

УДК 541.49:546.831:543.422.25:548.3:546.16

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СПЕКТРЫ MAS ЯМР ^{19}F
ОКТАФТОРОЦИРКОНАТА ЛИТИЯ Li_4ZrF_8** **А.Б. Слободюк, В.Я. Кавун, Н.А. Диденко***Институт химии ДВО РАН, Владивосток*
E-mail: ampy@ich.dvo.ru*Статья поступила 21 февраля 2013 г.*

Методами ЯМР ^7Li , ^{19}F широких линий и ЯМР релаксации в интервале температур 300—420 К изучена ионная подвижность в соединениях Li_4ZrF_8 (I) и $\text{Li}_{3,72}\text{Mg}_{0,14}\text{ZrF}_8$ (II). Установлено, что подрешетка фтора этих соединений является жесткой, в то время как в литиевой подрешетке наблюдается диффузия, характеризующаяся энергией активации 0,2—0,3 эВ. Данные ЯМР указывают на образование литиевых вакансий в твердом растворе II. Методом MAS ЯМР фтора определены изотропные химические сдвиги его магнитно-неэквивалентных позиций и соотнесены с кристаллической структурой Li_4ZrF_8 .

Ключевые слова: фтороцирконаты лития, ионная подвижность, спектры ЯМР, ^7Li , ^{19}F , MAS.

ВВЕДЕНИЕ

Среди изученных фтороцирконатов обнаружено достаточно большое число соединений с высокой ионной проводимостью. Как правило, это катионные проводники с подвижными катионами аммония [1], таллия [2, 3], хотя имеются примеры фтороцирконатов со смешанной анионно-катионной проводимостью — $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ [4]. Различные исследователи [5, 6] изучали влияние катионного замещения во фтороцирконатах на анионную и катионную подвижность. Разупорядоченность кристаллической решетки способствует улучшению ионпроводящих свойств твердого раствора по сравнению со стехиометрическим соединением. В ряде случаев этот фактор недостаточен и подвижность катионов в твердом растворе убывает с ростом концентрации ионов добавки. Например [6], при добавлении калия в $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ионная электропроводность падает, так как ионпроводящие свойства K_3ZrF_7 гораздо ниже, чем у изоструктурного ему соединения аммония. Интересным фактором, способствующим развитию ионной подвижности в соединениях с изолированными комплексными анионами, такими как $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, является механизм "гребного колеса" [6]. По нашим сведениям, гетеровалентные катионные замещения во фтороцирконатах не использовались, несмотря на то, что ионпроводящие свойства такого твердого раствора могут значительно превосходить свойства исходного соединения [7]. При добавлении катионов большей валентности возможны различные варианты компенсации избыточного заряда [8]: вакансии в катионной подрешетке, избыток анионов, занимающих междоузельные позиции, не исключается также компенсация заряда избыточными электронами, формирующими центры окраски. Первый из перечисленных вариантов может способствовать увеличению катионной подвижности суперионного проводника.

Соединения с высокой проводимостью по ионам лития, например $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [9], могут быть использованы в качестве твердых электролитов в литий-ионных химических источниках

тока (ХИТ). Предварительная съемка спектров ЯМР ${}^7\text{Li}$ Li_4ZrF_8 показала, что это соединение также характеризуется подвижностью ионов лития. Целью настоящего исследования являлось определение типа и параметров подвижности лития в Li_4ZrF_8 и поиск возможности ее улучшения при помощи замещения части ионов лития на магний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение Li_4ZrF_8 получено при медленном по каплям добавлении раствора ZrO_2 в 40%-й фтористоводородной кислоте в водный раствор $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с мольным отношением компонентов 1:4. Данная методика синтеза Li_4ZrF_8 позволяет получать, по данным РФА, однофазный осадок, в отличие от способа синтеза октафтороцирконата лития, приведенного в работе [10], по которому наряду с Li_4ZrF_8 образуется Li_2ZrF_6 (гекс.).

