

УДК 541.67:543.429.23

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В ГЕПТАФТОРОДИАНТИМОНАТАХ  $MSb_2F_7$  И  $Cs_{(1-x)}M'_xSb_2F_7$  ( $M' = K, NH_4$ )  
ПО ДАННЫМ ЯМР И ДСК**

**В.Я. Кавун<sup>1</sup>, А.Б. Слободюк<sup>1</sup>, М.М. Полянцев<sup>1</sup>, Л.А. Земнухова<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

<sup>2</sup> *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

*Статья поступила 30 января 2013 г.*

Методами ЯМР ( $^{19}F$ ,  $^1H$ ) и ДСК исследованы ионная подвижность и фазовые переходы в гептафтородиантимонатах с гомо- и гетероатомными катионами в системах  $MSb_2F_7$  ( $M = K, Cs, NH_4$ ) и  $CsM'Sb_2F_7$  ( $M' = K, NH_4$ ). Анализ спектров ЯМР  $^{19}F$ ,  $^1H$  позволил проследить за характером ионных движений во фторидной и протонной подрешетках при вариациях температуры, определить их виды и интервалы температур, в которых они реализуются. Установлено, что доминирующей формой ионных движений в высокотемпературных модификациях становится диффузия ионов фтора, а количество диффундирующих ионов аммония зависит от состава образца. Наблюдаемые фазовые переходы во фтороантимонатах(III) цезия—калия и цезия—аммония с образованием высокотемпературных модификаций являются ФП в суперионное состояние. Согласно предварительным результатам электрофизических исследований высокотемпературные фазы  $Cs_{1-x}(NH_4)_xSb_2F_7$  ( $0,05 \leq x \leq 0,6$ ) являются суперионными, их проводимость достигает значений  $\sim 10^{-3}—10^{-4}$  См/см при 463—483 К.

**Ключевые слова:** гептафтородиантимонаты(III) цезия—калия, цезия—аммония, ионная подвижность, фазовые переходы, спектры ЯМР.

Фторсодержащие соединения с высокой фторионной проводимостью являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств. Известно [1—4], что большие значения ионной проводимости характерны для фторидов, содержащих катионы с высокой поляризуемостью ( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $La^{3+}$  и др.). К числу высокопроводящих ионных соединений можно отнести и ряд фторидов сурьмы(III) с одновалентными катионами [5—10]. В частности, соединение  $KSbF_4$  в результате фазового перехода (ФП) в области температур 455—483 К переходит в суперионную  $\beta$ -фазу с проводимостью порядка  $10^{-2}$  См/см [6, 8, 11], причем эта фаза остается стабильной и после охлаждения. Высокая ионная подвижность и проводимость выше  $10^{-3}$  См/см отмечены в соединениях  $CsSb_2F_7$ ,  $NH_4Sb_2F_7$ ,  $TlSb_2F_7$ ,  $(NH_4)_2Sb_3F_{11}$ ,  $TlSbF_4$  и др. [8]. Вследствие высокой степени ковалентности связей  $Sb—F$  в полиэдрах  $SbF_n$  комплексные фтороантимонаты(III) могут образовывать каркасные структуры с широкими каналами, доступными для ионного транспорта.

Исследованию структуры и свойств соединений состава  $MSb_2F_7$  ( $M = K, Rb, Cs, NH_4$ ) посвящен ряд работ, анализ которых приведен в [8]. При изоморфном замещении катионов щелочных металлов и аммония ( $M, M'$ ) в тетра- и пентафтороантимонатах(III) были синтезированы и исследованы [12, 13] твердые растворы со смешанными катионами  $M_{1-x}M'_xSb_2F_7$  и  $M_{2-x}M'_xSb_2F_7$ . Сведений об аналогичных кристаллических фазах переменного состава в системах

$M_{1-x}M'_xSb_2F_7$  в литературе не имеется. Отличительной особенностью соединений с гетероатомной катионной подрешеткой во многих случаях является понижение энергии активации ионных движений по сравнению с таковой в комплексах с однородными катионами. В общем, такая тенденция наблюдалась нами при исследовании ионной подвижности в кристаллических фазах переменного состава  $K_{(1-x)}Cs_xSbF_4$  [ 14 ] и  $K_{(1-x)}(NH_4)_xSbF_4$  [ 15, 16 ]. Для более полного понимания факторов, обуславливающих характер ионной подвижности во фтороантимонатах(III), целесообразно было бы сравнить свойства гептафтородиантимонатов с гетероатомными катионами в системах  $CsMSb_2F_7$  ( $M=K, NH_4$ ) со свойствами соединений с однородной катионной подрешеткой  $CsSb_2F_7$ ,  $KSb_2F_7$  и  $NH_4Sb_2F_7$ .

