

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Полянцев Михаил Михайлович

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДОВ СУРЬМЫ И
ВИСМУТА

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.04 – физическая химия

Научный руководитель:
доктор химических наук
Кавун В. Я.

Владивосток 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Структура, ионная подвижность, фазовые переходы и транспортные свойства комплексных фтороантимонатов(III) с гомо- и гетероатомными внешнесферными катионами	12
1.1.1 Особенности строения комплексных фторидов состава $MSbF_4$, MSb_2F_7 , $M_3Sb_4F_{15}$ (M – катион щелочного металла и аммония).....	13
1.1.2 Особенности ионной подвижности, фазовые переходы и проводимость в комплексных фторидах состава $MSbF_4$, MSb_2F_7 , $M_3Sb_4F_{15}$ (M – катион щелочного металла и аммония).....	18
1.1.3 Ионные движения и проводимость во фторокомплексах сурьмы(III) с гетероатомной катионной подрешеткой.....	39
1.2 Структура, ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность во фторовисмутатах(III) и твердых растворах на основе BiF_3	43
1.3 Основные положения ЯМР-спектроскопии	51
1.4 Спектроскопия ЯМР и внутренняя подвижность в твердом теле.....	55
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	59
2.1 Регистрация и обработка спектров ЯМР	59
2.2 Методика измерения электрофизических свойств	60
2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	62
2.4 Методика измерения термических свойств.....	62
2.5 Синтез фтороантимонатов(III) с гомогенной и смешанной катионными подрешетками.....	63
2.6 Синтез твердых растворов на основе трифторида висмута.....	64
ГЛАВА 3 Ионная подвижность и ионный транспорт в комплексных фторидах сурьмы(III) с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой.....	65
3.1 Структура, спектры ЯМР и ионная подвижность в комплексных фтороантимонатах(III) лития $LiSbF_4$ и $LiSb_2F_7$	65

3.2 Ионная подвижность, фазовые переходы и строение в тетрафтороантимонатах(III) $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$	69
3.2.1 Ионная проводимость в соединениях $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$..	78
3.3 Ионная подвижность в соединении $(NH_4)_{0.4}Rb_{0.6}SbF_4$	80
3.4 Ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях переменного состава $Cs_{1-x}M_xSb_2F_7$ ($M = K, NH_4$).....	82
3.4.1 Соединения переменного состава $Cs_{1-x}K_xSb_2F_7$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$)	85
3.4.2 Ионная подвижность в соединениях $Cs_{0.8}(NH_4)_{0.2}Sb_2F_7$ и $Cs_{0.4}(NH_4)_{0.6}Sb_2F_7$	86
3.5 Ионная подвижность в $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$	89
3.6 Ионная подвижность в $Cs_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$	90
3.7 Строение и свойства пентадекафторотетраантимоната $CsRb_2Sb_4F_{15}$	92
3.8 Заключение к главе 3	96
ГЛАВА 4 Ионная подвижность и ионный транспорт в твердых растворах во фторидных системах $MF-MeF_2-BiF_3$ ($M = K, Rb$; $Me = Cd, Ba, Pb$) и $BiF_3-KF-ZrF_4$	98
4.1 Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах флюоритовой структуры в системах $KF-MeF_2-BiF_3$ ($Me = Ba, Cd$) по данным ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии.....	99
4.2 Спектры ЯМР ^{19}F , ионная подвижность, фазовые переходы и проводимость твердых растворов в системе $BiF_3-KF-ZrF_4$	103
4.3 Ионная подвижность и электрофизические свойства твердых растворов в системах $MF-PbF_2-BiF_3$ ($M = K, Rb$)	110
4.3.1 Ионная подвижность в твердых растворах $K_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$ ($x = 0.05, 0.09$)	110
4.3.2 Ионная подвижность в твердых растворах $Rb_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$ ($x = 0.05, 0.09$)	116
4.3.3 Ионная проводимость в твердых растворах $M_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$ ($M = K, Rb$; $x = 0.05, 0.09$).....	118
4.4 Заключение к главе 4	120

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последние годы в связи с открытием новых твердотельных материалов с высокой ионной подвижностью и проводимостью усилился интерес к поиску неорганических веществ, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы [1-4]. Учитывая высокую электропроводность, такие материалы имеют хорошую перспективу практической реализации при разработке твердых электролитов, твердотельных электрохимических устройств и др. [5].

Диффузионная подвижность в кристаллических и аморфных соединениях является одним из проявлений теплового движения атомов, молекул и молекулярных ионов в конденсированных средах. Актуальность исследований диффузионной подвижности обусловлена универсальностью данного явления, а также тем фактом, что эффекты диффузионной подвижности могут в значительной степени влиять на функциональные свойства материалов. Фундаментальный интерес к процессам диффузии в ионных кристаллах связан с возможностью получения суперионных проводников (твердых электролитов). Переход от жидких и полимерных систем к твердым электролитам позволяет кардинально повысить прочность материала, расширить диапазон рабочих температур и обеспечить униполярный характер проводимости. Твердотельные электрохимические системы совместимы с базовыми элементами микропроцессорной техники и могут быть встроены в гетероструктуры, что существенно расширяет области практического использования электролитов в индустрии наносистем и наноматериалов. Процесс поиска и получения новых материалов с высокой ионной проводимостью, оптимизации их транспортных характеристик требует всестороннего анализа факторов, обуславливающих проявление этих свойств в твердом теле.

Наибольший интерес представляют ионные фторидные соединения, характеризующиеся высокой диффузионной подвижностью и как следствие – высокой анионной проводимостью. Ионные проводники с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для различных электрохими-

ческих устройств. Ионные фториды образуют большой класс соединений с аномально высокой анионной проводимостью и являются удобными модельными объектами для изучения механизмов диффузионной подвижности и ионного транспорта [6].

Ионы фтора, являясь наиболее легкими из анионов (кроме гидрид-иона), обладают достаточно высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, что создает благоприятные условия для использования фторидов в батареях с высокой удельной мощностью. Известно, что наиболее высокими значениями ионной проводимости обладают фториды тяжелых металлов, такие как LaF_3 , CeF_3 , PbF_2 , SnF_2 , BiF_3 . Это объясняется высокой поляризуемостью больше-размерных катионов (низкой энергией ионизации), что приводит к снижению энергии активации ионного переноса.

Твердые электролиты на основе BiF_3 , такие как MBiF_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$, обладают ионной проводимостью порядка 10^{-2} См/см при 500 К [7-9]. В литературе имеются данные о проводимости во флюоритовых твердых растворах в системах KF-BiF_3 , NaF-BiF_3 и RbF-BiF_3 [10-13]. Электропроводность твердых растворов в таких системах достигает значений порядка 10^{-5} – 10^{-3} См/см при 373 К. Таким образом, в бинарных системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$, MF-BiF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) образуются флюоритовые твердые растворы с высокой ионной проводимостью. Однако в литературе практически нет данных (кроме работ [7, 14, 15]) по ионной подвижности и транспортным свойствам в твердых растворах, содержащих катионы Bi^{3+} в тройных системах $\text{MeF}_n\text{-BiF}_3\text{-MF}$ (M – катион щелочного металла и др., $n = 2, 3, 4$).

К числу соединений с высокой ионной проводимостью можно отнести и ряд фторидов сурьмы(III) с одновалентными внешнесферными катионами [6, 16]. Вследствие высокой степени ковалентности связей Sb-F в координационных полиэдрах SbF_n фтороантимонаты(III) могут образовывать каркасные структуры с широкими каналами, доступными для ионного переноса. В частности, соединение KSbF_4 по разным данным [16-19] в области температур 450–480 К переходит в суперионную β -фазу с проводимостью порядка 10^{-2} См/см, причем высокотемпе-

ратурная фаза остается стабильной и после охлаждения. Несомненный интерес вызывают исследования ионной подвижности (проводимости) в относительно новом классе комплексных фтороантимонатов(III) с гетероатомными катионами, в которых по предварительным данным ЯМР и импедансной спектроскопии наблюдается высокая ионная подвижность и проводимость [20].

Таким образом, перспективным направлением в исследовании фторидных систем является поиск новых составов комплексных фторидных соединений (твердых растворов) сурьмы(III) и висмута(III) с высокой проводимостью. Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что в Институте химии ДВО РАН, в лаборатории химии редких металлов и в лаборатории оптических материалов, проводятся систематические работы по синтезу фторосодержащих соединений сурьмы(III) и висмута(III). Несомненный интерес вызывают исследования влияния добавок различных фторидов на характер ионной подвижности и электрофизические свойства в новых соединениях (твердых растворах), содержащих трифториды сурьмы и висмута. Фундаментальные исследования и разработки в области твердотельных электрохимических систем полностью соответствуют современным тенденциям развития науки и техники и определяют актуальность настоящей работы. Научная новизна настоящей работы состоит в дальнейшем развитии научного направления физической химии, связанного с вопросами экспериментального исследования локальной (диффузионной) подвижности и электрофизических свойств объектов разной природы, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы.

Цель работы:

– установление взаимосвязи между характером ионных движений, фазовыми переходами и ионной проводимостью в новых комплексных соединениях трехвалентной сурьмы с гетероатомной катионной подрешеткой и твердых растворах, полученных в системах на основе трифторида висмута, и поиск среди них соединений, перспективных для получения новых функциональных материалов;

Для выполнения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- определить виды ионной подвижности в комплексных фтороантимонатах(III) с гомо-, гетероатомной катионной подрешеткой и висмут-фторсодержащих твердых растворах на основе анализа данных ЯМР с целью выявления среди них потенциальных объектов с высокой ионной проводимостью;
- установить факторы, определяющие характер и активационные параметры ионных движений веществ в указанных выше системах;
- измерить электропроводность отобранных образцов для выяснения их принадлежности к классу суперионных проводников и возможности их практического использования в электрохимических устройствах.

Научная новизна работы:

- открыт новый класс суперионных проводников - фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой;
- впервые изучены характер ионной подвижности и ионный транспорт в новых комплексных соединениях сурьмы(III) $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$ ($M = Rb, NH_4$), $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ и установлено, что в результате фазовых переходов образуются суперионные фазы с проводимостью выше $10^{-4} - 10^{-2}$ См/см;
- впервые установлено, что новые твердые растворы в системах $KF-MeF_2-BiF_3$ ($Me = Ba, Cd$) и $MF-PbF_2-BiF$ ($M = K, Rb$) обладают удельной проводимостью $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ См/см при 450 К, что свидетельствует об их принадлежности к классу суперионных проводников;
- впервые изучена ионная подвижность в литиевой и фторидной подрешетках новых координационных соединений сурьмы(III) $LiSbF_4$ и $LiSb_2F_7$, а также проведен сравнительный анализ влияния катиона M^+ на характер ионных движений в рядах однотипных комплексов $MSbF_4$ и MSb_2F_7 ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$).

Практическая значимость работы:

- изученные в работе соединения и твердые растворы с высокой проводимостью могут быть использованы в качестве основы для получения твердых электролитов, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах;

– выявленные закономерности, определяющие характер ионных движений и величину ионной проводимости в рассмотренных веществах, могут применяться для поиска суперионных проводников в других системах и соединениях;

– полученные данные ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании разнообразных кристаллических и аморфных фторсодержащих фаз;

На защиту выносятся:

– результаты анализа спектров ЯМР новых комплексных фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой и твердых растворов в системах на основе трифторида висмута для выявления у них высокой ионной подвижности и возможного применения их в качестве основы для получения функциональных материалов;

– установленные зависимости характера ионной подвижности и транспортных свойств в исследуемых комплексных фтороантимонатах(III) от состава катионной подрешетки;

– обоснование роли фазовых переходов в исследуемых комплексных фтороантимонатах(III) при переходе в суперионное состояние с образованием β -модификаций с диффузионной подвижностью ионов фтора (аммония) и высокой ионной проводимостью;

– закономерности влияния состава твердых растворов в системах $\text{KF-MeF}_2\text{-BiF}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Cd}$), $\text{KF-PbF}_2\text{-BiF}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{KF-ZrF}_4\text{-BiF}_3$ на формирование характера ионных движений во фторидной подрешетке и ионную проводимость.

Достоверность полученных результатов обеспечена сопоставлением экспериментальных данных, полученных при помощи взаимодополняющих основных физико-химических методов исследования: ЯМР и импедансной спектроскопии с учетом информации, полученной при использовании РФА, РСА и ДСК. Температурные границы существования фаз контролировались методами ДСК и ЯМР. При обработке полученных данных использовались методы математической статистики, и учитывалась повторяемость результатов исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: 17th European Symposium on Fluorine Chemistry, Paris, France, 2013; The International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology, ISIF – 2014, Tomsk, Russia; 11-ой Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения», Санкт-Петербург, Россия, 2014; XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Казань, Россия, 2014; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, Россия, 2016.

