

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.67:543.429.23

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В ГЕПТАФТОРОДИАНТИМОНАТЕ(III) $\text{Cs}_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ В. Я. Кавун¹, М. М. Полянцев¹, Л. А. Земнухова^{1,2}¹Институт химии ДВО, Владивосток, Россия

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Статья поступила 14 июля 2014 г.

Методами ЯМР ^{19}F , ДСК и импедансной спектроскопии исследованы ионная подвижность и ионная проводимость в кристаллической фазе $\text{Cs}_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (I). Анализ спектров ЯМР ^{19}F позволил проследить за характером ионных движений во фторидной подрешетке в диапазоне температур 150–470 К, определить их виды и интервалы температур, в которых они реализуются. Установлено, что в результате обратимого фазового перехода ($T = 415$ К, данные ДСК) в соединении I образуется модификация, в которой доминирующим видом ионных движений становится диффузия ионов фтора. По предварительным данным электрофизических исследований выше 450 К ионная проводимость в этом соединении равна $\sim 10^{-3}$ См/см.

DOI: 10.15372/JSC201504020

Ключевые слова: гептафтородиантимонаты(III) цезия—рубидия, ионная подвижность, фазовый переход, ионная проводимость, спектры ЯМР ^{19}F , ДСК.

Фторсодержащие неорганические вещества привлекают внимание исследователей в связи с перспективностью для создания на их основе топливных элементов, селективных сенсорных устройств, батарей, различных оптических материалов и электрохимических устройств и др. [1–6]. Большое внимание уделяется исследованию ионной проводимости в анионных проводниках, что обусловлено возможностью их практического применения [1, 3, 4]. Наиболее изучены соединения с высокой кислород-ионной подвижностью, относящиеся к структурным семействам флюорита, перовскита и их производным [1]. К числу менее изученных соединений с высокой ионной проводимостью относятся фторидные комплексы сурьмы(III) с одновалентными катионами [1]. Тем не менее, имеются работы, в которых отмечена высокая ионная проводимость в ряде фтороантимонатов(III) с одновалентными катионами [7–14]. В частности, соединение KSbF_4 в результате фазового перехода (ФП) в области температур 455–483 К переходит в суперионную β -фазу с проводимостью порядка 10^{-2} См/см [7, 10, 13], причем эта фаза остается стабильной и после охлаждения. Высокая ионная подвижность и проводимость выше 10^{-3} См/см отмечены в соединениях CsSb_2F_7 , $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, TlSb_2F_7 , $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$ и др. [13, 14]. Вследствие высокой степени ковалентности связей $\text{Sb}-\text{F}$ в полиэдрах SbF_n комплексные фтороантимонаты(III) могут образовывать каркасные структуры с широкими каналами, доступными для ионного транспорта.

Анализ данных о структуре и свойствах соединений состава MSb_2F_7 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) приведен в работах [13–15]. Недавно опубликованы результаты исследования ионной подвижности и фазовых переходов в соединениях переменного состава $\text{Cs}_{(1-x)}\text{M}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ ($M = \text{K}, \text{NH}_4$)

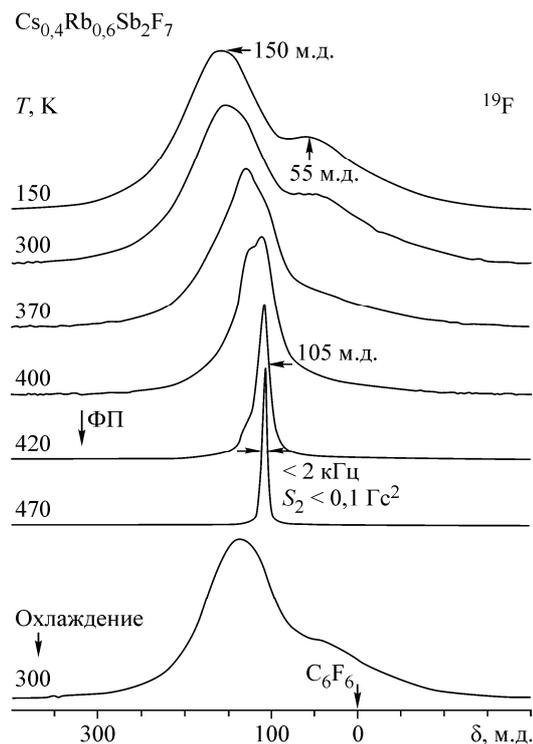
Трансформация спектров ЯМР ^{19}F кристаллической фазы $\text{Cs}_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ при вариациях температуры ($\nu_0 = 282,404$ МГц)

[16]. С целью поиска соединений с высокой ионной подвижностью и проводимостью исследована кристаллическая фаза фтороантимоната(III) цезия—рубидия состава $\text{Cs}_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (I), полученная из раствора путем изоморфного замещения части ионов цезия ионами рубидия в суперионном проводнике CsSb_2F_7 .