Цель данной работы заключалась в исследовании и сравнении характера динамических процессов (ионной подвижности и фазовых переходов) в гептафтородиантимонатах  $Cs_{(1-x)}M_xSb_2F_7$  ( $M = K, NH_4$ ) и модельных соединениях  $CsSb_2F_7$  (I),  $KSb_2F_7$  (II) и  $NH_4Sb_2F_7$  (III).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили трифторид сурьмы и фториды цезия, калия и аммония марки "ХЧ". Взаимодействие исходных компонентов при разных их концентрациях исследовали в водном растворе препаративным путем в интервале мольных отношений  $CsF:KF(NH_4F):SbF_3$  от 0,5:0:1 до 0:0,5:1. Навески веществ предварительно растворяли в воде, затем к раствору  $SbF_3$  добавляли раствор  $CsF$ , а после перемешивания — раствор  $KF$  или  $NH_4F$ . Состав выделенных при упаривании растворов осадков устанавливали методами химического, рентгенофазового (РФА), ИК, ЯКР ( $^{121,123}Sb$ ) спектроскопического анализов, которые сравнивали с характеристиками индивидуальных соединений I, II и III. В некоторых случаях в осадке содержалось две-три фазы разного состава, и в результате отбора для исследований были выбраны образцы  $Cs_{0,9}K_{0,1}Sb_2F_7$  (IV),  $Cs_{0,4}K_{0,6}Sb_2F_7$  (V) и  $Cs_{0,8}(NH_4)_{0,2}Sb_2F_7$  (VI).

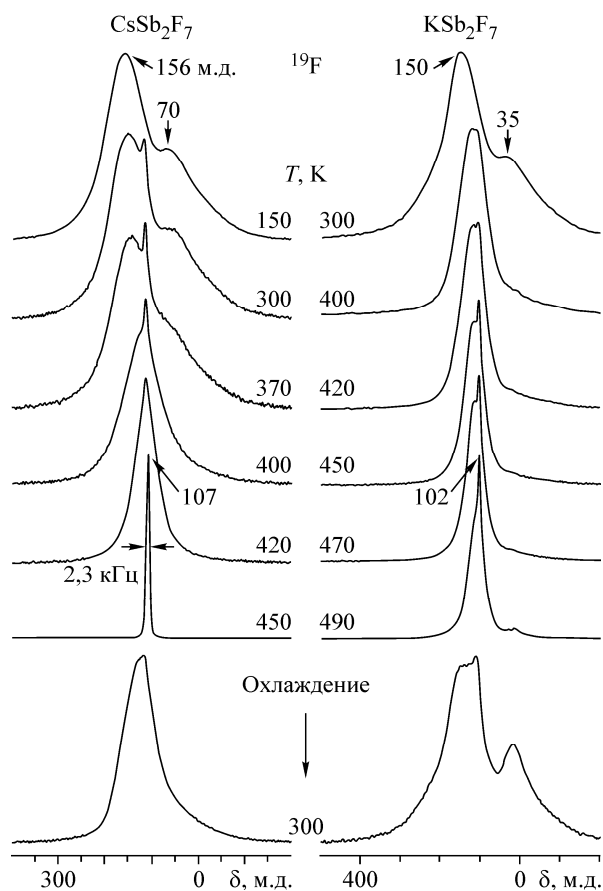
Спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^1H$  записаны на мультядерном цифровом спектрометре Bruker AV-300 на Ларморовых частотах  $\nu_L = 282,404$  МГц (для ядер  $^{19}F$ ) и  $\nu_L = 300,13$  МГц (для ядер  $^1H$ ) в диапазоне температур  $(150—490) \pm 2$  К. Расчет вторых моментов  $S_2$  спектров ЯМР (в Гс<sup>2</sup>) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [ 17 ]. Ширину линии  $\Delta H$  (на половине высоты — в кГц), химические сдвиги  $\chi_C$ ,  $\delta$  (в м.д.) и интегральные интенсивности компонент спектров ЯМР  $^{19}F$  измеряли с ошибкой не более 3, 2 и 5 % соответственно. Симуляцию спектров ЯМР (разложение спектра на отдельные компоненты) проводили с точностью до 2—5 %. Величины химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{19}F$  измеряли относительно эталона  $C_6F_6$  (химический сдвиг  $C_6F_6$  составляет  $-589$  м.д. относительно газообразного  $F_2$ , для которого  $\delta(F_2) = 0$  м.д. [ 17 ]). Для регистрации спектров высокого разрешения по фтору использовали методику вращения образца под магическим углом (MAS) [ 18 ] 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, записанных при различных частотах вращения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в  $CuK_\alpha$ -излучении. Термическое исследование гептафтородиантимонатов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного анализатора DSC-204-F1 фирмы NETZCH. Образцы помещали в алюминиевые тигли, нагревание проводили в атмосфере аргона при скорости изменения температуры 10 град./мин в области температур 30—300 °С. Ошибка в измерении температуры составляла  $\pm 0,5^\circ$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер динамических процессов в гептафтородиантимонатах цезия, калия и аммония, выступающих в качестве модельных соединений, рассмотрен в работе [ 8 ], и поэтому в данном разделе будут кратко изложены основные результаты анализа этих работ и представлены новые данные по этим соединениям, полученные при использовании спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле. Отметим, что форма статических спектров ЯМР  $^{19}F$  при температурах ниже 300 К практически одинакова как для всех трех модельных образцов, так и соедине-