По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в числе которых 5 статей в центральных рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, 6 статей в зарубежных журналах, 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения» № 01.2014.59476. Работа поддержана грантами РФФИ: «Экспериментальное и теоретическое исследование природы и особенностей механизма ионной и суперионной проводимости в кристаллических фторидах элементов III–VI групп» № 14–03–00041, «Кристаллические и аморфные фториды в системах с неполновалентными p-катионами как основа функциональных материалов с высокой ионной проводимостью» № 11–03–00229.

Личный вклад автора состоял в планировании и проведении экспериментов ЯМР ^1H , ^7Li , ^{19}F , расчетов и систематизации данных ЯМР в виде таблиц и графического материала. Автором были проанализированы литературные данные по теме диссертации, обработаны и обобщены полученные результаты, подготовлены статьи, материалы конференций.

Структура и объём диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 144 страницах, включает 62 рисунка, 11 таблиц и имеет список цитируемой литературы из 169 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Строение, ионная подвижность, фазовые переходы и транспортные свойства комплексных фтороантимонатов(III) с гомо- и гетероатомными внешнесферными катионами

Ряд комплексных соединений сурьмы(III) относится к числу фторидов с высокой ионной проводимостью [6, 16, 18, 21-24]. Известны следующие фториды сурьмы с одновалентными катионами: MSb_4F_{13} , MSb_3F_{10} , MSb_2F_7 , $M_2Sb_3F_{11}$, $M_3Sb_4F_{15}$, $MSbF_4$ и M_2SbF_5 ($M = Na, K, Rb, Cs$ и NH_4). Установлено, что среди представителей этого семейства немало соединений с необычными электрофизическими [21, 22] и оптическими [25-27] свойствами, что, несомненно, стимулирует их всестороннее исследование различными физико-химическими методами – при помощи рентгеноструктурного анализа, ДСК, ЯМР, ИК- импедансной спектроскопии [21, 22, 25, 28-33]. Продуктивным является применение метода ядерного квадрупольного резонанса [34]. Новая информация может быть получена при помощи комбинации современных экспериментальных и расчетных методов. Так, для большого числа соединений сурьмы установлено хорошее соответствие между экспериментально полученными значениями изомерного сдвига ядерного гамма-резонанса ^{121}Sb и расчетными величинами электронной плотности на ядре [35]. Для многих комплексных фтороантимонатов(III) характерно наличие фазовых переходов (ФП) в модификации, характеризующиеся суперионными свойствами. В образующихся модификациях доминирующим видом ионных движений является диффузия ионов фтора (аммония), что и обуславливает высокую ионную проводимость [16, 21-23, 30, 36]. 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.

Активные исследования фтористых соединений сурьмы ведутся в настоящее время несколькими группами исследователей. С практической стороны со-

единения привлекают к себе внимание как кристаллы для НЛО (нелинейной оптики), оптоэлектроники и как фтор-ионные проводники [6, 16, 30, 31], с кристаллографической точки зрения фтороантимонаты(III) интересны богатством реализуемых структур.

1.1.1 Особенности строения комплексных фторидов состава $MSbF_4$, MSb_2F_7 , $M_3Sb_4F_{15}$ (M – катион щелочного металла и аммония)

Даже в пределах одного и того же ряда соединений координационное число центрального атома сурьмы может изменяться [37, 38]. Геометрия координационного полиэдра во многих случаях может быть объяснена на основе теории отталкивания валентных пар электронной оболочки (теория Гиллеспи) [37] с учетом наличия неподеленной электронной пары [39]. При учете всех связей Sb–F в пределах суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (3.55 Å) может заметно измениться форма полиэдра, что необходимо учитывать при интерпретации данных. С увеличением КЧ атома Sb от 3 до 5 средние расстояния сурьма – фтор в полиэдрах увеличиваются незначительно: от 1.93 Å для КЧ = 3 до 2.04 Å при КЧ = 5. Характерно, что изменение стехиометрического соотношения F : Sb оказывает влияние не только на форму полиэдра сурьмы, но и способ их объединения в структуре [37]. Особенности строения некоторых фторидов сурьмы состава $MSbF_4$, MSb_2F_7 , $M_3Sb_4F_{15}$ (M – щелочной катион, ионы аммония) рассмотрены в монографии [6] и в обзоре [37].

Соединения состава $MSbF_4$ (M = Na, K, Rb, Cs, NH_4) имеют различное строение [6, 37]. Согласно данным РСА [40], ЯКР [28], ИК и Раман спектроскопии [34, 40] в структуре $NaSbF_4$ имеется только одна позиция атома сурьмы, в ближайшее окружение которой входят четыре атома фтора на расстояниях 1,94–2,08 Å, и с учетом неподеленной электронной пары полиэдром Sb^{3+} можно считать тригональную бипирамиду $SbEF_4$. По мнению авторов [40] учет двух более удаленных атомов фтора (Sb–F 2,66 и 2,86 Å) позволяет координационным полиэдром атома сурьмы считать (без учета неподеленной пары (E)) сильно искажен-

ный октаэдр. Октаэдры связаны между собой несимметричными фторными мостиками в цепи, которые посредством других несимметричных мостиков образуют двойные слои. Связь между слоями осуществляется за счет атомов натрия, каждый из которых находится в окружении шести атомов фтора.

В структуре KSbF_4 четыре группы SbF_3 связаны между собой в тетрамеры $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ посредством приблизительно симметричных фторных мостиков F(3) [41] – рисунок 1.1.1. В свою очередь анионы $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ длинными мостиковыми связями F(4) и F(5) объединены между собой в колонки. Атомы сурьмы в тетра-

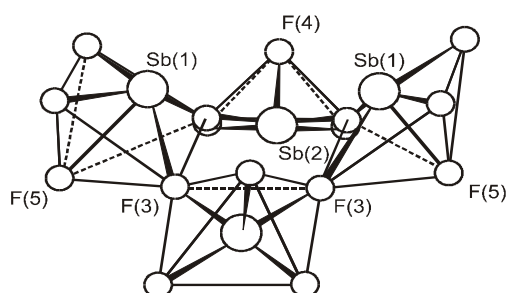


Рисунок 1.1.1 – Проекция структуры KSbF_4 на плоскость ab [41]

мере занимают две независимые структурные позиции. Координационными полиэдрами атомов сурьмы являются квадратные пирамиды, основания которых, сочленяясь между собой, образуют внутренний (пустой) квадрат, состоящий из атомов F(3). Характерной особенностью структуры является наличие двух кристалло-

графически независимых атомов калия. Один из них находится практически в кубическом окружении, тогда как в окружении второго находится десять атомов фтора.

Кристаллическая структура CsSbF_4 [42] построена из октаэдров Sb(1)EF_5 и Sb(2)EF_5 , которые общими вершинами F(3) объединяются между собой в бесконечные зигзагообразные цепочки вдоль оси c (рисунок 1.1.2). Мостиковые атомы F(3) практически одинаково удалены от атомов Sb(1) и Sb(2). Фторантимонатные цепочки образуют сдвоенные цепи, в которых атомы Sb располагаются по вершинам тетраэдров, объединенных общими ребрами в цепочки, вытянутые вдоль направления сцепления. Фторантимонатные цепочки

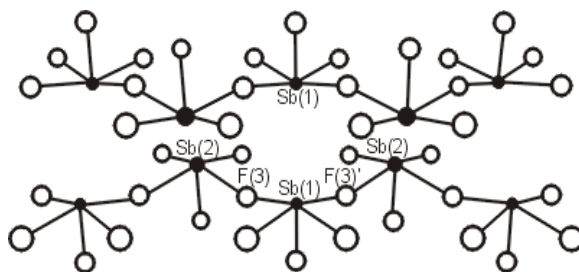


Рисунок 1.1.2 – Расположение цепочек из октаэдров SbEF_5 в структуре CsSbF_4 вдоль оси c [42]

$[\text{Sb}_2\text{F}_8]_n^{2n-}$ связаны в каркас «разными» внешнесферными катионами цезия. Поли-

эдром атома Cs(1) можно считать одиннадцативершинник, атомы фтора в котором принадлежат разным октаэдрам сурьмы. В окружении катиона Cs(2) находится двенадцать атомов F.

Координационными полиэдрами атомов сурьмы в соединении RbSbF₄ являются октаэдры SbF₅E, которые симметричными мостиковыми связями Sb–F–Sb объединены между собой в зигзагообразные анионные цепочки [SbF₄E]_nⁿ⁻. Анионные цепочки в структуре образуют слои, параллельные плоскости (bc). Катионы рубидия располагаются между слоями [43].

В структуре NH₄SbF₄ [44] полиэдрами являются искаженные тригональные бипирамиды SbEF₄ (рисунок 1.1.3). Атомы сурьмы Sb(1) и Sb(2) в них занимают две кристаллографически независимых позиции. Вокруг каждого атома сурьмы

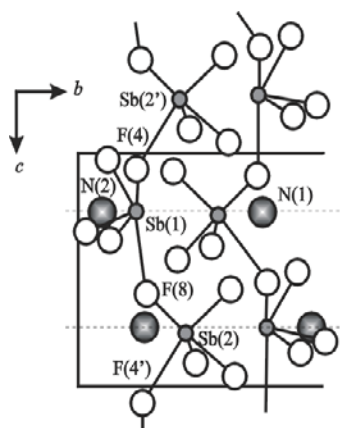


Рисунок 1.1.3 – Фрагмент проекции структуры NH₄SbF₄ вдоль оси с [44]

находится по четыре атома фтора на расстоянии Sb–F от 1,93 до 2,18 Å. Атомы фтора F(8) и F(4') (для ионов Sb(1) и Sb(2) соответственно, рисунок 1.1.3) на более длинных расстояниях 2,66 и 2,45 Å дополняют окружение атомов сурьмы до искаженного октаэдра SbEF₅. Эти атомы выступают в роли мостиков и объединяют вершинами полиэдры Sb(1) и Sb(2) поочередно между собой в зигзагообразные цепи, сближенные попарно и вытянутые вдоль оси с. Катионы NH₄⁺ расположены между удвоенными цепями, и в их окружении в пределах сферы радиусом 3,50 Å находятся девять и восемь атомов фтора для N(1)H₄⁺ и N(2)H₄⁺ соответственно.

В ряду соединений состава MSb₂F₇ (M = K, Rb, Cs, NH₄) изоструктурны только RbSb₂F₇ и NH₄Sb₂F₇ [45]. В структуре CsSb₂F₇ [46] мостиковый атом фтора F(1) на оси второго порядка объединяет между собой две молекулы SbF₃ в димер [Sb₂F₇]⁻ (рисунок 1.1.4). В свою очередь, из димеров образуются слои, связанные между собой катионами цезия. В ближайшее окружение атомов цезия входит пять атомов фтора на расстояниях 3,161–3,247 Å. Координационным полиэдром сурь-

мы в соединении CsSb_2F_7 выступает тригональная бипирамида SbEF_4 , в экваториальной плоскости которой находится свободная электронная пара.

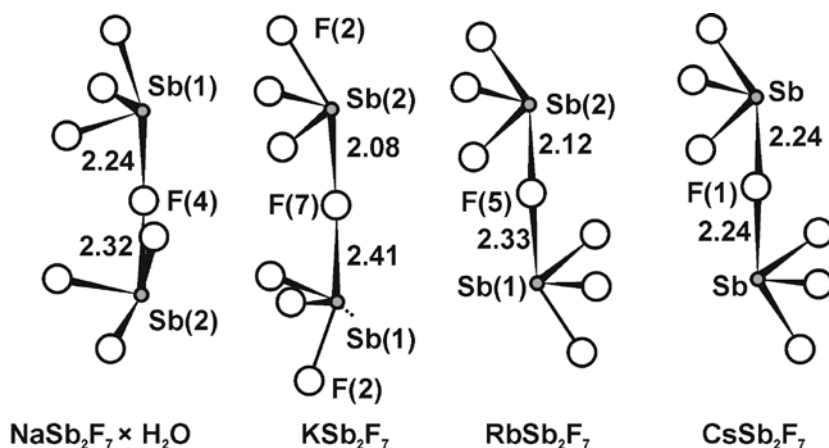


Рисунок 1.1.4 – Строение аниона $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$ в структурах MSb_2F_7 . Приведены величины межъядерных расстояний F – Sb (Å) [49-51]

По данным [47, 48] структура KSb_2F_7 моноклинная, пр. группа $\text{P2}_1/\text{c}$. Она состоит из бесконечных цепочек, образованных чередующимися молекулами Sb(1)F_3 и тригональными бипирамидами Sb(2)EF_4 , соединенными между собой фторными мостиками F(7) и F(2). С учетом мостиковых атомов фтора координационным полиэдром атома Sb(1) можно считать октаэдр Sb(1)EF_5 . Три атома фтора в нем находятся на расстояниях 1,93–1,96 Å от атома Sb(1), а два более удаленных – на расстояниях 2,41 и 2,57 Å. Для атомов калия координационные полиэдры представляют собой десятивершинники из атомов фтора.

