text{NH}_4)_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{SbF}_4$ в диапазоне температур 150—300 К представлены линиями с шириной $\approx 22,5$ —20 кГц; $S_2(\text{H}) \approx 5,4$ —4,4 Гц². В области 300—420 К заметное сужение спектра (до 12,5 кГц) связано с частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий F—H вследствие появления локальных движений во фторидной подрешетке. Анализ формы, ширины и второго момента спектров ЯМР ^1H исследуемого образца в диапазоне температур 150—420 К показывает, что наблюдаемые параметры спектров являются характерными для изотропных реориентаций ионов NH_4^+ в кристаллах [9, 12, 15]. При этом на кривых ДСК потери веса не зафиксировано.

Согласно данным ДСК (рис. 3) в соединении I происходит фазовый переход при 495 К, в результате которого образуется высокотемпературная фаза, характеризующаяся высокой подвижностью ионов фтора (трансляционная диффузия). Учитывая результаты проведенных ЯМР исследований, можно предположить, что интенсивные динамические процессы во фторидной подрешетке этого соединения, происходящие в диапазоне 400—450 К, инициируют наступле-

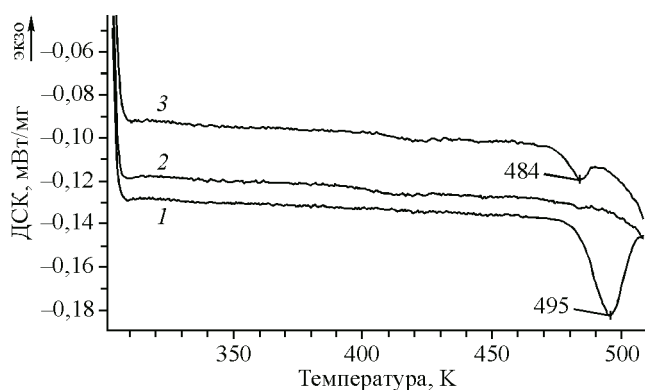


Рис. 3. ДСК кривые нагревания кристаллической фазы $K_{0,65}Rb_{0,35}SbF_4$ при разных условиях: первый нагрев (1), второй нагрев после охлаждения образца (2), нагрев того же образца через 7 дней (3)

ние этого фазового перехода. Что касается соединения $(NH_4)_{0,4}Rb_{0,6}SbF_4$, то на кривой ДСК отсутствуют тепловые эффекты в исследованном интервале температур 300—473 К (плавление образца выше 473 К).

Характерно, что при охлаждении обоих соединений (500 (450) → 300 К) спектры ЯМР ^{19}F образцов I и II не соответствуют исходным спектрам (до нагрева — рис. 1), что в отсутствие процессов разложения (плавления) может свидетельствовать о переохлаждении высокотемпературной фазы и ее некоторой стабильности при комнатных температурах в течение определенного времени. Подтверждением сказанному может служить отсутствие эндоэффекта при 495 К на кривой ДСК образца I, охлажденного от 500 до 300 К, и его появление через несколько суток (см. рис. 3), что может говорить о метастабильности образующейся высокотемпературной модификации. И если спектр ЯМР ^{19}F охлажденного образца $K_{0,65}Rb_{0,35}SbF_4$ отличается от спектра исходной фазы, то в спектре ЯМР ^{19}F охлажденного (450 → 300 К) соединения $(NH_4)_{0,4}Rb_{0,6}SbF_4$, в котором по данным ДСК нет ФП, наряду с линиями, принадлежащими исходной фазе, присутствует сравнительно узкая компонента с химическим сдвигом, характерным для высокотемпературной фазы II (см. рис. 1). Интенсивность этой компоненты зависит от условий охлаждения и не превышает 10 % от общей площади спектра, а сама она сохраняется только в течение нескольких часов. При медленном охлаждении аммонийного образца появление этой узкой компоненты в спектре ЯМР ^{19}F не зафиксировано.

Учитывая наличие диффузии в соединениях I и II и данные электрофизических исследований для кристаллических фаз состава $K_{1-x}(NH_4)_xSbF_4$ [9], $K_{1-x}Cs_xSbF_4$ [16], можно надеяться на высокую ионную проводимость и в исследованных образцах в области температур 450—500 К ($\approx 10^{-4}$ — 10^{-2} См/см). Если данное предположение подтвердится, то соединения в системах $M_{1-x}Rb_xSbF_4$ ($M = K, NH_4$) могут быть использованы для получения функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00041).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В. и др. // Журн. неорганической химии. — 1984. — **29**. — С. 703 — 705.
2. Moskvich Y.N., Cherkasov B.I., Polyakov A.M. et al. // Phys. Stat. Solid. (b). — 1989. — **156**. — P. 615 — 631.
3. Сергиенко В.И., Кавун В.Я., Игнатьева Л.Н. // Журн. неорганической химии. — 1991. — **36**. — С. 3153 — 3158.
4. Yamada K., Ohnuki Y., Ohki H., Okuda T. // Chem. Lett. — 1999. — N 7. — P. 627 — 628.
5. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А. // Координационная химия. — 2004. — **30**. — С. 540 — 545.
6. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. — 2005. — **41**. — С. 560 — 572.
7. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Земнухова Л.А. // Журн. структурной химии. — 2013. — **54**, Приложение. — С. S139 — S146.

8. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
9. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. и др.* // Электрохимия. – 2013. – **49**. – С. 712 – 724.
10. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
11. *Бузник В.М., Москвич Ю.Н., Соколов В.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 1979. – **20**. – С. 622 – 626.
12. *Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф.* // Координац. химия. – 1999. – **25**, № 8. – С. 604 – 610.
13. *Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф., Антохина Т.Ф.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 464 – 471.
14. *Кавун В.Я., Габуда С.П., Козлова С.Г., Давидович Р.Л.* // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 4. – С. 664 – 672.
15. *Watton A., Reynhardt E.C., Petch H.E.* // J. Chem. Phys. – 1976. – **65**. – P. 4370 – 4374.
16. *Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И. и др.* // Электрохимия. – 2012. – **48**. – С. 113 – 119.