Твердый раствор на основе Li_4ZrF_8 , допированный ионами магния, получен как самостоятельная фаза при раздельном введении в раствор ZrO_2 в 40%-й HF сначала водного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а затем водного раствора $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при мольном отношении компонентов 1:0,5:2. При такой последовательности смешивания реагентов сначала выпадает осадок $\text{MgZrF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11], а при упаривании раствора при комнатной температуре образуется мелкокристаллическая фаза Li_4ZrF_8 , обогащенная магнием. Концентрация магния в твердом растворе, определенная методом атомной абсорбции, составляет 3,5 ат.%. Чистоту продуктов на присутствие примесей, таких как Li_2ZrF_6 , LiF и MgF_2 , контролировали по данным рентгенофазового анализа.

Спектры ЯМР (${}^{19}\text{F}$, ${}^7\text{Li}$) записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 в магнитном поле 7,05 Тл. Для регистрации спектров высокого разрешения использовали вращение образца под магическим углом (MAS) в роторе диаметром 4 мм с частотой 12—18 кГц и запись спектра при помощи спинового эха Хана, синхронизированного с периодом вращения образца. Изотропные сигналы выделяли сопоставлением спектров, снятых при различных частотах вращения. Значения химического сдвига (ХС) фтора отсчитывали от C_6F_6 с ошибкой 2 м.д. Время спин-решеточной релаксации (T_1) измеряли методом инверсии-восстановления.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1000 MOM на воздухе в платиновом тигле со скоростью нагревания 5 град./мин до температуры 763 ± 2 К. В качестве инертного вещества использовали прокаленный порошок Al_2O_3 . Навески вещества составляли 170 мг.

ИК спектры образцов в области 400—4000 cm^{-1} регистрировали с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21. Соединение в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложку с KBr. Спектры КР получены на спектрометре Bruker RFS100/S.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании Li_4ZrF_8 (соединение I) устойчив до 608 К. Выше этой температуры происходит медленная постепенная убыль массы, связанная с процессом пирогидролиза образца (в условиях эксперимента относительная влажность воздуха составляла около 20 %). Выше 713 К на ДТА отмечается узкий интенсивный эндоэффект с максимумом при 738 К, обратимый при последующем охлаждении образца. По данным [12], эндоэффект при 737 К связан с разложением октафтороцирконата лития в твердой фазе на Li_2ZrF_6 и LiF. В результате цикла нагрева Li_4ZrF_8 до 763 К и охлаждения до комнатной температуры убыль массы составляет 2,9 %. По данным РФА в таком образце отмечаются фазы Li_4ZrF_8 (преимущественно), Li_2ZrF_6 (гекс.) и примесь ZrO_2 (монокл.), LiF. По данным термического анализа твердый раствор $\text{Li}_{3,72}\text{Mg}_{0,14}\text{ZrF}_8$ (соединение II) менее термостабилен, чем Li_4ZrF_8 . Начало постепенной потери массы II отмечается при 528 К, и при цикле нагрева до 763 К и охлаждения до комнатной температуры убыль массы составляет 3,5 %.

В ИК спектрах I и II в области валентных колебаний $\nu_{\text{as}}(\text{Zr}-\text{F}_k)$ имеется широкая интенсивная слабо разрешенная полоса поглощения с рядом максимумов, при 384, 399, 412, 444, 461, 501, 525 cm^{-1} и 384, 397, 416, 441, 460, 498, 525 cm^{-1} , что указывает на значительный разброс в длинах связей Zr—F в структурах соединений и является следствием геометрического искаже-

Рис. 1. Кристаллическая структура соединения I

ния координационного полиэдра циркония. Основному симметричному колебанию ν_s изолированного октафтороцирконатного иона (двухшапочная тригональная призма) в КР спектрах Li_4ZrF_8 и $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{ZrF}_8$ соответствует полоса при 540 см^{-1} . Положение полосы ν_s в спектре Ba_2ZrF_8 , имеющего аналогичное строение комплексного аниона, отмечено при 544 см^{-1} [13]. Низкочастотный спектр I и II имеет сложную структуру с рядом линий при 191, 298, 332, 346 и 404 см^{-1} .