Структура RbSb_2F_7 [49] является промежуточной между структурами KSb_2F_7 и CsSb_2F_7 (рисунок 1.1.4). Координационным полиэдром атома Sb(1) является одношапочный октаэдр типа SbEF_6 , тогда как для атома Sb(2) характерно окружение в виде тригональной бипирамиды. Мостиковый атом фтора F(5) связывает полиэдры сурьмы между собой в анионы $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, а эти анионы с помощью атомов фтора F(4) и F(7) соединяются в полимеры $[\text{Sb}_2\text{F}_7]_x^{x-}$. Последние посредством катионов рубидия объединяются в слои, расположенные параллельно плоскости bc.

Отметим, что мостик $\text{Sb(2)}-\text{F(5)}-\text{Sb(1)}$ в структуре гептафтородиантимоната(III) цезия симметричен (рисунок 1.1.4), тогда как для RbSb_2F_7 уже заметна его

ассимметрия, и она еще больше возрастает при переходе к соединению KSb_2F_7 , в котором вместо димеров Sb_2F_7 существуют цепи $-\text{SbF}_4-\text{SbF}_3-$. Таким образом, структуры всех известных гептафтородидантимонатов щелочных металлов и аммония (для соединения натрия известна только структура гидрата) содержат димерный комплексный анион Sb_2F_7^- (рисунок 1.1.4).

Кристаллы $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют моноклинную сингонию [50]. Структура построена из катионов Na^+ , молекул H_2O и асимметричных димерных комплексных анионов $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$. Анионы образованы из двух тригональных бипирамид $[\text{SbEF}_4]$, где E - неподеленная электронная пара атомов сурьмы(III), объединенных мостиковым атомом фтора. Посредством вторичных связей $\text{Sb} \cdots \text{F}$, связей $\text{Na}-\text{F}$ и водородных $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ комплексные анионы в структуре объединяются в каркас. Мостиковая связь $\text{Sb}-\text{F}-\text{Sb}$ асимметрична, и геометрические параметры полиэдров атомов $\text{Sb}(1)$ и $\text{Sb}(2)$ заметно отличаются друг от друга. Кристаллическая структура $\text{NaSb}_2\text{F}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подобна структуре RbSb_2F_7 [49], в которой также имеются два неэквивалентных полиэдра сурьмы SbEF_4 .

Авторами [52] был получен монокристалл NaSb_2F_7 , но структурные исследования были ограничены – определена симметрия (моноклинная, пространственная группа - $\text{P}21/\text{a}$) и параметры ячейки. Структура этого соединения до сих пор неизвестна.

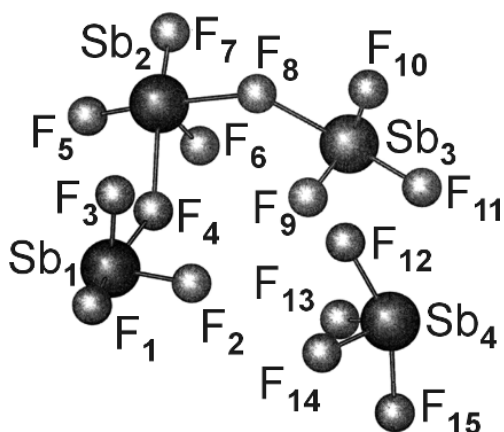


Рисунок 1.1.5 – Строение аниона $[\text{Sb}_4\text{F}_{15}]^{3-}$ [54]

Известны структуры двух соединений из группы $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$): с катионами цезия и аммония [53, 54]. Соединение $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. группа $\text{P}\bar{1}$. Структура содержит четыре независимых атомов сурьмы (рисунок 1.1.5), окружение которых в пределах суммы ван-дер-ваальсовских радиусов Sb и F (3,55 Å) асимметрично. Принимая во внимание наиболее прочные связи сурьма – фтор [37], полиэдрами атомов Sb_1 , Sb_3 и Sb_4 можно считать тригональные бипирамиды SbEF_4 , а

эдрами атомов Sb_1 , Sb_3 и Sb_4 можно считать тригональные бипирамиды SbEF_4 , а

атома Sb_2 – октаэдр SbEF_5 . Полиэдры атомов сурьмы (1), (2) и (3) через мостиковые вершины (атомы F_4 и F_8) образуют триядерный анион $[\text{Sb}_3\text{F}_{11}]^{2-}$. Таким образом, структура соединения содержит триядерные анионы и «изолированные» тригональные бипирамиды Sb(4)EF_4 (рисунок 1.1.5). Анионные комплексы образуют слои, параллельные плоскости (ab) с интервалом $\frac{1}{2}c$. Между слоями расположены неэквивалентные ионы NH_4^+ , которые четырьмя водородными связями $\text{N-H}\cdots\text{F}$ объединяют анионы в каркас.

Кристаллическая структура соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ (кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$ [53]) носит островной характер. Структура образована из тригональных бипирамид SbEF_4 , две из которых объединены в димер $[\text{Sb}_2\text{F}_7\text{E}_2]^-$, а две остаются изолированными. Анионные комплексы сурьмы(III) объединяются в каркас посредством атомов цезия. Полиэдрами трех независимых атомов Cs являются восьмивершинники.

1.1.2 Особенности ионной подвижности, фазовые переходы и проводимость в комплексных фторидах состава MSbF_4 , MSb_2F_7 , $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ (M – катион щелочного металла и аммония)

а) Соединения состава MSbF_4

Виды ионных движений в анионной подрешетке соединений NaSbF_4 , KSbF_4 , RbSbF_4 и CsSbF_4 определены в области температур 180–510 К [18]. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F этих соединений в диапазоне 300→500 К связана с изменением характера фтор-ионной подвижности при вариациях температуры [18, 19]. Согласно данным [18] движения фторсодержащих группировок сурьмы(III) в кристаллической решетке соединений с катионами натрия, рубидия и цезия с частотами $\omega_c > \gamma\delta B$ ($\sim 10^4$ Гц) отсутствуют в области температур 250 – 380 К (жесткая решетка в терминах ЯМР [55]). Заметные изменения второго момента резонансной линии ^{19}F комплексов KSbF_4 , связанные с появлением ионных движений во фторидной подрешетке ($E_a \sim 63$ кДж/моль), начинаются выше 275 К (рису-

нок 1.1.6). Область температур, в которой появляются движения ионных группировок в рассматриваемых соединениях, зависит от состава соединения, и поэтому динамику ионной подвижности следует рассматривать для каждого соединения в отдельности.

NaSbF₄. По данным ЯМР [18] ионные движения с частотами выше 10^4 Гц в этом соединении начинаются выше 400 К ($E_a \sim 63$ кДж/моль). Учитывая строение этого соединения, можно полагать, что характерным видом подвижности во фторидной подрешетке выше 410 К являются ре-

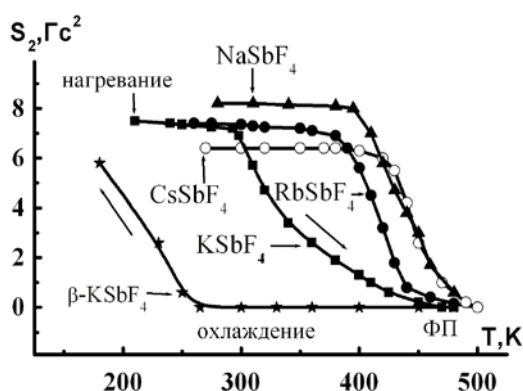


Рисунок 1.1.6 – Температурные зависимости S_2 спектров ЯМР ^{19}F соединений MSbF_4 [18]

риентации искаженных октаэдрических анионов вокруг мостиковых атомов фтора, связывающих полиэдры сурьмы в цепочки. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР в диапазоне температур 410–480 К (сужение одиночной линии), по мнению [18], связана с реориентациями группировок фтора вдоль различных направлений в двойных цепочках, образующих слои. При дальнейшем повышении температуры ($T_{\text{плав.}}(\text{NaSbF}_4) \leq 525$ К [56]) доминирующим видом движения во фторидной подрешетке NaSbF_4 , согласно данным ЯМР, становится диффузия ионов фтора (490 – 510 К). Подтверждением сказанному могут служить данные [16], свидетельствующие о достаточно высокой ионной проводимости в этом соединении выше 510 К ($\sigma \sim 2 \times 10^{-5}$ См/см). Отметим, что более ранние измерения ионной проводимости в этом соединении существенно отличаются от этой величины ($\sigma = 1,5 \times 10^{-4}$ См/см при 435 К [21]). Поскольку величина σ напрямую связана с характером ионных движений [3], то следует предположить, что высокая проводимость при 435 К в тетрафтороантимонате(III) натрия должна быть обусловлена наличием диффузии ионов фтора или натрия. Однако, судя по данным [18], диффузионное движение ионов F^- в этой области температур отсутствует и,

риентации искаженных октаэдрических анионов вокруг мостиковых атомов фтора, связывающих полиэдры сурьмы в цепочки. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР в диапазоне температур 410–480 К (сужение одиночной линии), по мнению [18], связана с реориентациями группировок фтора вдоль различных направлений в двойных цепочках, образующих слои. При дальнейшем повыше-

по-видимому, результаты [21], если они корректны, могут быть объяснены только диффузией ионов натрия.

KSbF₄. В работе [57] был проведен синтез монокристаллов KSbF₄, исследованы их механические свойства – микротвердость по Викерсу, предел текучести, зависимость коэффициента упругой деформации от приложенного усилия. Поскольку основной задачей исследования было изучение потенциально высоких нелинейно оптических свойств, были определены диэлектрическая константа и тангенс угла потерь на различных частотах и при различных температурах. Из величины тангенса угла потерь определена ионная электропроводность, составившая $4.5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100 °С.

По данным [19] в результате трансформации спектров ЯМР ¹⁹F этого соединения в диапазоне 300→420 К происходит сужение спектра, уменьшение его асимметрии и смещение резонансной линии в слабое поле. В области температур 420–460 К спектр ЯМР ¹⁹F представлен практически симметричной линией. Дальнейшее повышение температуры до 500 К

приводит к сужению спектра до ≈ 2 кГц и изменению формы линии, которая трансформируется в слабо разрешенную «односкатную палатку». Трансформация спектра в области температур 460–500 К связана со структурным превращением, в результате которого «разрушилась» исходная структура и образовалась новая с другой сингонией. По разным данным [6, 16, 18, 19, 23, 30] соединение KSbF₄ в области температур 455–483

К переходит в суперионную β-фазу с проводимостью порядка 10^{-2} См/см (рисунок 1.1.7). В работе [16] установлено, что β-фаза KSbF₄ принадлежит к кубической сингонии и имеет искаженную структуру типа флюорита, в которой атомы калия и сурьмы образуют разупорядоченную подрешетку. При этом атомы фтора занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции в структуре этой

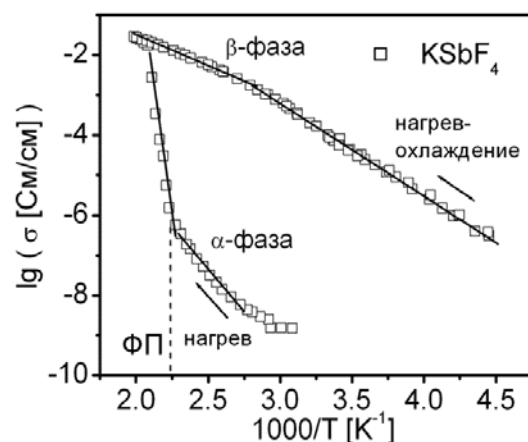


Рисунок 1.1.7 – Температурные зависимости удельной проводимости α- и β-фаз соединения KSbF₄ [16, 18]

фазы, что способствует развитию трансляционной диффузии ионов фтора. При охлаждении образца (500 → 300 К) наблюдается глубокий гистерезис, как формы спектра, так и величины второго момента (рисунок 1.1.6). В результате происходят незначительные изменения параметров спектра ЯМР ($S_2 \leq 0.09 \text{ Гс}^2$ и $\Delta H_{1/2} \leq 2.4 \text{ кГц}$) и, следовательно, диффузия во фторидной подрешетке сохраняется. Изменение вида ионной подвижности во фторидной подрешетке этого соединения происходит по схеме: жесткая решетка (ниже 300 К) → реориентации тетрамерных анионов $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ (~320–460 К) → трансляционная диффузия ионов фтора в β - KSbF_4 (465→500→270 К) → переход к реориентациям (~260 → 220 К) и далее к жесткой решетке β - KSbF_4 (ниже 200 К) [19]. Нагревание образца от 150 до 300 К приводит к обратной последовательности в смене формы ионной подвижности и, судя по значениям параметров спектра ЯМР ^{19}F ($S_2 \leq 0.1 \text{ Гс}^2$, $\Delta H_{1/2} \approx 2.5 \text{ кГц}$) и данным по электропроводности [6, 16, 18, 19, 23], доминирующей формой ионных движений в соединении β - KSbF_4 в области температур 300–500 К является диффузия ионов фтора. Необходимо отметить, что β -фаза является стабильной в течение нескольких (до 20) суток при комнатной температуре, но с дальнейшим течением времени начинается (в работах [6, 16, 18, 20, 23, 30, 56] об этом не сообщалось) обратный переход β - KSbF_4 в исходную модификацию (через месяц состав образца только на ~20% состоит из высокотемпературной модификации).