Рис. 1. Температурная зависимость формы спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  и  $\text{KSb}_2\text{F}_7$



ний с гетероатомными катионами (рис. 1), а общая ширина спектра, характер его асимметрии и химический сдвиг основной компоненты определяются природой внешнесферного катиона. Наблюдаемая с температурой трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов I—VI обусловлена активацией локальных движений ионов фтора с частотами выше  $10^4$  Гц и связана с появлением новой ("узкой") линии, отвечающей высокоподвижным ионам фтора. Данные ЯМР указывают на динамическую неоднородность фторидной подсистемы, в которой резонирующие ядра при данной температуре характеризуются разной частотой перескоков ионов из одной позиции в другую [ 8, 17 ]. Однако если в цезиевом образце диффузия ионов фтора становится доминирующим процессом выше 440 К, то в калиевом образце только  $\approx 11\%$  фтора участвуют в диффузии при 490 К, а в остальной части фторидной подрешетки наблюдаются реориентации чередующихся в бесконечных цепочках молекул  $\text{SbF}_3$  и тригональных пирамид  $\text{SbEF}_4$  [ 8 ]. Учитывая данные для соединения  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$  [ 19 ], можно предположить, что с увеличением поляризующей способности щелочного катиона вероятность перехода ионов фтора к диффузии в соединениях  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  с щелочными катионами возрастает.

**1.  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  (I).** Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого соединения в диапазоне температур 300→450→300 К показана на рис. 1. Повышение температуры от 150 до 400 К приводит к сужению спектра, уменьшению его асимметрии и появлению узкой линии с  $\text{XC} = 114$  м.д., интенсивность которой растет по мере увеличения температуры. При 420 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  представлен практически симметричной линией ( $\text{XC} = 111$  м.д.,  $\Delta H \approx 15$  кГц). Дальнейшее повышение температуры до 450 К приводит к резкому сужению спектра до  $\approx 2,3$  кГц и изменению формы линии, которая трансформируется в слабо разрешенную "односкатную палатку". Такой спектр характерен для образцов, в которых резонирующие ядра обладают аксиальной симметрией тензора химического экранирования. В результате симуляции спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  образца I при 450 К определены параметры компонент этого тензора:  $\delta_{\perp} = 106$ ,  $\delta_{\parallel} = 112$  и  $\delta_{\text{iso}} = 108$  м.д. Наблюдаемые значения  $\Delta H$  и второго момента  $S_2(\text{F})$  ( $\approx 2,3$  кГц и  $\approx 0,1$  Гс<sup>2</sup> соответственно) свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке этого соединения при температурах выше 440 К. Подтверждением этому является наличие высокой проводимости в этом образце ( $\sigma \approx 1,7 \times 10^{-3}$  См/см при 453 К [ 20 ]). Трансформация спектра выше 420 К вероятнее всего связана с фазовым переходом (по данным ДСК максимум эндозффекта зарегистрирован при 443,5 К), в результате которого образовалась новая модификация ( $\beta\text{-CsSb}_2\text{F}_7$ ) с другой сингонией. При охлаждении образца 450 → 300 К форма спектра ЯМР отличается от исходной (см. рис. 1), что указывает на изменения в структуре начальной фазы (температура плавления образца I выше 475 К [ 8 ]). Отметим, что форма спектра охлажденного образца зависит от скорости его охлаждения. При быстром охлаждении высокотемпературная модификация не переходит в исходную фазу, а разупорядочение структуры  $\beta$ -фазы таково, что реориентации фторидных группировок сурьмы и переход к диффузии начинаются при более

низких температурах, чем в исходном соединении. При медленном охлаждении образца (450 → 300 К) наблюдается отчетливо выраженный гистерезис формы линии и второго момента, что указывает на возможность переохлаждения метастабильной фазы  $\beta$ -CsSb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> с переходом ее ниже 320 К в исходную модификацию [ 19 ].