Структура Li_4ZrF_8 определена методом порошковой рентгеновской дифракции, исходя из изоструктурности с Li_4UF_8 [10]. Она представляет собой бесконечные двойные цепи, состоящие из октаэдров LiF_6 , связанных по ребру. Цепи формируют гофрированные бесконечные плоские слои, между которыми находятся ионы циркония, координационный полиэдр которых имеет форму двухшапочной тригональной призмы (КЧ 8). Полиэдры ZrF_8^{4-} выстроены в линейные каналы, в которых они чередуются с пустотами близкого объема. Расстояния Li—Li внутри двойных цепей составляют 2,79 и 2,80 Å, а между цепями одного слоя — 2,74 Å.

Анализ кристаллической структуры Li_4ZrF_8 (рис. 1) позволяет выявить в этом соединении три "структурные роли" атомов фтора, в соответствии с числом и типом катионов (Zr, Li), в окружение которых он входит. Цирконий координирует все 5 неэквивалентных атомов фтора. Атомы F1 и F2 (8d) дополнительно связывают 3 атома лития, для F3 (8d) соответствующее число равно 4, для F4 и F5 (4c) — 2. Отношение количеств атомов фтора перечисленных трех позиций, учитывая их симметрию, равно 2:1:1. Средние расстояния Zr—F равны 2,065, 2,27 и 2,06 Å соответственно и коррелируют с количеством фрагментов Zr—F—Li. Разумно предположить, что химический сдвиг фтора зависит от числа связанных с ним атомов лития и расстояния Zr—F.

Спектры MAS ЯМР ^{19}F соединений I и II при комнатной температуре идентичны и содержат четыре линии с ХС 16, 82, 118 и 133 м.д. (рис. 2). Сигнал с ХС 16 м.д. находится в диапазоне, характерном для фторидов ионного строения, и соответствует, вероятно, фтору (F3), который связан с четырьмя атомами лития и одним циркония. Линия с ХС 82 м.д. также находится в более сильном поле, чем это обычно наблюдается во фтороцирконатах [14], и принадлежит, по всей видимости, атомам F1 и F2. Сигнал с ХС 118 м.д. является более узким по сравнению с сигналами с ХС 16 и 82 м.д. Значительная ширина последних может быть вызвана диполь-дипольным взаимодействием ядер ^{19}F и ^7Li , так как ядро ^7Li обладает спином, равным 3/2, и описываемое взаимодействие не поддается полному усреднению в результате MAS. Это дополнительно подтверждает отнесение линии с ХС 118 м.д. к атомам F4 и F5. Компонента малой интенсивности (до 5%) с ХС 133 м.д. принадлежит примеси гексагональной модификации Li_2ZrF_6 , присутствие которой в Li_4ZrF_8 отмечалось и в [10]. Относительные интенсивности наблюдаемых линий не зависят от температуры, однако заметно и в различной степени зависят от используемой в эксперименте задержки эха Хана. В качестве наиболее "правильной" задержки использовали такую, при которой центр тяжести (ЦТ) спектра соответствовал ЦТ спектра, зарегистрированного без MAS — 92 м.д. Недостаточное разрешение спектра MAS ЯМР не позволяет применить при анализе соотношение площадей спектральных компонент.