RbSbF₄. Согласно данным ЯМР [18, 23] движения с частотами более 10^4 Гц в этом соединении ниже 385 К отсутствуют. Учитывая строение соединения [43], авторы [18, 23] предположили, что наиболее приемлемой моделью этих ионных движений являются реориентации полиэдров сурьмы в зигзагообразных анионных цепочках $[\text{SbF}_4\text{E}]_n^{n-}$ вокруг мостиковых атомов фтора ($E_a \sim 59.5 \text{ кДж/моль}$). В области температур 400–410 К в спектре ЯМР ^{19}F появляется «узкая» линия, химический сдвиг (ХС) которой отличается на $\sim 16 \pm 2 \text{ м.д.}$ от δ основного сигнала (динамически неоднородная система). Различия между ХС обеих компонент исчезают выше 475 К, и уже при 480 К спектр представляет собой симметричный сиг-

нал с $\delta B \approx 0.55$ Гс. Дальнейшее увеличение температуры (до 500 К) приводит к сужению линии до ~ 0.4 Гс и уменьшению величины $S_2(F)$ практически до нуля.

В диапазоне 410–480 К форма спектра ЯМР соединения $RbSbF_4$ определяется различными реориентациями фторидных группировок в анионных цепях $[SbF_4E]_n^{n-}$ и диффузией ионов фтора. Присутствие нескольких видов ионной подвижности в решетке этого соединения, по-видимому, вызвано разной степенью ориентационной разупорядоченности анионной подрешетки, возникающей вследствие увеличения частоты реориентаций полиэдров сурьмы в зигзагообразных цепочках при изменении температуры [43]. Выше 475 К единственным видом движения в кристаллической решетке соединения становится диффузия ионов фтора.

CsSbF₄. По данным ЯМР [6], ионная подвижность в этом соединении появляется выше 420 К ($E_a \sim 65$ кДж/моль). Учитывая строение тетрафтороантимоната(III) цезия [42], авторы [18] предположили, что наблюдаемая форма спектров ЯМР в диапазоне температур 435–470 К обусловлена реориентациями октаэдрических группировок, составляющих бесконечные цепочки (ориентационная разупорядоченность зигзагообразных цепочек). Выше 475 К спектр представлен уже одной, практически симметричной линией с параметрами: $\delta B \approx 0.8$ Гс и $S_2 \approx 0.75$ Гс². По-видимому, в этой области температур эти значения отвечают двум видам движения во фторидной подсистеме: изотропным реориентациям полиэдров сурьмы и диффузии ионов фтора. При максимальной температуре в эксперименте (510 К) параметры δB и $S_2(F)$ уменьшаются до 0.5 Гс и 0.12 Гс², что свидетельствует о доминирующей роли диффузионных процессов в соединении $CsSbF_4$.

NH₄SbF₄. Согласно данным ЯМР ¹H [19, 23, 24, 58] в диапазоне температур 300–410 К изотропные реориентации ионов аммония являются доминирующим видом ионной подвижности в этом соединении. Выше 410 К (в области ФП [24]) трансформация спектра (рисунок 1.1.8) связана с регистрацией «узкой» компоненты с $\Delta H_{1/2} \approx 3$ кГц, свидетельствующей о появлении диффузии части ионов

NH_4^+ . В области температур 435 – 460 К доля высокоподвижных ионов аммония увеличивается с $\approx 7\%$ до 20 % от их общего числа.

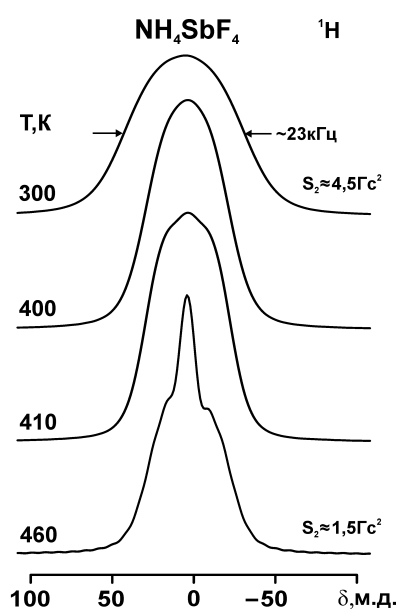


Рисунок 1.1.8 – Спектры ЯМР ^1H соединения NH_4SbF_4 при разных температурах [19]

Асимметричная форма спектров ЯМР ^{19}F NH_4SbF_4 ниже 300 К обусловлена структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией хим. сдвига. В диапазоне 150–410 К наблюдается сужение спектра от ~ 55.5 до 4.5 кГц. В области температур 400–415 К в результате ФП образуется высокотемпературная модификация, в которой доминирующим видом ионной подвижности является диффузия ионов фтора и частично – ионов аммония [24]. В диапазоне 420–460 К наблюдается трансформация практически симметричной линии ЯМР ^{19}F в слабо разрешенную «односкатную палатку» с примесью лоренцевой составляющей. Значения ширины спектра ЯМР ^{19}F и его второго момента (2.75 кГц и менее 0.15 Гс^2) свидетельствуют о диффузии ионов фтора в высокотемпературной фазе NH_4SbF_4 , тогда как по данным ЯМР ^1H в катионной подрешетке только $\approx 20\%$ ионов аммония участвуют в этом процессе. При этом постоянство величины хим. сдвига линии ЯМР ^{19}F (101 м.д.) в процессе изменения температуры 400 \rightarrow 460 К может свидетельствовать о вакансионном механизме движений ионов фтора по позициям в решетке [6]. При охлаждении (460 \rightarrow 300 К) наблюдается отчетливо выраженный гистерезис формы линии (и величины $S_2(\text{F})$), которая преобразуется в двухкомпонентную линию, что указывает на возможность переохлаждения части высокотемпературной модификации NH_4SbF_4 .

Чистые и допированные ионами Mg^{2+} и Sr^{2+} образцы соединения NH_4SbF_4 исследовались в работе [27]. Концентрация двухвалентного металла составила, соответственно, 0.62 и 1.19 %. Данные РСА показали, что все кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии, а допирование не приводит к существенной перестройке структуры. По данным электрофизических измерений величина элек-

тропроводности на постоянном токе составила $\approx 5 \cdot 10^{-8}$ См/см при 100 °С для чистого соединения и на порядок выше для допированных образцов.

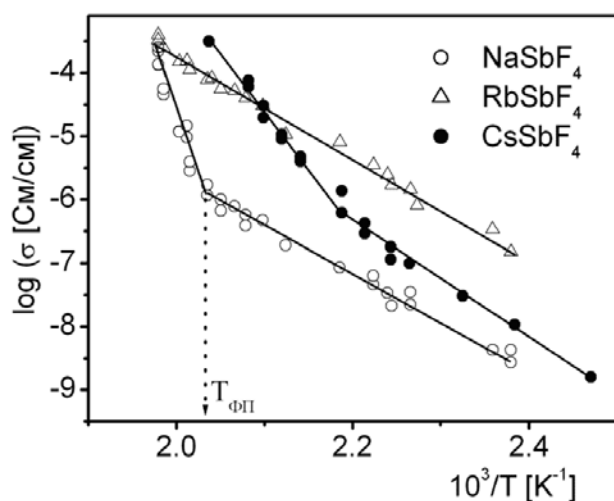


Рисунок 1.1.9 – Температурные зависимости ионной проводимости соединений MSbF₄ [6]

выражается как: $N = \text{const} \cdot \exp(-E_o/kT)$, где E_o – энергия активации процесса образования дефекта), то нелинейность температурной зависимости $\lg(\sigma)$ выше 490 К для NaSbF₄ (рисунок 1.1.9) может указывать на наличие ФП, сопровождающегося, согласно данным ЯМР, заметным увеличением числа высокоподвижных ионов фтора. Поведение величины σ при нагревании и охлаждении образца KSbF₄ (рисунок 1.1.7) подтверждает выводы о наличии ФП в этом соединении. Линейный характер температурной зависимости $\lg(\sigma)$ в RbSbF₄ в диапазоне температур 420–500 К обусловлен постепенным нарастанием скорости диффузии во фторидной подсистеме. Изменение наклона линейной зависимости $\log(\sigma)$ для соединения CsSbF₄ на отрезке ~ 450 –500 К (рисунок 1.1.9) согласуется с данными ЯМР, в которых находит свое отражение в виде увеличения числа подвижных ионов фтора по мере повышения температуры.

Представленные в таблице 1.1 результаты электрофизических измерений свидетельствуют о том, что суперионная проводимость для соединений данного ряда (кроме KSbF₄) наблюдается при температурах ≥ 480 К (для NH₄SbF₄ при 435 К). Отметим, что в недавно вышедшей работе [57] (подтверждающей структур-

Ионная проводимость в соединениях NaSbF₄, KSbF₄, RbSbF₄ и CsSbF₄ была измерена в диапазоне 300 – 510 К (рисунки 1.1.7 и 1.1.9; таблица 1.1) [18]. Результаты электрофизических измерений, в общем, коррелируют с данными ЯМР ¹⁹F. Поскольку удельная проводимость σ определяется концентрацией носителей N , их зарядом q и подвижностью u [3]: $\sigma = C(Nqu)$, (C – некоторая константа, а N в общем виде

ные данные [41]) показано, что высокая ионная проводимость (2.12×10^{-2} См/см при 413 К) в соединении KSbF_4 , относящегося к орторомбической сингонии (пространственная группа $Pm\bar{m}n$), осуществляется за счет диффузии ионов фтора.

Таблица 1.1 – Характеристики ионной проводимости в тетрафтороантимонатах щелочных металлов и аммония в области температур 400 – 505 К [6, 18, 24]

Соединение, Режим	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T, К
NaSbF₄ (Нагрев – охлаждение) (Данные [21]) (Данные [16])	400–490	1.65 ± 0.01	13.8 ± 0.2	1.7×10^{-6}	490
	490–505	6.78 ± 0.01	66.4 ± 0.2	1.3×10^{-4}	505
				1.5×10^{-4}	435
				$\sim 4.5 \times 10^{-6}$	500
KSbF₄ (Нагрев) (Данные [21]) (Данные [16]) (Данные [57])	360–440	0.98 ± 0.02	7.5 ± 0.2	1.0×10^{-8}	360
	$\sim 440 = \Phi\Pi$			5.6×10^{-7}	440
				2.4×10^{-2}	453
				$\sim 1.0 \times 10^{-2}$	500
			1.1×10^{-2}	413	
β-KSbF₄ (Нагрев – охлаждение) (Данные [16])	440–480	4.75 ± 0.02	50.5 ± 0.3	1.7×10^{-2}	480
	480–505	0.48 ± 0.02	5.9 ± 0.2	2.9×10^{-2}	505
	505–360	0.34 ± 0.02	4.5 ± 0.2	1.7×10^{-3}	360
	500–300			$\sim 1.0 \times 10^{-4}$	300
RbSbF₄ (Нагрев – охлаждение) (Данные [21]) (Данные [16])	400–504	1.65 ± 0.01	15.6 ± 0.2	1.5×10^{-7}	420
				2.5×10^{-4}	504
				4.0×10^{-5}	435
				2.5×10^{-5}	510
CsSbF₄ – поликристаллы (Нагрев – охлаждение) (Данные [21]) (Данные [16])	400–450	1.83 ± 0.01	16.4 ± 0.2	1.1×10^{-7}	450
	450–490	3.77 ± 0.01	38.0 ± 0.2	3.2×10^{-4}	490
				3.1×10^{-6}	435
				$\sim 10^{-3}$	500
NH₄SbF₄ (Нагрев – охлаждение)	300–407	0.50 ± 0.02	3.9 ± 0.2	5.8×10^{-7}	300
	407–435	2.66 ± 0.02	36.1 ± 0.2	1.5×10^{-5}	407
	435–407	2.46 ± 0.02	33.1 ± 0.2	1.9×10^{-3}	435

Значение электропроводности при охлаждении соединения NH_4SbF_4 (нагретого до 435 К в первом цикле нагрев – охлаждение) в области температур 385–335 К несколько выше, чем при его нагревании, что согласуется с данными о возможности переохлаждения высокотемпературной модификации β - NH_4SbF_4 .

Величины энергии активации проводимости для NH_4SbF_4 составляют 0.50 эВ (низкотемпературная область – до точки излома на зависимости $\sigma(T)$ – см. рисунок 1.1.10) и 2.66 эВ (высокотемпературная область). Температура излома на

зависимости $\sigma(T) \sim 407$ К хорошо коррелирует с температурой ФП, в результате которого в кристаллической решетке развивается диффузия в анионной и аммонийной подрешетках.