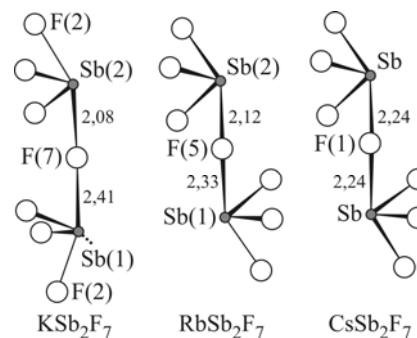
**2. KSb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> (II).** По данным ЯМР атомы фтора в диапазоне температур 150—340 К занимают относительно жесткие позиции в кристаллической решетке этого соединения. Рассчитанное теоретическое значение второго момента (6,9—7,0 Гс<sup>2</sup>) значительно меньше экспериментальной величины  $S_2(\text{F})$  в поле 70,5 кГц  $\approx 65 \pm 5$  Гс<sup>2</sup> (в поле 21,14 кГц она равна  $\approx 8,5$  Гс<sup>2</sup>), что может свидетельствовать о значительном вкладе анизотропии ХС в форму спектра ЯМР. Наблюдаемое сужение спектра ЯМР <sup>19</sup>F выше 350 К связано с активацией локальных движений, которыми, исходя из структурных данных [ 8 ], могут быть реориентации фторсодержащих группировок Sb(1)EF<sub>3</sub> и Sb(2)EF<sub>4</sub> вокруг мостиковых атомов фтора. В отличие от ранних данных [ 20 ] удалось зарегистрировать в спектре ЯМР <sup>19</sup>F выше 420 К узкую линию (см. рис. 1), появление которой можно связать с начальными процессами диффузии во фторидной подрешетке. Однако судя по ее интенсивности в области температур 450—490 К (см. рис. 1) не диффузия ионов фтора, а реориентации фторидных полиэдров сурьмы являются основным видом ионной подвижности в этом соединении выше 420 К. Отметим, что данные ДСК указывают на отсутствие фазовых переходов в этом соединении.

**3. NH<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> (III).** По данным ЯМР <sup>19</sup>F [ 8, 21 ] переход от жесткой решетки к реориентациям фторидных полиэдров в соединении III начинается выше 250 К (при 300 К спектр ЯМР состоит из двух компонент — узкой и широкой). Появление в спектре выше 360 К узкой компоненты ( $\Delta H \approx 1500$  Гц) с ХС  $\approx 106$  м.д. обусловлено активацией диффузионной подвижности во фторидной подрешетке. Симуляция двухкомпонентного спектра ЯМР <sup>19</sup>F соединения NH<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> показывает, что при 430 К около 60 % площади спектра приходится на узкую компоненту ( $\Delta H \approx 1300$  Гц), отвечающую ионам фтора, участвующим в диффузии. Повышение температуры до 440 К приводит к переходу практически всей фторидной подрешетки к диффузии.

Регистрируемые изменения в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H соединения NH<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>F<sub>7</sub> выше 390 К вызваны появлением высокоподвижных ионов аммония. Согласно данным ЯМР, в диапазоне температур 300—390 К изотропные реориентации ионов аммония являются доминирующим видом ионной подвижности в этом соединении. При 300 К спектр ЯМР <sup>1</sup>H представлен одиночной колоколообразной линией с шириной  $\approx 20$  кГц ( $S_2 \approx 4$  Гс<sup>2</sup>), описываемой суперпозицией гаусса и прямоугольника. Сужение линии до  $\approx 17$  кГц в области 350—390 К обусловлено частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий Н—F вследствие появления локальной подвижности во фторидной подрешетке. Выше 390 К трансформация спектра связана с регистрацией узкой компоненты с  $\Delta H \approx 2,5$  кГц, свидетельствующей о появлении диффузии части ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. При 410 К площадь узкой компоненты, отвечающей высокоподвижным ионам аммония, занимает  $\approx 15$  % (ошибка разложения спектра ЯМР <sup>1</sup>H на компоненты не превышала 1,5 %) общей площади спектра. При 440 К доля высокоподвижных ионов аммония приближается к 90 %.

Понижение температуры от 440 К до 410 К не оказывает существенного воздействия на характер ионной подвижности в обеих подрешетках: доминирующим видом ионных движений остается диффузия ионов фтора и аммония. В диапазоне температур 410—370 К в аммонийной подрешетке сосуществуют два вида ионных движений — диффузия и изотропные реориентации тетраэдрических ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Ниже 370 К основным видом ионной подвижности становятся изотропные реориентации ионов аммония, тогда как во фторидной подрешетке вплоть до комнатной температуры сохраняется диффузия. Эти данные свидетельствуют о том, что высокотемпературная модификация, образующаяся в результате ФП (по данным ДСК максимум эндоэффекта зарегистрирован при  $431 \pm 0,5$  К) сохраняется при охлаждении образца (440 → → 300 К). Более того, через двое суток спектр ЯМР <sup>19</sup>F охлажденного образца состоит из двух компонент, и на долю узкой составляющей (отвечающей высокотемпературной модификации) приходится около 15 % площади всего спектра.