Форма, ширина спектров ЯМР ^{19}F и время спин-

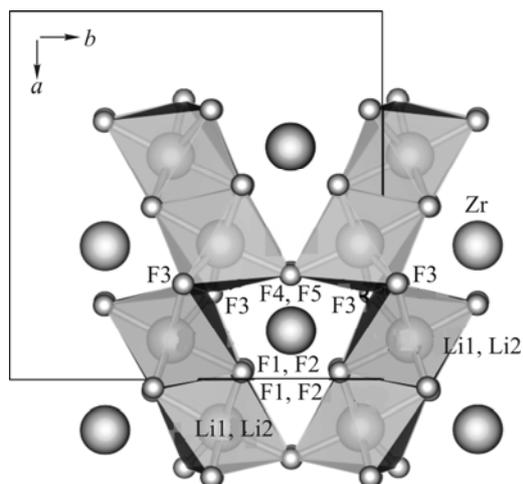
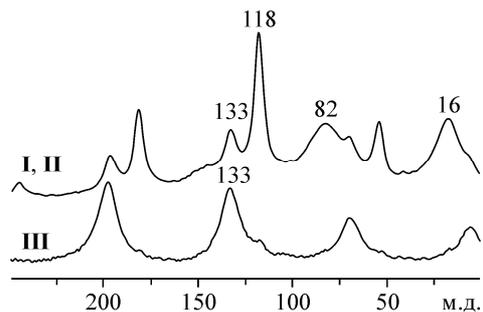


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ^{19}F соединений I, II и III. Непомеченные пики являются сателлитными полосами от вращения



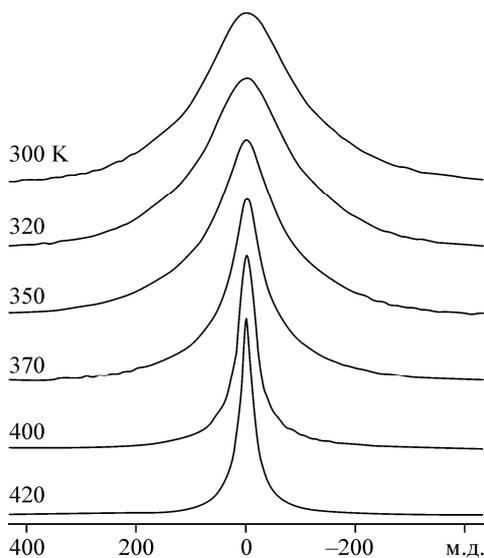


Рис. 3. Спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ соединения II при различных температурах

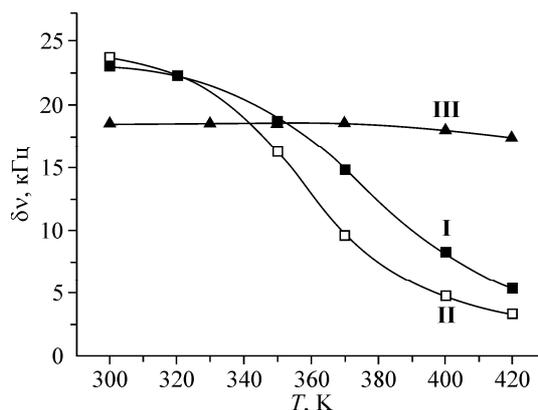


Рис. 4. Экспериментальные значения полуширины линии ЯМР ${}^7\text{Li}$ соединений I, II и III. Сплошной линией для I и II представлены результаты расчета по формуле (1), линия III получена интерполяцией экспериментальных точек

решеточной релаксации (T_1) фтора соединений I и II в диапазоне 300—420 К практически неизменны. Второй момент спектра ЯМР ${}^{19}\text{F}$ при 300—420 К имеет значение $\approx 50 \text{ Гс}^2$, а T_1 — 3—5 с. На основании этого можно считать, что движения во фторной подрешетке с частотой выше 10^4 Гц , включая реориентации полиэдров ZrF_8 , отсутствуют. В то же время ширина спектральной линии и величина T_1 лития в значительной мере зависят от температуры (рис. 3—5). Как известно, имеется связь между шириной линии ЯМР (изменением ее второго момента) и характерической частотой перескоков ионов ν_c [15]

$$\nu_c \approx \omega \cdot \text{ctg} \left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\omega^2 - \omega_\infty^2}{\omega_0^2 - \omega_\infty^2} \right), \quad (1)$$