Суммируя приведенные сведения, касающиеся комплексных тетрафтороантимонатов(III), можно отметить, что ионная подвижность в данной группе соединений сильно зависит от особенностей структуры того или иного тетрафтороантимоната(III). Для соединений с катионами натрия, рубидия и цезия до 380 К движения ионов фтора с частотами выше 10^4 Гц полностью отсутствуют, и лишь при

дальнейшем нагревании начинают проявляться реориентационные движения фторидных группировок сурьмы(III). Более того, только при нагреве данных соединений до температур, близких к температурам их плавления, в кристаллической решетке становятся доминирующими диффузионные процессы. Соответственно, ионная проводимость этих тетрафтороантимонатов(III) достигает высоких значений тоже только при высоких температурах.

Стоит отметить, что в NH_4SbF_4 в ионном транспорте, помимо ионов фтора, принимают участие и ионы аммония, что, по-видимому, вносит свой вклад в ионную проводимость. Также есть небезосновательные предположения, что в NaSbF_4 на ионную проводимость влияет диффузия ионов натрия.

Для NaSbF_4 , KSbF_4 и NH_4SbF_4 были обнаружены фазовые переходы, в результате которых образуются высокотемпературные модификации с высокой ионной проводимостью.

Наилучшими ионпроводящими свойствами обладает KSbF_4 . Соединение является типичным суперионным проводником с проводимостью $10^{-2} - 10^{-1}$ См/см выше 440 К. В результате фазового перехода в области температур 455–483 К соединение переходит в суперионную β -фазу с проводимостью порядка 10^{-2} См/см

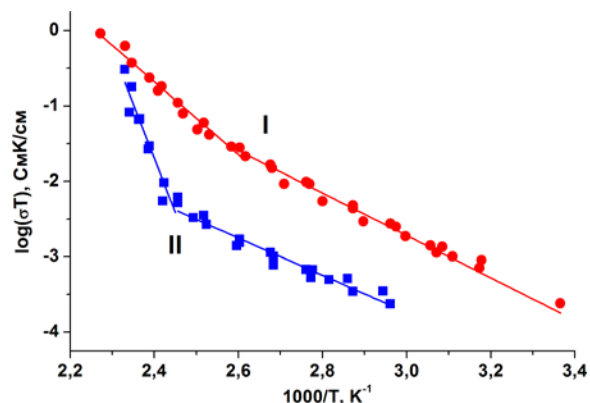


Рисунок 1.1.10 – Температурные зависимости проводимости для соединений $\beta\text{-NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ (I), NH_4SbF_4 (II) [24]

[6, 16, 30], причем эта фаза остается стабильной и после охлаждения. Проводимость β -фазы соединения KSbF_4 , метастабильной при комнатной температуре, на пять порядков превышает проводимость исходного соединения. Дифрактограмма высокотемпературной модификации соответствует структуре флюорита [16].

б) Соединения состава MSb_2F_7 .

Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность в соединениях MSb_2F_7 ($M = \text{K, Rb, Cs, NH}_4$) рассмотрены в работах [6, 23, 24, 48, 51, 52, 58–61]. По данным ЯМР ^{19}F ниже 290 К атомы фтора занимают жесткие позиции в кристаллической решетке соединений MSb_2F_7 с щелочными катионами [6]. Ионные движения во фторидной подсистеме появляются выше 290 К, о чем говорит заметное изменение параметров спектров ЯМР ^{19}F . Активация ионных движений в соединении с калиевым катионом ($E_a \approx 54.1$ кДж/моль) происходит выше 340 К, для RbSb_2F_7 характерна наиболее низкая температура развития этого процесса – ~ 300 К ($E_a \leq 46.4$ кДж/моль), а для гептафтородиантимоната(III) цезия эта температура составляет ~ 360 К ($E_a \approx 55.7$ кДж/моль).

Наблюдаемое сужение спектра ЯМР ^{19}F KSb_2F_7 выше 350 К и уменьшение величины $S_2(\text{F})$ [6] связано с активацией локальных движений, которыми, исходя из структурных данных [37, 47], могут быть реориентации группировок $\text{Sb}(1)\text{EF}_3$ и $\text{Sb}(2)\text{EF}_4$ вокруг мостиковых

атомов фтора. Появление в спектре ЯМР выше 430 К узкой линии (рисунок 1.1.11) авторы [60] связали с начальными процессами диффузии во фторидной подрешетке. Однако судя по ее интенсивности в области температур 450–490 К (рисунок 1.1.11) основным видом ионной подвижности в этом соединении выше 420 К является не диффузия ионов фтора, а реориентации фторидных полиэдров

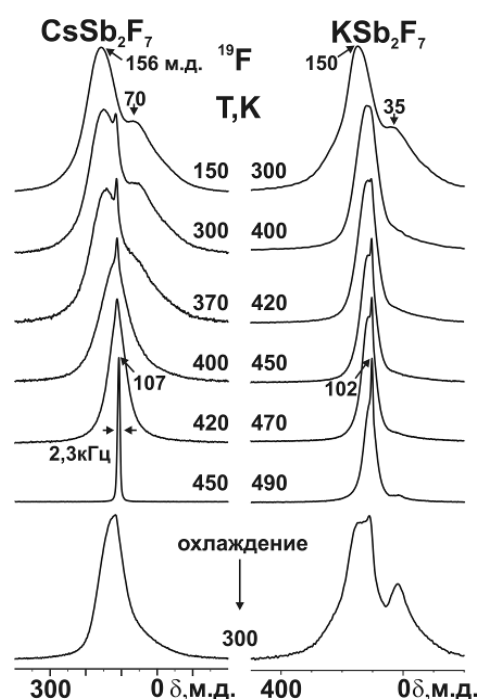


Рисунок 1.1.11 – Температурная зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F CsSb_2F_7 и KSb_2F_7 [60]

сурьмы. Отметим, что данные ДСК указывают на отсутствие ФП в этом соединении.

Изменения формы и второго момента спектра ЯМР ^{19}F RbSb_2F_7 происходят выше 290 К [6, 51]. В диапазоне 310–320 К в спектре появляется «узкая» линия ($\delta B \approx 2$ Гс), хим.сдвиг которой отличается от ХС широкой компоненты. Двухкомпонентный характер спектра сохраняется вплоть до ~ 440 К. При этом выше 450 К происходит резкое уменьшение ширины и величины S_2 спектра ЯМР, и он трансформируется в узкую одиночную линию с $S_2(\text{F}) \rightarrow 0$ и δB , определяемой величиной модуляции. Подобное изменение свидетельствует о развитии диффузии ионов во фторидной подсистеме ($E_a > 71,0$ кДж/моль), и может быть вызвано полиморфным превращением. Размытый эндоэффект, который может быть связан с фазовым переходом, наблюдается на дифференциальной кривой нагревания от 290 до 475 К при ~ 440 – 465 К. Хотя авторы [6] не исключают возможность существования ФП, учитывая, что эндоэффект расположен вблизи точки плавления, предпочтительнее было бы связать изменения в спектрах ЯМР выше 450 К с началом изменения агрегатного состояния вещества. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F в диапазоне температур 320–440 К, несомненно, вызвана переходом фторсодержащих группировок от жесткой решетки к реориентациям.

Трансформация второго момента спектров ЯМР ^{19}F CsSb_2F_7 в диапазоне температур 300→450→300 К показана на рисунке 1.1.12 [51]. Повышение температуры от 150 до 400 К приводит к сужению спектра и появлению узкой линии с ХС = 114 м.д., интенсивность которой растет по мере увеличения температуры. При 420 К спектр ЯМР

^{19}F представлен практически симметричной линией. Повышение температуры до 450 К приводит к резкому сужению спектра до ≈ 2.3 кГц и изменению формы ли-

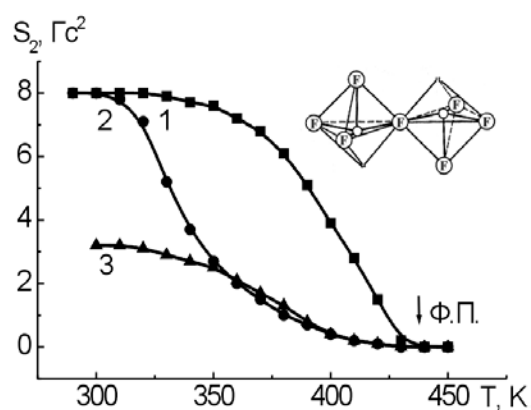


Рисунок 1.1.12 – Температурные зависимости второго момента спектров ЯМР ^{19}F CsSb_2F_7 (1), фазы $\beta\text{-CsSb}_2\text{F}_7$ (2,3) и схема димера $[\text{Sb}_2\text{F}_7]$ [6, 59]

нии, которая трансформируется в линию с аксиальной анизотропией тензора химического сдвига («односкатная палатка»). Наблюдаемые значения $\Delta H_{1/2}$ и второго момента $S_2(F)$ (≈ 2.3 кГц и ≈ 0.1 Гс² 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 [59]). Трансформация спектра выше 420 К, вероятнее всего, связана с фазовым переходом (по данным ДСК максимум эндоэффекта зарегистрирован при 443.5 К), в результате которого образовалась новая фаза β -CsSb₂F₇ с другой сингонией. При охлаждении образца 450 \rightarrow 300 К форма спектра ЯМР отличается от исходной, что указывает на изменения в структуре начальной фазы (температура плавления образца выше 475 К [6]). При быстром охлаждении высокотемпературная модификация не переходит в исходную фазу, а разупорядочение структуры β -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 \rightarrow 300 К) наблюдается отчетливо выраженный гистерезис формы линии и второго момента (рисунок 1.1.12, кривая 3), что указывает на возможность переохлаждения метастабильной фазы β -CsSb₂F₇ с переходом ее ниже 320 К в исходную модификацию [51].

По данным ЯМР ¹⁹F [6, 24] переход от жесткой решетки к реориентациям фторидных полиэдров в NH₄Sb₂F₇ начинается выше 250 К (при 300 К спектр ЯМР состоит из двух компонент – «узкой» и широкой (рисунок 1.1.13)). Наиболее вероятной формой движения в решетке в области температур 395–415 К являются реориентации отдельных группировок сурьмы, связанных между собой в анионы [Sb₂F₇][–] мостиковыми фторами. Выше 415 К в спектре ЯМР ¹⁹F появление новой компоненты с $\Delta H_{1/2} \leq 1.4$ кГц указывает на развитие диффузии ионов фтора в NH₄Sb₂F₇, которая становится доминирующим процессом при 440 К ($\Delta H_{1/2}$ оставшейся одиночной линии в спектре ≈ 1300 Гц при 440 К).

Согласно данным ЯМР ¹H [24] движение в катионной подрешетке соединения NH₄Sb₂F₇ в области температур 210 – 390 К представлено изотропными ре-

ориентациями ионов NH_4^+ , и только выше 390 К появляются высокоподвижные ионы аммония, доля которых при 440 К приближается к 100 %.

Понижение температуры от 440 до 410 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_4^+ . 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 $\beta\text{-NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, образующаяся в результате ФП (по данным ДСК максимум «сложного» эндоэффекта зарегистрирован при 431 ± 0.5 К) частично сохраняется при охлаждении образца ($440 \rightarrow 300$ К), хотя характер динамических процессов в обеих подрешетках β -фазы несколько иной, чем в исходной α -фазе. Отметим, что диффузия ионов фтора и аммония в β -модификации начинается при более низких температурах, чем в соединении $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, что, вероятнее всего, связано с разупорядоченностью структуры β -фазы [6, 24].

Данные по ионной проводимости (таблица 1.2 [51]) соединений MSb_2F_7 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) показывают, что более высокая проводимость наблюдается при охлаждении образцов ($453 \rightarrow 350$ К), т.е. имеет место гистерезис величины σ . Для α -фазы этих соединений зависимость проводимости σ от температуры удовлетворяет уравнению Аррениуса–Френкеля: $\sigma T = A \times \exp(-E_a/kT)$, где A – предэк-

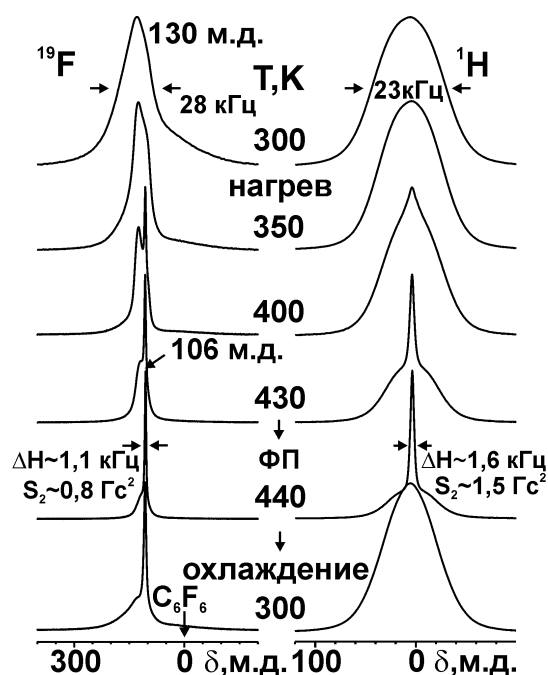


Рисунок 1.1.13 – Форма спектров ЯМР ^{19}F , ^1H кристаллической фазы $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ при разных температурах [62]

понижающий множитель. Наблюдается хорошая воспроизводимость экспериментальных данных в режимах нагрева до 453 К и последующего охлаждения.