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F (282,404 МГц) для этого соединения при вариациях температуры показана на рисунке. Асимметричная форма спектров ЯМР ниже 350 К, обусловленная структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией химического сдвига, практически не меняется в области температур 150—350 К, хотя и наблюдается некоторое сужение спектра ($\sim 33 \rightarrow 29$ кГц). Параметры спектров ЯМР в этой области температур (второй момент $S_2(\text{F}) \approx 46\text{—}42$ Гс²) свидетельствуют об отсутствии

во фторидной подрешетке ионных движений с частотами выше 10^4 Гц ("жесткая решетка" в терминах ЯМР [17]). Заметная трансформация спектра ЯМР происходит выше 350 К. Наряду с сужением спектра в области 370—400 К (ΔH с 23 до 14 кГц) выше 390 К появляется "узкая" компонента с химическим сдвигом ≈ 109 м.д., интенсивность которой при 400 К по результатам моделирования спектра составляет около 10 % от общей площади спектра ($\Delta H \approx 5,5$ кГц). Такие изменения в спектре ЯМР связаны с активацией локальных движений ($E_{\text{ЯМР}} \approx 0,64$ эВ), которыми могут быть реориентации фторсодержащих группировок, формирующих структуру этого соединения. С повышением температуры до 420 К наблюдается резкое сужение спектра ЯМР (до 4,5 кГц, $S_2(\text{F}) \leq 1,9$ Гс²), а площадь узкой компоненты ($\Delta H \approx 3,5$ кГц), обусловленной появлением высокоподвижных ионов фтора, увеличивается до 70 %. При этом эта линия приобретает практически лоренцевую форму (97 %). Такая трансформация спектра может быть вызвана фазовым переходом при 415 К (данные ДСК), при котором образуется высокотемпературная модификация, в которой основным видом ионной подвижности во фторидной подрешетке становится диффузия ионов фтора. Отметим, что наблюдаемый динамический процесс является характерным для многих фтороантимонатов(III) как с гомо-, так и с гетероатомной катионной подрешеткой [10, 13, 14, 16]. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению числа высокоподвижных ионов фтора, участвующих в диффузионном процессе, до 100 %. При 470 К спектр ЯМР ^{19}F этого соединения моделируется одиночной слегка асимметричной линией с шириной менее 2 кГц, второй момент которой $\leq 0,1$ Гс². Эти данные свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке соединения $\text{Cs}_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$. Подтверждением этому является наличие высокой ионной проводимости в образце ($\sim 10^{-3}$ См/см выше 450 К).

Стоит отметить, что результаты исследования свойств фтороантимонатов(III) составов $\text{M}_{(1-x)}\text{M}'_x\text{SbF}_4$ и $\text{M}_{(1-x)}\text{M}'_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ [16, 18, 19] показывают, что наблюдаемые фазовые переходы в этих кристаллических фазах переменного состава являются фазовыми переходами в суперионное состояние, а в образующихся высокотемпературных модификациях ионный транспорт осуществляется в основном ионами фтора.



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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010.
2. *Taniguchi S., Aniya M.* // Solid State Ionics. – 2009. – **180**. – P. 467 – 470.
3. *Reddy M.A., Fichtner M.* // J. Mater. Chem. – 2011. – **21**. – P. 17059 – 17062.
4. *Bouazza S., Saberi A., Willert-Porada M.* // Mater. Lett. – 2011. – **65**. – P. 1334 – 1336.
5. *Stevenson A.J., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M.* // J. Fluor. Chem. – 2011. – **132**. – P. 1165 – 1173.
6. *Uvarov N.F.* // J. Solid State Electrochem. – 2008. – **15**. – P. 367 – 389.
7. *Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1984. – **29**. – С. 703 – 705.
8. *Moskvich Y.N., Cherkasov B.I., Polyakov A.M. et al.* // Phys. Stat. Solid. (b). – 1989. – **156**. – P. 615 – 631.
9. *Сергиенко В.И., Кавун В.Я., Игнатъева Л.Н.* // Журн. неорганической химии. – 1991. – **36**. – С. 3153 – 3158.
10. *Yamada K., Ohnuki Y., Ohki H., Okuda T.* // Chem. Lett. – 1999. – N 7. – P. 627 – 628.
11. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Слободюк А.Б.* // Журн. структурной химии. – 2002. – **43**, № 5. – С. 827 – 832.
12. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А.* // Координационная химия. – 2004. – **30**. – С. 540 – 545.
13. *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.
14. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др.* // Электрохимия. – 2005. – **41**. – С. 560 – 572.
15. *Job C.B., Ganesan K., Charles J.B.* // Der Pharma Chemica. – 2011. – **3**. – P. 41 – 52.
16. *Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Полянец М.М., Земнухова Л.А.* // Журн. структурной химии. – 2013. – **54**, Прилож. – С. S139 – S146.
17. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
18. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. и др.* // Электрохимия. – 2013. – **49**. – С. 712 – 724.
19. *Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И. и др.* // Электрохимия. – 2012. – **48**. – С. 113 – 119.