где ω^2 — второй момент линии; ω_0^2 и ω_∞^2 — его предельные значения в отсутствие диффузии и при ее максимальной интенсивности соответственно. Предполагая функцию формы линии ЯМР неизменной, можно заменить второй момент квадратом ее полуширины. Применяя соотношение (1) и закон Аррениуса $\nu_c = \nu_c^0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$, мы получим, что энергия активации диффузии лития E_a в соединении I составляет 0,37 эВ, а в соединении II — 0,32 эВ.

Значения энергии активации литиевой диффузии, полученные на основании релаксационных измерений, несколько отличаются от полученных выше. В исследованном температурном интервале 300—420 К для образцов I и II наблюдается низкотемпературный участок релаксационной кривой, линейный в координатах $\log(T_1) \sim 1/T$ (см. рис. 5). Время спин-решеточной релаксации ${}^7\text{Li}$ в данных соединениях, очевидно, определяется диполь-дипольным и квадрупольными механизмами [16]. В приближении низких температур (для $\omega_0^2 \tau_c^2 \gg 1$) вид зависимости $T_1(\tau_c)$ для этих путей релаксации одинаков: $T_1 = C_1 \tau_c$. Полученные данные позволяют определить энергию активации диффузионных движений лития, равную 0,22 и $0,21 \pm 0,02$ эВ для соединений I и II соответ-

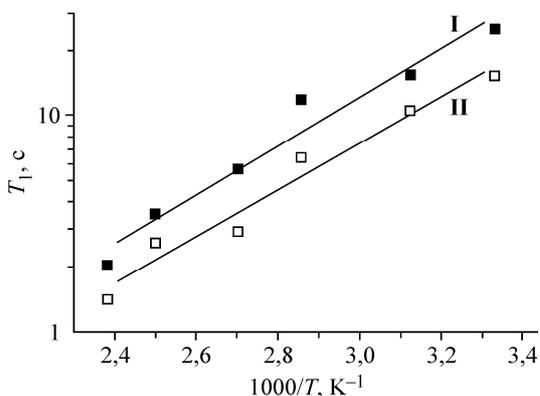


Рис. 5. Температурная зависимость спин-решеточной релаксации ядер ${}^7\text{Li}$ соединений I и II

ственно. Сохранение постоянного значения энергии активации при допировании является закономерным результатом, если предположить, что механизм ионной подвижности в Li_4ZrF_8 — вакансионный. В допированном образце происходит увеличение числа подвижных носителей, а среднее время корреляции диффузионного движения τ_0 имеет меньшее значение. Следует отметить, что при этом литиевая подсистема остается динамически однородной. Если принять во внимание достаточно большую ошибку, возникающую при расчете по формуле (1), значения E_a , определенные по релаксационным данным, кажутся более достоверными. Более подробное обсуждение разных методов оценки параметров диффузионного движения лития и расхождений между ними можно найти в [17].