Таблица 1.2 – Характеристики ионной проводимости соединений MSb₂F₇ [6, 58, 59]

Соединение Режим	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	Проводимость, σ , (См/см)	T, К
KSb₂F₇ Нагрев– охлаждение (Данные [21])	300–415	0.037 ± 0.002	-1.8 ± 0.2	1.4×10^{-5}	300
	425–453	1.34 ± 0.02	13.9 ± 0.2	1.8×10^{-5}	405
	453–350	0.33 ± 0.02	2.7 ± 0.2	2.2×10^{-4}	453
				1.0×10^{-4}	405
				5.3×10^{-5}	440
RbSb₂F₇ Нагрев– охлаждение (Данные [21])	330–400	0.62 ± 0.02	5.7 ± 0.2	2.3×10^{-5}	400
	400–453	1.16 ± 0.02	12.4 ± 0.2	7.2×10^{-4}	453
	453–300	0.60 ± 0.02	6.2 ± 0.2	1.0×10^{-4}	400
				4.0×10^{-5}	435
CsSb₂F₇ Нагрев–охлаждение (Данные [21])	300–415	0.57 ± 0.02	4.9 ± 0.2	1.1×10^{-6}	350
	415–453	1.24 ± 0.02	12.8 ± 0.2	1.7×10^{-3}	453
	405–350	0.41 ± 0.02	3.2 ± 0.2	5.0×10^{-6}	350
				6.7×10^{-5}	435
NH₄Sb₂F₇ Нагрев–охлаждение	300–400	0.56 ± 0.02	6.1 ± 0.2	1.7×10^{-6}	300
	400–440	0.96 ± 0.02	12.2 ± 0.2	1.2×10^{-4}	400
	440–400	0.96 ± 0.02	12.2 ± 0.2	2.1×10^{-3}	440

На температурной зависимости ионной проводимости для β -NH₄Sb₂F₇ при ~385 К наблюдается излом (рисунок 1.1.10), который находится в области первого ФП для исходной фазы. Зависимость удельной проводимости σ от температуры для этой фазы в области $290 \text{ К} \leq T \leq 385 \text{ К}$ описывается уравнением Френкеля-Аррениуса: $\sigma T = 4.8 \times 10^5 \exp(-0.56 \text{ эВ/кТ})$, (См/см)·К, и значение σ при 385 К равно 6.75×10^{-5} См/см. При нагреве образца до 435 К (выше температуры второго ФП) величина проводимости увеличивается почти на два порядка и достигает значения $\sim 1,5 \times 10^{-3}$ См/см. Отметим, что для RbSb₂F₇ (изоструктурного NH₄Sb₂F₇) величина σ равна 6.7×10^{-5} См/см при 435 К. Значения энергии активации проводимости составляют 0.56 эВ (низкотемпературная область β -фазы до точки излома на зависимости $\sigma(T)$) и 0.96 эВ (высокотемпературная область). Таким образом, образующаяся в результате ФП β -модификация NH₄Sb₂F₇ характеризуется высокой ионной (суперионной) проводимостью при температурах выше 425 К.

Ионная проводимость в ряду MSb_2F_7 ($M = K, Rb, Cs$) при нагревании до 453 К повышается с увеличением ионного радиуса щелочного металла (с увеличением поляризуемости щелочного катиона). Отметим, что наблюдаемое резкое увеличение величины $\log(\sigma T)$ для $RbSb_2F_7$ выше 420–430 К, вероятнее всего, вызвано ФП в этом соединении с образованием высокотемпературной модификации. При этом высокие транспортные свойства в KSb_2F_7 при отсутствии быстрой диффузии ионов фтора могут быть обусловлены, как и в случае Na_2SbF_5 [21], катионной диффузией (ионов калия).

Электропроводность и термические свойства монокристаллов $NaSb_2F_7$ изучались в работе [52]. Установлено, что величина и энергия активации электропроводности существенно зависит от направления протекания тока, различаясь приблизительно на порядок. Наиболее высокой оказалась проводимость в направлении $[100]$ (ось x), составив, тем не менее, лишь 2.4×10^{-8} См/см. Хотя фазовые переходы в соединении по данным ТГА/ДТА отсутствуют, на кривых температурной зависимости электропроводности при 370 К имеются изломы. Температура плавления $NaSb_2F_7$ составляет 263 °С, при этом потери веса не наблюдается до температуры 298 °С, после чего имеет место постепенное испарение SbF_3 .

Во многих случаях замещение части катионов в соединении на другой катион приводит к понижению энергии активации ионных движений по сравнению с таковой в комплексах с однородными катионами. В общем, такая тенденция наблюдалась при исследовании ионной подвижности в кристаллических фазах переменного состава $K_{(1-x)}Cs_xSbF_4$ [20], $K_{(1-x)}(NH_4)_xSbF_4$ [19]. Для более полного понимания факторов, обуславливающих характер ионной подвижности во фтороантимонатах(III) целесообразно 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 $NH_4Sb_2F_7$.

Резюмируя результаты анализа данных ЯМР ^{19}F , ДТА и РФА для соединений MSb_2F_7 с катионами щелочных металлов и аммония можно сказать, что соединения KSb_2F_7 и $RbSb_2F_7$, структуры которых построены из неэквивалентных полиэдров сурьмы, имеют более «жесткую» (в динамическом плане) кристалли-

ческую решетку, чем CsSb_2F_7 . С увеличением поляризуемости щелочного катиона вероятность перехода ионов фтора к диффузии в соединениях MSb_2F_7 возрастает. Повышение температуры до 470 К вызывает во фторидной подрешетке KSb_2F_7 развитие практически только реориентационных движений, а в RbSb_2F_7 диффузионные процессы проявляются лишь при температурах, близких к температурам, при которых начинается изменение агрегатного состояния вещества. В отличие от соединений с катионами калия и рубидия структура CsSb_2F_7 с одним типом полиэдров сурьмы является менее устойчивой к воздействию температуры, и диффузия ионов фтора наблюдается выше 440 К.

в) Соединения состава $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$.

Результаты анализа спектров ЯМР и электрофизических данных для соединений $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) рассмотрены в работах [6, 23, 54]. Согласно данным ЯМР трансформация спектров ЯМР при вариациях температуры связана с изменением вида ионной подвижности в кристаллической решетке соединений. Характер этих изменений зависит от состава соединения и поэтому целесообразно рассматривать динамику ионной подвижности для каждого соединения отдельно.

$\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$. Переход фторсодержащих группировок к локальным (реориентационным) движениям в этом соединении начинается в области температур 280–300 К [6, 23]. В диапазоне 310–435 К данные ЯМР указывают на увеличение частоты реориентаций полиэдров сурьмы, в результате чего выше 410 К возможен «разрыв» связей между «различными» полиэдрами, и основным видом движения в анионной подрешетке становятся изотропные реориентации отдельных фторсодержащих группировок сурьмы, образующихся в результате динамических процессов. Выше 430 К однокомпонентный спектр ЯМР ^{19}F сужается до величины, определяемой величиной модуляции радиочастотного поля (при этом $S_2(\text{F}) \rightarrow 0$), что свидетельствует о доминирующей роли диффузии ионов фтора в кристаллической решетке $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$.

При охлаждении образца (465–170 К) диффузионные процессы в решетке с участием ионов фтора сохраняются до ~ 290 –275 К, о чем свидетельствует регистрация в спектрах ЯМР ^{19}F узкого одиночного сигнала с $S_2 \rightarrow 0$ и $\delta B \sim 0,3$ –0,4 Гс

[23]. В результате фазового перехода выше 445 К образуется стабильная модификация β - $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, кристаллическая решетка которой разупорядочена, что создает благоприятные условия для развития диффузионного процесса. Термогравиметрические исследования этого соединения выявили наличие эндотермического эффекта при ~ 453 – 458 К, который отвечает ФП. Он находится в области температур, при которых появляется диффузия ионов фтора.

Даже охлаждение β -фазы $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ до температуры жидкого азота не сразу приводит к полному переходу в исходную α -модификацию. По данным ЯМР только на третьи сутки образуется смесь α - и β -модификаций. В области температур 290–310 К спектр ЯМР ^{19}F представлен двумя компонентами: узкой ($\delta B \leq 0,3$ Гс), которая принадлежит β -фазе и свидетельствует о наличии в решетке этой фазы диффузии ионов фтора, и широкой, которая отвечает α - $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$. Различие между ХС компонент в спектрах этих фаз и данные рентгенофазового анализа подтверждают эти заключения [23].

$\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ [6]. Локальные движения в анионной подрешетке появляются выше 280 К ($E_a \leq 43$ кДж/моль). Учитывая строение данного соединения (рис 1.1.5) и данные ЯМР, можно говорить о практически одновременном переходе всех фторсодержащих группировок к реориентациям в диапазоне 290–380 К. В сравнительно короткой области температур (380–400 К) второй момент почти не изменяется ($\sim 1,1$ Гс², рисунок 1.1.14), а значения параметров спектров ЯМР позволяют говорить о свободном вращении всех полиэдров сурьмы. Выше 400 К $S_2(\text{F})$ резко уменьшается практически до нуля ($\sim 0,15$ Гс² при 410 К), что обусловлено появлением во фторидной подрешетке диффузии. По данным ЯМР форма спектров в

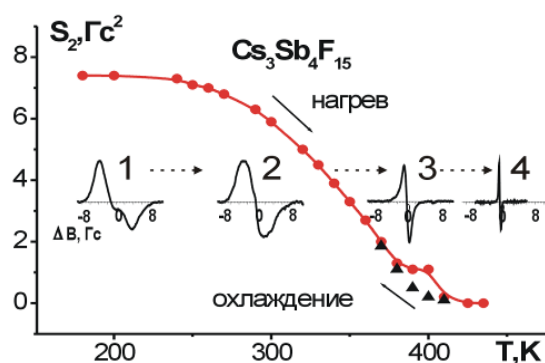


Рисунок 1.1.14 – Температурная зависимость второго момента спектров ЯМР ^{19}F $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$. Вставки - спектры ЯМР при температурах 200 (1), 300 (2), 380 (3) и 435 К (4) [6]

области 410–435 К может определяться наличием в структуре двух близко расположенных каналов миграции ионов фтора.

При охлаждении образца (435–380 К) наблюдается гистерезис параметров спектров ЯМР ^{19}F , который значительно слабее, чем в случае калиевой соли. Наличие гистерезиса может свидетельствовать о существовании ФП в этом соединении. Образующаяся β -модификация сравнительно легко, судя по данным ЯМР, переходит (ниже 390 К) в исходную α -фазу. Поскольку на ДТА кривой нагревания явные эндоэффекты отсутствуют вплоть до температуры плавления этого соединения ($\sim 463 \pm 2$ К), то, возможно, полиморфное превращение относится к ФП второго рода [17].

$(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$. Выше 285 К по данным ЯМР ^{19}F [23, 54, 58] во фторидной подрешетке данного соединения происходит появление локальных движений ($E_a \sim 44$ кДж/моль). По мнению авторов это могут быть разные анизотропные реориентации фторсодержащих группировок, которые, по мере повышения температуры, сменяются изотропными реориентациями. Такой вывод следует из анализа спектров ЯМР ^{19}F : при 360 К значение $S_2(\text{F})$ не превышает 0.7 Гс^2 , а $\delta\nu \approx 0.6$ Гс. Низкая энергия активации реориентаций фторидных группировок свидетельствует о сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействиях в решетке между анионами и катионами и отсутствии стерических препятствий для перехода фторидных группировок к изотропным реориентациям. Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению диффузии ионов фтора: выше 410 К $S_2(\text{F}) \rightarrow 0$, $\Delta\nu_{1/2} \approx 1.5$ кГц.

Учитывая характер структуры соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и данные ЯМР ^{19}F , было выдвинуто предположение [23, 54, 58], что в области 280–380 К происходит практически одновременный переход всех полиэдров сурьмы(III) к движению. По мере повышения температуры от 180 до 415 К в спектрах ЯМР появляется одна сужающаяся линия, которая отвечает активации сначала реориентационных, а затем диффузионных движений. Сужение линии происходит в результате увеличения частоты реориентаций фторидных группировок. При этом частоты реориен-

таций фрагментов триядерного аниона и «изолированной» тригональной бипирамиды не должны сильно различаться, т.к. только при небольшой разнице в частотах реориентаций этих группировок в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ (SbEF_4 и SbEF_5), можно объяснить форму спектра ЯМР в области 290–380 К, состоящего из двух близко расположенных компонент с разными $\delta\text{В}$. В какой-то момент происходит разрыв мостиковых связей в триядерном анионе и появление «свободных» ионов фтора, которые перемещаются (по механизму «прыжковой» диффузии) преимущественно внутри слоя.