Рис. 2. Строение аниона  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$  в структурах  $\text{MSb}_2\text{F}_7$ . Приведены межъядерные расстояния F—Sb (Å)



Как уже отмечалось, форма статических спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  при температурах ниже 300 К практически одинакова для всех трех модельных образцов, включая и соединение  $\text{RbSb}_2\text{F}_7$ , которое изоструктурно  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$  [8]. Отчасти это связано с тем, что структура этих соединений может быть представлена в виде димеров  $\text{Sb}_2\text{F}_7$  с одним мостиковым атомом фтора [21] (рис. 2), хотя расстояния Sb—F в комплексных анионах соединений  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) и взаимное расположение лигандов существенно отличаются. Как известно [8, 17, 18], форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  фторидов может быть обусловлена как структурной неэквивалентностью резонирующих ядер, так и анизотропией экранирования атомов фтора. Для выявления роли этих факторов и их влияния на форму MAS спектров ЯМР исследуемых гептафтородиантимонатов была использована методика вращения образца под магическим углом. Спектральные линии MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ) имеют значительную остаточную ширину (порядка 10 кГц), не поддающуюся уменьшению при увеличении скорости вращения образца, что затрудняет анализ спектров ЯМР (рис. 3). Значительная ширина линий связана как с диполь-дипольным, так и спин-спиновым взаимодействием ионов фтора с атомами  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{123}\text{Sb}$ , обладающими большими квадрупольным и магнитным моментами, а также с тем, что число кристаллографических позиций больше, чем число спектральных линий. Наиболее заметная линия в спектрах имеет ХС 96—105 м.д. (см. таблицу) и, судя по ее форме, является составной. Химический сдвиг этой компоненты практически совпадает у всех перечисленных соединений, за исключением  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$ , где его значение выше примерно на 10 м.д. Этот факт, по-видимому, связан со структурной особенностью гептафтородиантимоната цезия — образованием симметричной мостиковой связи Sb—F—Sb. Отметим, что в спектре ЯМР этого соединения становится заметным еще один сигнал (ХС  $\approx 153$  м.д.), по всей вероятности, скрытый боковыми полосами от вращения образца в спектрах ЯМР других составов. Как видно из сопоставления центра тяжести статического спектра ( $M_1$ ) и сдвига наблюдаемой компоненты с ХС 105 м.д. (см. таблицу), существование такого сигнала необходимо, чтобы соблюдалось соотношение  $M_1 = \sum_i I_i \delta_i$  ( $I_i$  — интен-

сивности компонент,  $\delta_i$  — их ХС), при этом интенсивность сигнала с ХС 153 м.д. должна составлять 1/5—1/7 от общей интенсивности спектра. Учитывая структурные данные, можно утверждать, что более интенсивный сигнал в рассматриваемых спектрах ЯМР соединений  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  соответствует концевым атомам фтора, а менее интенсивный — мостиковым, соединяющим атомы сурьмы в димере.

Спектр MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединения  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$  в области температур 305—320 К содержит дополнительный узкий сигнал с ХС 118 м.д., интенсивность которого растет с температурой. По температурному поведению и сдвигу этого сигнала можно заключить, что он является обменным и свидетельствует о развитии во фторидной подрешетке соединения ионной подвижности.

**4. Соединения переменного состава  $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$  ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ).** По данным РФА строение кристаллических фаз с  $x < 0,2$  и  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  практически одинаково, хотя в ИК спектрах наблюдаются незначительные изменения. С увеличением  $x$  до 0,6 рентгенограмма соединения V содержит рефлекссы, которые можно отнести к рефлексам, характерным и для  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$ , и для