В работе [18] приведена температурная зависимость межпикового расстояния спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ Li_2ZrF_6 , согласно которой в нем при температурах 370—420 К происходит переход к ионным движениям лития с частотами выше 10^4 Гц. Хотя нами исследовалось несколько образцов Li_2ZrF_6 (соединение III), синтезированных различными способами, спектры ЯМР ${}^7\text{Li}$ при 420 К испытывали лишь незначительное сужение (см. рис. 4), и подрешетка лития оставалась жесткой. Ввиду разницы в параметрах диффузионной подвижности лития в соединениях Li_4ZrF_8 и Li_2ZrF_6 , интересно сравнить их кристаллические структуры. Структура гексагональной модификации Li_2ZrF_6 [19] состоит из октаэдрических комплексных анионов ZrF_6^{2-} и катионов Li^+ , окруженных шестью атомами фтора. Каждая вершина комплексного аниона ZrF_6^{2-} связана с двумя октаэдрами LiF_6 , объединенными друг с другом общим ребром. Атомы лития образуют плоские слои, располагаясь в вершинах правильных шестиугольников, расстояния Li—Li несколько больше, чем в Li_4ZrF_8 , и равны 2,875 Å. Все атомы фтора, лития и циркония в структуре эквивалентны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литиевой подрешетке соединений I и II наблюдается диффузия, характеризующаяся достаточно низким значением энергии активации 0,2—0,3 эВ. Замещение части лития на магний приводит к увеличению числа подвижных носителей и улучшению диффузионных характеристик. Реориентационных движений изолированных полиэдров ZrF_8^{4-} , как и диффузии ионов фтора, в диапазоне температур 300—420 К по данным ЯМР ${}^{19}\text{F}$ не наблюдается. Методом MAS ЯМР фтора определены изотропные химические сдвиги его магнитно-неэквивалентных позиций и соотнесены с кристаллической структурой Li_4ZrF_8 . Последняя, в сравнении со структурой Li_2ZrF_6 , имеет в своем составе пустоты, сравнимые по размеру с полиэдром ZrF_8^{4-} , а расстояния Li—Li в ней несколько короче. По классификации [20], отношение F:Zr в Li_4ZrF_8 имеет максимально возможное значение, равное 8. Отношение числа потенциально подвижных катионов (лития) к анионам в Li_4ZrF_8 достаточно велико, что также является, на наш взгляд, одним из условий, необходимых для возникновения ионной подвижности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-03-00229).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lahajnar G., Pintar M., Slivnik J. // Croat. Chem. Acta – 1966. – 38. – P. 63 – 64.
2. Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H., Mansouri I., Avignant D. // Solid State Commun. – 1983. – 47, N 12. – P. 969 – 972.
3. Габуда С.П., Давидович П.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. // Журн. структур. химии – 1996. – 37, № 2. – С. 388 – 390.
4. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
5. Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Сергиенко В.И. // Журн. неорган. химии. – 2010. – 55, № 8. – С. 1253 – 1257.
6. Gaumet V., Latouche C., Avignant D., Dupuis J. // Solid State Ion. – 1994. – 74 – P. 29 – 35.

7. Кавун В.Я., Тарарако Е.А., Михтеева Е.Ю., Гончарук В.К., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. // Неорган. матер. – 2005. – **41**, № 11. – С. 1388 – 1396.
8. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1976.
9. Kataya N., Nomma K., Yamakawa Y., Hirayama M., Kanno R., Yonemura M., Kamiyama T., Kato Y., Naha S., Kawamoto K., Mitsui A. // Nat. Mater. – 2011. – **10** – P. 682 – 686.
10. Dugat P., El-Ghozzi M., Metin J., Avignant D. // J. Solid State Chem. – 1995. – **120**. – P. 187 – 196.
11. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И., Герасименко А.В., Кавун В.Я. // Журн. неорган. химии. – 2010. – **55**, № 9. – С. 1420 – 1428.
12. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. – М.: Наука, 2006.
13. Phifer C.C., Gosztola D.J., Kieffer J., Angell C.A. // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**, N 5. – P. 3440 – 3450.
14. Youngman R.E., Sen S. // Solid State Nuclear Magnetic Resonance – 2005. – **27**. – P. 77 – 89.
15. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Чижев В.И. Ядерная магнитная релаксация. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004.
17. Akai T. // J. Non-Cryst. Solids – 2000. – **262**, – P. 271 – 275.
18. Kawamoto Y., Fujiwara J., Ichimura C. // J. Non-Cryst. Solids – 1989. – **111**, N 2–3. – P. 245 – 251.
19. Brunton G. // Acta Crystallogr. B – 1973. – **29**, N 10. – P. 2294 – 2296.
20. Давидович Р.Л. // Координац. химия – 1998. – **24**, № 11. – С. 803 – 821.