Движение в катионной подрешетке в диапазоне 180–390 К представлено изотропными реориентациями ионов аммония. Регистрация в спектрах ПМР узкой компоненты (~ 395 К) свидетельствует о начале диффузии ионов аммония. Обращает на себя внимание тот факт, что, если во фторидной подрешетке уже при 410 К практически все ионы фтора участвуют в диффузии, то в протонной подсистеме при 420 К соотношение диффундирующих и изотропно реориентирующихся ионов NH_4^+ составляет только $\sim 2:3$. По-видимому, наблюдаемый характер трансформации спектров ПМР является следствием неэквивалентности аммонийных групп из-за разной прочности их связей с ионами фтора. Диффузия ионов NH_4^+ в решетке $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ становится основным видом движения выше 430 К ($S_2 \approx 0.02$ Гс² и $\Delta\text{H}_{1/2} \approx 850$ Гц) и, вероятнее всего, носит анизотропный характер – движение NH_4^+ происходит в каналах между анионными слоями.

Анализ спектров ЯМР ^{19}F и ^1H , записанных при медленном охлаждении образца (440 \rightarrow 300 К), выявил наличие гистерезиса как в поведении величины S_2 , так и формы спектров ЯМР. Примечательно, что при быстром охлаждении соединения диффузия ионов фтора сохраняется до 300–290 К. Данные ЯМР однозначно указывают на наличие ФП первого рода выше 425 К и образование модификации β - $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, которую можно при определенных условиях переохладить до комнатных температур. Существование ФП подтверждено ДТА исследованиями этого соединения [54].

Результаты измерения ионной проводимости в комплексах $K_3Sb_4F_{15}$, $Cs_3Sb_4F_{15}$ и $(NH_4)_3Sb_4F_{15}$ рассмотрены в работах [6, 23, 54] и представлены на рисунке 1.1.15 и в таблице 1.3. Анализ данных таблицы и рисунка 1.1.15 указывает на принадлежность всех трех соединений к классу суперионных проводников с проводимостью $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ См/см при высоких температурах.

Таблица 1.3 – Характеристики ионной проводимости фтороантимонатов состава $M_3Sb_4F_{15}$ ($M = K, Cs, NH_4$) [23]

Соединение Режим	$\Delta T, K$	E_a, eV	$lg(A),$ (См/см) $\cdot K$	Проводимость, $\sigma,$ См/см	T, K	
$K_3Sb_4F_{15}$	390–440	1.07 ± 0.03	8.5 ± 0.3	1.7×10^{-8}	395	
	Первый нагрев	440–470	ФП	3.4×10^{-7}	440	
	Охлаждение	495–345	0.41 ± 0.03	5.1 ± 0.1	1.6×10^{-2}	495
		345–220	0.84 ± 0.04	11.4 ± 0.3	3.7×10^{-4}	345
	Второй нагрев	225–470	0.52 ± 0.02	5.6 ± 0.2	1.3×10^{-6}	300
	Охлаждение				4.3×10^{-3}	470
$Cs_3Sb_4F_{15}$	300–365	0.59 ± 0.02	3.7 ± 0.2	1.6×10^{-9}	300	
	Нагрев–охлаждение	365–430	0.88 ± 0.03	4.1×10^{-5}	430	
		430–450	$\sim 2.4^*$	$\sim 26^*$	2.3×10^{-3}	450
$(NH_4)_3Sb_4F_{15}$	293–405	0.56 ± 0.02	5.9 ± 0.2	3.4×10^{-7}	293	
	Нагрев–охлаждение	405–428	2.23 ± 0.02	26.4 ± 0.2	1.5×10^{-4}	405
		428–440	$\sim 1.0^*$	-	7.4×10^{-4}	418
		440–420	0.48 ± 0.02	6.0 ± 0.2	6.9×10^{-3}	440
		420–400	2.79 ± 0.02	33.8 ± 0.2	2.7×10^{-3}	418
		400–290	0.56 ± 0.02	5.9 ± 0.2	1.1×10^{-4}	400

* Оценочное значение

Результаты электрофизических измерений, в общем, коррелируют с данными ЯМР и подтверждают наличие фазовых переходов во фтороантимонатах(III) калия, цезия и аммония. Сравнивая результаты измерений ионной проводимости для $K_3Sb_4F_{15}$ в работах [23] и [21], следует отметить, что по данным [21] это соединение претерпевает обратимый полиморф-

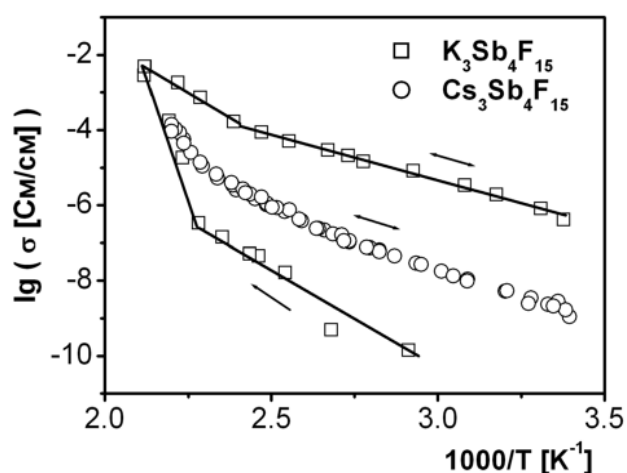


Рисунок 1.1.15 – Температурная зависимость ионной проводимости в комплексах $Cs_3Sb_4F_{15}$ и $K_3Sb_4F_{15}$ [6, 23]

ный переход в β -фазу при 448 К, которая имеет более высокое значение ионной проводимости при меньшей температуре ($\sigma = 3.7 \times 10^{-2}$ См/см, $T = 453$ К) по сравнению с данными [23] (таблица 1.3). При этом проводимость β -фазы при охлаждении не исследовалась, хотя по данным [23] величина σ в этой фазе более чем на 5 порядков выше, чем в исходной модификации в области температур 350–290 К. Наблюдаемое различие в величинах проводимости, по-видимому, вызвано способом получения данного соединения [23]. В одном случае соединение получено твердофазным синтезом [21], а в другом из водного раствора [23]. Более высокая проводимость в калиевом соединении по сравнению с цезиевым может быть связана как с особенностями их строения, так и участием в ионном транспорте более легких (по сравнению с ионами цезия) ионов калия. При нагреве соединения $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ до 440 К и его охлаждении до 400 К наблюдается гистерезис проводимости, что свидетельствует о возможности переохлаждения β - $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$.

Суммируя имеющиеся данные для комплексных пентадекафторотетраантимонатов(III), нетрудно заметить, что фторосодержащие группировки в этих соединениях переходят к локальным движениям в области температур 280–300 К, а доминирующей роль диффузии ионов фтора становится после 410–430 К.

Для соединений $\text{M}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) обнаружены фазовые переходы в β -модификации, обладающие лучшими по сравнению с исходными α -модификациями ионотранспортными свойствами. При этом для соединений с ионами K^+ и NH_4^+ β -фаза сохраняется при охлаждении и имеет более высокое значение ионной проводимости, по сравнению с исходной фазой при одинаковых температурах. В соединении $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ ионы аммония тоже принимают некоторое участие в ионном транспорте. Есть предположение, что в $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ вклад в ионную проводимость вносит диффузия ионов калия.

Ионопроводящие свойства других соединений сурьмы уступают рассмотренным выше. Так, в работе [63] исследовался оптически прозрачный монокристалл $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$, выращенный из водного раствора. Структура соединения гексагональная. Фазовые переходы в соединении по данным ДСК отсутствуют, температура плавления равна 192°C . Величина электропроводности вдоль направления

[001] (ось z) наибольшая и составляет $1.8 \cdot 10^{-10}$ См/см при 100°C . На температурной зависимости σ имеется излом, соответствующий переходу от примесной к собственной электропроводности. Энергия активации электропроводности, относящаяся к соответствующим регионам, составляет 7.8 и 0.6 эВ.

Резюмируя результаты анализа данных ЯМР, ДТА и электрофизических измерений, можно сказать, что в результате полиморфных превращений в большинстве рассмотренных фтороантимонатах(III) образуются высокотемпературные модификации, которые характеризуются высокой степенью разупорядоченности в анионной (аммонийной) подрешетках. В общем, процесс перехода ионных движений во фторидной подрешетке при повышении температуры можно представить схемой: жесткая решетка \rightarrow локальные движения (различные реориентации фторсодержащих группировок) \rightarrow диффузия. Именно наличие разупорядоченности в подрешетках способствует развитию диффузии, следствием чего является появление высокой ионной проводимости в области температур 410–490 К. Другими словами, полиморфные превращения в рассмотренных комплексных фтороантимонатах(III) являются фазовыми переходами в суперионное состояние.

1.1.3 Ионные движения и проводимость во фторокомплексах сурьмы(III) с гетероатомной катионной подрешеткой

Необходимо отметить, что работы по исследованию фтороантимонатов(III), катионная подрешетка которых состоит из одновалентных ионов разной природы, проводились, в основном, в Институте химии ДВО РАН. К началу этих исследований было известно об одной статье зарубежных авторов, посвященной синтезу и исследованию структуры соединений состава $\text{NaMSbF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [64]. Однако, учитывая результаты [65] и практически полное совпадение рентгенографических данных [64, 66], можно полагать, что в обоих случаях речь шла о соединениях $\text{NaMSbF}_5 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. Других работ по исследованию строения и свойств фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой в литературе мы не нашли.

Природа внешнесферного катиона оказывает существенное влияние на строение и свойства комплексных фтороантимонатов(III). Варьирование состава катионной подрешетки зачастую приводит к образованию соединений, различающихся строением и энергетикой ионных движений [6]. Определенный интерес вызывает вопрос, как изменится характер динамических процессов во фторидных комплексах сурьмы(III), в которых часть внешнесферных катионов заменена на другой катион. При исследовании изоморфного замещения атомов щелочных металлов и аммония (M, M') в тетрафтороантимонатах(III) было показано [67, 68], что в системах $MF-SbF_3-M'F$ в узком интервале исходных компонентов образуются твердые растворы со смешанными катионами $M_{1-x}M'_xSbF_4$. В зависимости от состава катионной подрешетки в спектрах ЯКР $^{121}, ^{123}Sb$ могут наблюдаться (либо полностью отсутствовать) слабоинтенсивные уширенные линии, что связано с разбросом градиента электрического (ГЭП) поля по всей совокупности резонансных атомов, характерным для неупорядоченных структур [20]. Отличительной особенностью соединений со смешанными внешнесферными катионами в большинстве случаев является понижение энергии активации ионных движений по сравнению с таковой в гомоядерных комплексах [6].

1.1.3.1 Ионная подвижность, фазовые переходы и электрофизические свойства кристаллических фаз в системе $KF-CsF-SbF_3$

Для более полного понимания факторов, обуславливающих ионную подвижность, было проведено сравнение свойств $KSbF_4$, $CsSbF_4$ и тетрафтороантимонатов(III) состава $K_{(1-x)}Cs_xSbF_4$ ($0.08 \leq x \leq 0.73$) [20]. Благодаря большому размеру катиона Cs^+ , кристаллическая решетка таких соединений будет характеризоваться повышенным свободным объемом, что должно облегчать процессы реориентации группировок SbF_n и способствовать развитию диффузии анионов.

Авторами [20] установлено, что при замещении до 0.2 ат.% калия в $KSbF_4$ на цезий, образуются фазы, по данным РФА изоструктурные исходному соединению. Интенсивность линий в спектрах ЯКР $K_{0.8}Cs_{0.2}SbF_4$ при этом значительно уменьшена, что говорит о наличии локальных изменений кристаллической струк-

туры твердого раствора при его концентрации, близкой к предельной. Данные РФА, ЯМР и ДТА свидетельствуют о двухфазности образцов составов $K_{0.63}Cs_{0.37}SbF_4$ и $K_{0.5}Cs_{0.5}SbF_4$. Образец состава $K_{0.27}Cs_{0.73}SbF_4$ представлял собой твердый раствор со структурой $CsSbF_4$.

Все твердые растворы исследованной системы характеризуются наличием фазового перехода в β -модификацию, что сопровождается сужением линии ЯМР и ее трансформацией к симметричной форме (рисунок 1.1.16). По данным ДТА

максимум эндоэффекта, отвечающего фазовому переходу, для образцов с $x \leq 0.1$ располагается при 463 К, но его начало смещается в область более низких температур по мере увеличения x . Несколько отличается протекание ФП лишь у образца состава $K_{0.5}Cs_{0.5}SbF_4$, линия в спектрах ЯМР для которого в этой области сохраняет асимметричную форму, а ее ширина составляет 5.8 кГц. Для других образцов $\Delta H_{1/2}$ при температуре выше ФП составляет 2-3 кГц,

что наряду с данными по измерению электропроводности свидетельствует о наличии диффузии ионов фтора. Анализ спектров ЯМР ^{19}F позволил проследить за динамикой ионных движений во фторидной

подрешетке при вариациях температуры, определить их виды и интервалы температур, в которых они реализуются. Согласно результатам электрофизических исследований высокотемпературные фазы $K_{1-x}Cs_xSbF_4$ ($x \leq 0.2$) являются суперионными, их проводимость достигает значений $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ См/см при 463 – 483 К. Высокотемпературные фазы стабилизируются при охлаждении, что приводит к существенному возрастанию проводимости при комнатной температуре.