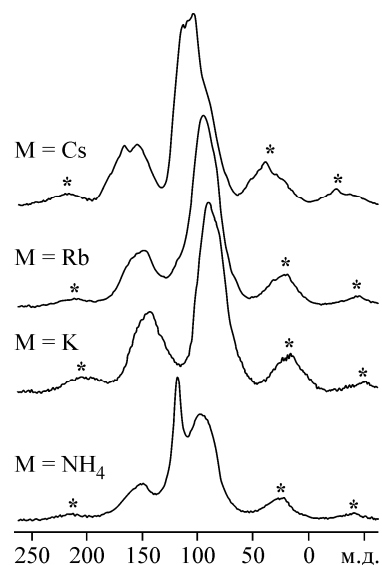


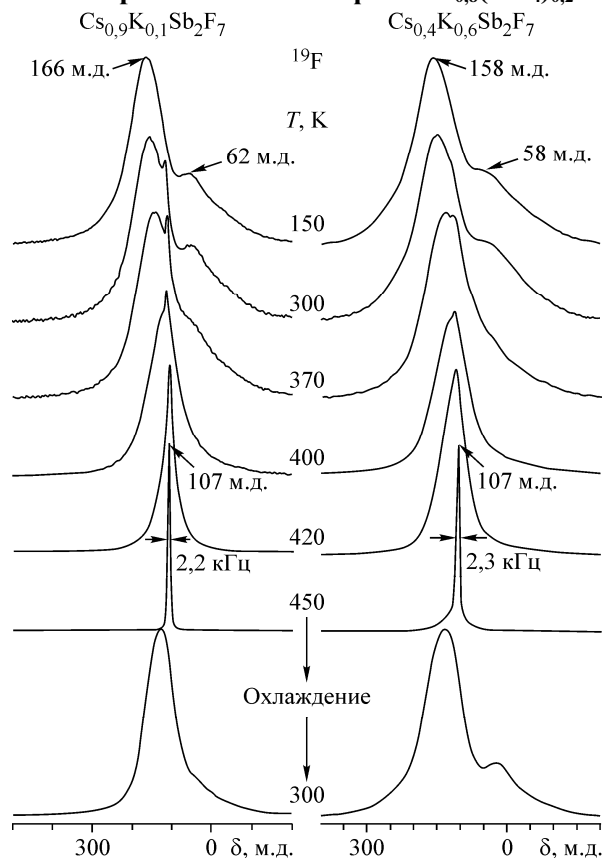
Рис. 3. Спектры MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  при комнатной температуре; \* отмечены сателлиты от вращения образца

Химические сдвиги сигналов и центр тяжести спектров МАС ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{MSb}_2\text{F}_7$  (м.д.)

Соединение	ЦТ	ХС (конц.)	ХС (мост.)
$\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$	96	95	—
$\text{CsSb}_2\text{F}_7$	112	105	153
$\text{KSb}_2\text{F}_7$	103.5	86	—
$\text{RbSb}_2\text{F}_7$	96	92	—

на рис. 4. Для образца **IV** трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  практически одинакова с трансформацией спектров ЯМР для  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$  (см. рис. 1 и 4). Но при этом более суженный спектр в области 420—440 К (~15 и 8,5 кГц для **I** и **IV** соответственно при  $T = 420$  К) может свидетельствовать о большей интенсивности динамических процессов во фторидной подрешетке кристаллической фазы **IV**. Несколько иная трансформация спектра ЯМР наблюдается для образца **V**, где нет явно выраженной узкой компоненты (см. рис. 4). При этом характер изменений формы спектров ЯМР этого образца в диапазоне температур 150—420 К ближе к таковому для соединения  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ . В частности, ширина спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  для образцов **V** и **II** равна ~17,2 и 20 кГц соответственно. В диапазоне температур 420—450 К происходит резкое сужение спектра ЯМР для образцов **IV** и **V** до 2,2—2,3 кГц ( $S_2 \leq 0,1$  и  $1,8 \text{ Гс}^2$  для соединений **IV** и **V** соответственно). При этом, если в образце  $\text{Cs}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Sb}_2\text{F}_7$  при 450 К практически вся фторидная подсистема участвует в диффузии, то в образце  $\text{Cs}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  задействовано в этом процессе только ~50 % фторидной подрешетки. В связи с этим можно ожидать, что более высокая ионная проводимость должна наблюдаться в образце с меньшим содержанием катионов калия. При охлаждении образцов **IV** и **V** (450 → 300 К) форма спектра ЯМР отличается от исходной (см. рис. 4), что указывает на изменения в структуре начальной фазы (температуры плавления образцов **IV** и **V** выше 480 и 455 К соответственно).

**5. Кристаллическая фаза  $\text{Cs}_{0,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ .** Изменения формы спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$



$\text{KSb}_2\text{F}_7$ , но их интенсивности отличаются от таковых в рентгенограммах модельных соединений. По данным ДСК наблюдаемые эндоэффекты обусловлены фазовыми переходами в соединениях **IV** и **V**. Максимум температуры эндоэффекта понижается с увеличением  $x$ :  $0 \rightarrow 0,1 \rightarrow 0,6$  в следующей последовательности:  $443,5 \rightarrow 439,5 \rightarrow 436$  К.

Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $\text{Cs}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Sb}_2\text{F}_7$  и  $\text{Cs}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  показана

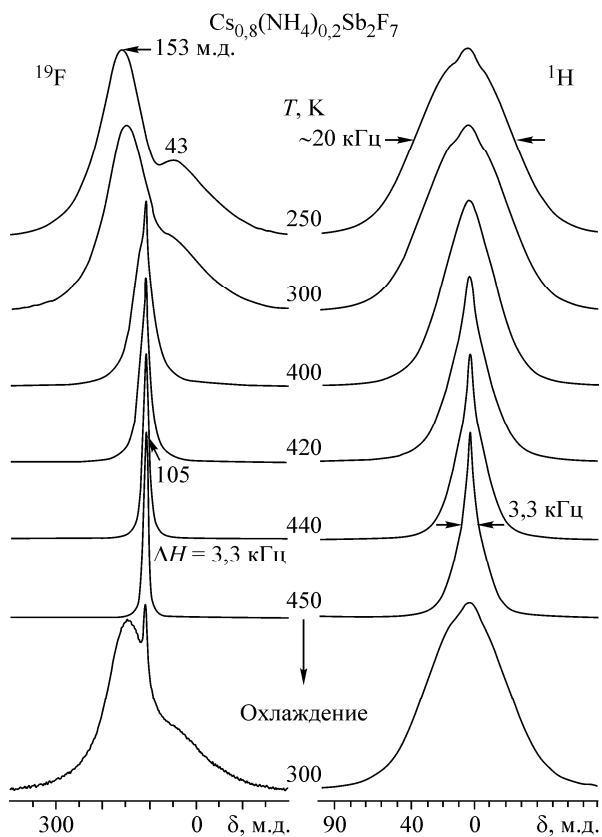
при вариациях температуры показаны на рис. 5. Повышение температуры от 200 К до 300 К не оказывает существенного воздействия на характер ионной подвижности в обеих подрешетках: отсутствуют ионные движения с частотами выше  $10^4$  Гц во фторидной подсистеме (жесткая решетка в терминах ЯМР,  $S_2(\text{F}) \approx 75 \pm 5 \text{ Гс}^2$ ), а движение в аммонийной подсистеме представлено зотропными реориентациями тетраэдрических ионов  $\text{NH}_4^+$ , которые являются доминирующим видом подвижности ионов аммония вплоть до 390 К. Форма спектра ЯМР  $^1\text{H}$  в области температур 200—390 К описывается суперпозицией гаусса и прямоугольника, а наблюдаемое сужение спектра в этой области температур (20,5 → 14 кГц) обусловлено частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий  $\text{H}-\text{F}$  вследствие появления локальной подвижности во фторидной подрешетке. Выше 390 К

Рис. 4. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений переменного состава  $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$  при разных температурах

Рис. 5. Форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  кристаллической фазы  $\text{Cs}_{0,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{Sb}_2\text{F}_7$  при разных температурах

начинается переход ионов аммония от изотропных реориентаций к диффузии, о чем свидетельствует появление в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  узкой компоненты ( $\approx 3,7$  кГц). Двухкомпонентный спектр сохраняется до 450 К, и ширина узкой лоренцевой компоненты и широкой линии по данным компьютерной симуляции составляет 1,5 и 7,2 кГц. В области температур 400–450 К доля высокоподвижных ионов аммония увеличивается от 3 до 25 %. Таким образом, при температуре 450 К движения в аммонийной подрешетке представлены изотропными реориентациями и диффузией ионов  $\text{NH}_4^+$ .

Судя по характеру изменения параметров спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , активация локальной подвижности во фторидной подрешетке начинается выше 300 К. Наблюдаемое сужение спектра, уменьшение величины  $S_2(\text{F})$  и изменение формы спектра, вероятнее всего, вызвано появлением реориентаций фторсодержащих полиэдров сурьмы. Выше 390 К в спектре регистрируется новая узкая компонента с ХС = 106 м.д. и шириной  $\leq 3$  кГц, которую можно связать с появлением диффузии во фторидной подрешетке. При 400 К доля высокоподвижных ионов фтора составляет примерно 8,5 % от общего числа ионов фторидной подрешетки. Повышение температуры до 420 К приводит к сужению спектра до 6 кГц и уменьшению второго момента до 3,5  $\text{Гс}^2$ . При 440 К спектр ЯМР состоит из одиночной практически симметричной лоренцевой линии с шириной 4 кГц и  $S_2(\text{F}) \leq 0,85 \text{ Гс}^2$ , которая при достижении температуры 450 К трансформируется в слабо разрешенную односкатную палатку, описываемую аксиально-симметричным тензором с параметрами  $\delta_{\perp} = 102,7$ ,  $\delta_{\parallel} = 113$  и  $\delta_{\text{iso}} = 106$  м.д. и вторым моментом менее 0,4  $\text{Гс}^2$ . Регистрируемые изменения в спектрах ЯМР, скорее всего, вызваны фазовым переходом в области 430–440 К. Наблюдаемые параметры спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  при 450 К свидетельствуют о том, что диффузия ионов фтора является основным видом ионных движений в соединении  $\text{Cs}_{0,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ . При охлаждении образца (450  $\rightarrow$  300 К) форма спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  (см. рис. 5) свидетельствует о том, что данное соединение представляет собой смесь исходной модификации и высокотемпературной метастабильной фазы.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  и ДСК исследованы ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{KSb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$  и кристаллических фазах переменного состава, образующихся в системах  $\text{CsF}-\text{KF}(\text{NH}_4\text{F})-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Анализ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  позволил установить, что в диапазоне температур 150–490 К происходит изменение вида ионных движений во фторидной подрешетке рассмотренных соединений: жесткая решетка  $\rightarrow$  локальные движения (реориентации фторсодержащих группировок сурьмы)  $\rightarrow$  трансляционная диффузия. Динамическое состояние фторидной подрешетки в соединениях  $\text{Cs}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$  определяется числом вводимых в цезиевую подсистему катионов калия. При  $x < 0,2$  в этих соединениях наблюдается более высокая подвижность ионов фтора при одинаковых условиях по сравнению с  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$ , а при  $x > 0,4$  происходит ухудшение динамики ионной подвижности. Переход к диффузии в соединениях  $\text{CsSb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Cs}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Sb}_2\text{F}_7$ ,  $\text{Cs}_{0,4}\text{K}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$  и  $\text{Cs}_{0,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{Sb}_2\text{F}_7$  осуще-

ствляется в результате фазовых переходов. Вероятность перехода ионов аммония от изотропных реориентаций к диффузии и их число зависит от состава образца. Образующиеся в результате ФП высокотемпературные фазы являются метастабильными и с течением времени переходят в исходную модификацию. Время перехода зависит от состава образца, температуры его нагрева и времени выдержки образца при данной температуре.

2. Установлено, что фазовые переходы в кристаллических фазах  $\text{Cs}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$  наблюдаются только при  $x$  меньше 0,65. Наблюдаемые фазовые переходы в гептафтородиантимонатах цезия—калия и цезия—аммония с образованием высокотемпературных модификаций являются ФП в суперионное состояние, в которых доминирующей формой ионных движений становится диффузия ионов фтора. Данное заключение подтверждается результатами предварительных измерений ионной проводимости: высокотемпературные фазы  $\text{Cs}_{(1-x)}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$  являются суперионными, их проводимость достигает значений  $\sim 10^{-3}$ — $10^{-4}$  См/см при температурах 463—483 К. Такие значения проводимости не исключают возможности использования изученных фтороантимонатов(III) для получения материалов с высокой ионной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00229).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В.* Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010.
2. *Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И.* // Электрохимия. – 2009. – **45**, № 6. – С. 668 – 678.
3. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Неорган. материалы. – 1997. – **33**, № 1. – С. 5 – 16.
4. *Сорокин Н.И.* // Неорган. материалы. – 2004. – **40**, № 9. – С. 1128 – 1136.
5. *Борзенкова М.П., Калинин Ф.В., Новоселова А.В., Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И.* // Журн. неорган. химии. – 1984. – **29**, № 3. – С. 703 – 705.
6. *Yamada K., Ohnuki Y., Ohki H., Okuda T.* // Chem. Lett. – 1999. – № 7. – P. 627 – 628.
7. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И., Земнухова Л.А.* // Координ. химия. – 2004. – **30**, № 7. – С. 540 – 545.
8. *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.
9. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др.* // Электрохимия. – 2005. – **41**, № 5. – С. 560 – 572.
10. *Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Сорокин Н.И., Земнухова Л.А., Кайдалова Т.А., Меркулов Е.Б.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 4. – С. 685 – 694.
11. *Davidovich R.L., Gordienko P.S., Grigas J., Kaidalova T.A., Urbonavicius V., Zemnukhova L.A.* // Phys. Stat. Sol. (a). – 1984. – **84**. – P. 387 – 392.
12. *Земнухова Л.А., Федорищева Г.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 1999. – № 1. – С. 103 – 108.
13. *Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А.* // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**, № 10. – С. 1608 – 1614.
14. *Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Сергиенко В.И.* // Электрохимия. – 2012. – **47**, № 1. – С. 113 – 119.
15. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И.* // Труды 11-го Междунар. совещ. "Фундаментальные проблемы ионика твердого тела". – Черноголовка, 2012. – С. 181.
16. *Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. и др.* // Электрохимия. 2013. – **48**. (в печати).
17. *Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А.* ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
18. *Лундин А.Г., Федин Э.И.* ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
19. *Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. и др.* // Изв. РАН. Сер. хим. – 2002. – № 11. – С. 1842 – 1848.
20. *Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Сорокин Н.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 5. – С. 917 – 920.
21. *Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Сорокин Н.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**, № 4. – С. 685 – 694.
22. *Tichit D., Ducourant B., Fourcade R., Mascherpa G.* // J. Fluor. Chem. – 1979. – **14**, № 1. – P. 45 – 53.