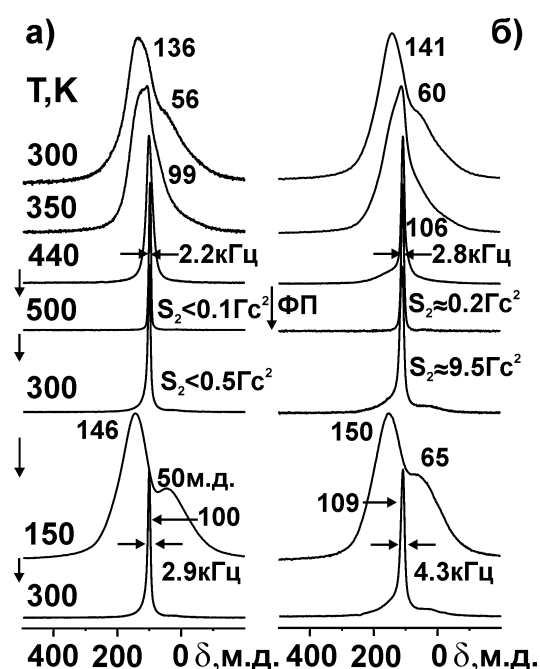


Рисунок 1.1.16 – Температурная зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F кристаллических фаз $K_{0.63}Cs_{0.37}SbF_4$ (а) и $K_{0.27}Cs_{0.73}SbF_4$ (б) при вариациях температуры [20]

1.1.3.2 Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в кристаллических фазах состава $K_{(1-x)}(NH_4)_xSbF_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.75$)

Нестехиометрические фазы тетрафтороантимонатов(III) образуются и в системе $KF-NH_4F-SbF_3$ [19]. Термограммы полученных образцов содержат один, а при содержании NH_4F 0.4–0.75 мол.% – два эндоэффекта, соответствующих переходу в высокопроводящую β -модификацию содержащихся в образцах фаз. Эндоэффект в образце состава $K_{0.75}(NH_4)_{0.25}SbF_4$ размытый и, вероятно, соответствует фарадеевскому фазовому переходу. По данным РФА и ЯКР фазы $K_{(1-x)}(NH_4)_xSbF_4$ при $x < 0.2$ изоструктурны $KSbF_4$, а при $x \geq 0.6$ – NH_4SbF_4 . Температура фазового перехода в высокопроводящую модификацию для образцов с $x < 0.2$ в пределах ошибки эксперимента совпадает и равна 465 К.

Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР¹⁹F при вариациях температуры обусловлена активацией локальных движений во фторидной подрешетке и практически одинакова для всех исследованных образцов. Поскольку при этом в спектрах ЯМР не появляется «узкая» линия, то, следовательно, мы имеем дело с динамически однородной системой, в которой все резонирующие ядра при данной температуре характеризуются одинаковой частотой перескоков ионов из одной позиции в другую. Проведены анализ ширины линии в спектрах ЯМР ¹⁹F, ¹H и энергии активации в зависимости от величины x и сравнение с аналогичными параметрами для соединений $KSbF_4$ и NH_4SbF_4 . Характерно, что спектры ЯМР ¹⁹F образцов с $x = 0.97, 0.95$ при температурах выше ФП в β -фазу асимметричны, что связано с анизотропией процесса ионной диффузии. Форма спектров ЯМР ¹⁹F фаз с $x = 0.15$ и 0.25 при высоких температурах (выше ФП) более симметрична, чем у образцов с меньшим содержанием аммония. Для всех образцов после фазовых переходов характерно образование высокотемпературных β -модификаций, в которых доминирующим видом ионных движений становится диффузия ионов фтора и частично ионов аммония. Высокотемпературные фазы частично или полностью стабилизируются при охлаждении, что приводит к существенному увеличению ионной проводимости образца при комнатной температуре. По данным импедансной

спектроскопии высокотемпературные β -фазы $K_{(1-x)}(NH_4)_xSbF_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.75$) являются суперионными, их проводимость достигает значений $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ См/см при 450 – 500 К (рисунок 1.1.17).

Таким образом, образующиеся в системах $KF-CsF-SbF_3$ и $KF-NH_4F-SbF_3$ нестехиометрические соединения обладают общим свойством – формировать после фазовых переходов метастабильные β -фазы с высокой ионной проводимостью при комнатной температуре [19, 20]. Диффузионная подвижность ионов фтора в образце сохраняется в течение нескольких суток и зависит от состава образца, времени прогрева и др. факторов. Можно отметить, что подобным свойством обладают и флюоритовые твердые растворы на основе дифторида свинца [7]. Электропроводность метастабильных фаз при комнатной температуре значительно выше, чем у исходных фаз (рисунок 1.1.17). По мнению авторов [19, 20] соединения составов $K_{1-x}M_xSbF_4$ ($M - Cs, NH_4$) могут служить основой для получения функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью (в качестве твердых электролитов).

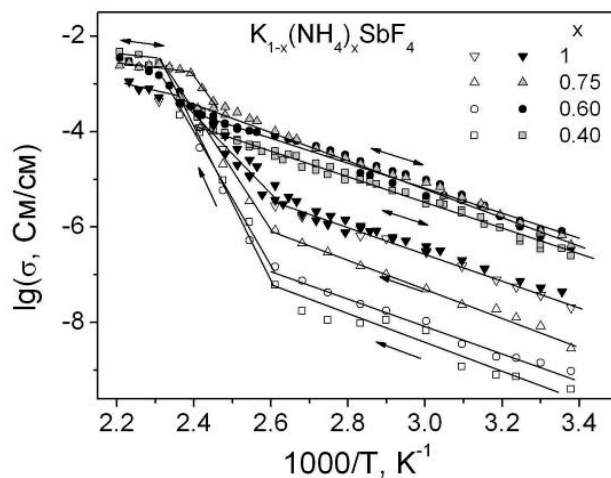


Рисунок 1.1.17 – Аррениусовы зависимости для образцов $K_{1-x}(NH_4)_xSbF_4$ при $0.4 \leq x \leq 1$, полученные на первом нагревании до температуры 450 К (открытые символы) и в следующем цикле нагревания-охлаждения (темные символы). Прямолинейные участки кривых получены методом МНК [19]

1.2 Строение, ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность во фторовисмутатах(III) и твердых растворах на основе BiF_3

Влияние различных факторов на транспортные свойства твердых электролитов стало интенсивно изучаться в конце 70-х, начале 80-х годов прошлого столетия [8, 69-72]. Так, в работе [72] к числу критериев, способствующих появле-

нию высокой ионной проводимости, были отнесены: размер и концентрация мобильных ионов, координационное число мобильных ионов и неподвижных катионов, ковалентность жесткой решетки, низкая температура плавления и низкая энтропия плавления. Среди примеров приводятся соединения KBiF_4 и RbBiF_4 , твердый раствор $\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ ($\sigma = 2 \times 10^{-2}$, 3×10^{-2} и 8×10^{-3} См/см при 423 К соответственно) и др. [72]. Установлено также, что высокие значения ионной проводимости характерны для фторидов, содержащих катионы с высокой поляризуемостью (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , La^{3+} и др.) [2, 73-75].

Одним из больших классов твердых электролитов с высокой фтор-ионной проводимостью являются соединения с флюоритовой структурой [2, 69, 73, 76-79]. Значительное число работ посвящено флюоритовой модификации PbF_2 и твердым растворам на её основе. При изучении бинарных систем на основе PbF_2 было установлено, что для твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$, $\text{PbF}_2\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) характерны высокая ионная подвижность и электропроводность [8, 74, 78, 80-85]. Влияние катиона Bi^{3+} при допировании дифторида свинца на величину ионной проводимости рассмотрено в [80]. В [8] рассмотрены корреляции между электрическими свойствами и структурой твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x < 0.50$). Для образца $\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ $\sigma = 8.0 \times 10^{-3}$ См/см при 423 К [8].

Структура флюорита характерна и для высокотемпературной фазы KBiF_4 [86], причем соединения состава $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ имеют достаточно широкую область гомогенности (до $x = 0.70$) [87]. Твердые электролиты с фтор-ионной проводимостью на основе KBiF_4 имеют проводимость порядка $10^{-3} \div 10^{-2}$ См/см [8, 69, 71, 87]. Увеличение концентрации KF в $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2x+1}$ и приближение к составу KBiF_4 приводит к повышению электропроводности, тогда как уменьшение величины x снижает температуру ФП в суперионное состояние и приближает состав к $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ ($x=3/4$), флюоритоподобному соединению, стабильному при нормальных условиях. Высокими значениями электропроводности обладают такие соединения, как MBiF_4 ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Tl}$) [8, 71, 87] и твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{M}' = \text{Sb}, \text{Bi}$) [8, 9, 69, 70, 80, 87, 88] – их ионная проводимость достигает величин порядка 10^{-2} См/см выше 400–490 К.

Электрофизические свойства твердых растворов (ТР) в системах NaF–BiF₃, KF–BiF₃ и RbF–BiF₃ достаточно хорошо изучены [13, 14, 69, 70, 78, 87, 89]. Так, например, в работах [78, 87] рассмотрена электропроводность твердых растворов $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.50$) с флюоритовой структурой. В обеих статьях авторы приходят к выводу, что проводимость уменьшается, а энергия активации проводимости увеличивается при введении ионов висмута в решетку соединения KBiF₄. Этот эффект был объяснен захватом дополнительных анионов фтора большими по размеру катионами висмута в твердых растворах $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$. В противоположность более ранним данным [87], Verastegui и Hull [78] наблюдали фазовый переход в твердых растворах $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.35 \leq x \leq 0.50$), который был отнесен к переходу метастабильной флюорито-структурированной фазы к стабильной фазе, подобной предложенной в работе [90] для NaNdF₄.

В обеих системах $(1-y)\text{PbF}_2-y\text{BiF}_3$ и $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ образуются ТР с флюоритовой структурой в диапазоне концентраций $0 < y < 0.5$ и $0.35 \leq x \leq 0.50$. По данным [12, 70] электропроводность твердых растворов $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.70$) достигает значений 4×10^{-5} ($x = 0.30$) – 4×10^{-3} См/см ($x = 0.50$) при 373 К. Среди ТР флюоритовой структуры в системе $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0.60 \leq x \leq 0.70$) наилучшей проводимостью ($\sim 10^{-3}$ См/см при 373 К) обладает образец состава $\text{Na}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$ [12, 70]. Для твердых растворов $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$, $\text{Rb}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{F}_2$ значения проводимости равны 4×10^{-5} и 5×10^{-3} См/см [70]. По данным [13] проводимость ТР $\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.1}$ в диапазоне 300–480 К растет от 5×10^{-4} до $\sim 10^{-1}$ См/см. Изучена зависимость ионной проводимости от состава твердого раствора в системе KF–BiF₃ [14, 89]. Соотношение заселенностей нормальных и межузельных позиций флюоритовой решетки в твердых растворах $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0.50 \leq x \leq 0.70$) и $\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0.50 \leq x \leq 0.60$) зависит от степени замещения щелочного металла [13]. В некоторых из твердых растворов состава $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ имеется диффузный фазовый переход при температурах 400 – 450 К [14]. Состав $0.4\text{KF}-0.6\text{BiF}_3$ обладает наиболее высокой ионной проводимостью порядка 10^{-2} См/см при 500 К. Известные из литературы значения электропроводности соединений, содержа-

щих BiF_3 , сведены в таблицу 1.4, а некоторые из температурных зависимостей электропроводности приведены на рисунке 1.2.1.

Следует отметить, что в рассматриваемых системах имеются узкие области твердых растворов с тисонитовой структурой, также обладающих высокими ион-проводящими свойствами [89, 91, 92].

Таблица 1.4 – Величины ионной электропроводности и энергии активации при температуре 373 К некоторых фторидов по данным разных авторов

Соединение	$\sigma_{373\text{К}}$, См/см	E_a , eV	Ссылка
NaBiF_4	$2 \cdot 10^{-7}$	0.65	[12]
$\text{Na}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.46	[12]
$\text{Na}_{0.38}\text{Bi}_{0.62}\text{F}_{2.24}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	0.51	[12]
$\text{Na}_{0.36}\text{Bi}_{0.64}\text{F}_{2.28}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0.54	[12]
$\text{Na}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}\text{F}_{2.34}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	0.58	[12]
$\text{Na}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0.62	[12]
$\alpha\text{-KBiF}_4$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	-	[90]
$\beta\text{-KBiF}_4$	$4 \cdot 10^{-3}$	0.38	[87]
$\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.1}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	0.39	[87]
$\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	$3.3 \cdot 10^{-4}$	0.41	[87]
$\text{K}_{0.35}\text{Bi}_{0.65}\text{F}_{2.3}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.46	[87]
$\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0.48	[87]
$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_2$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	-	[78]
$\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.1}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	-	[78]
$\text{K}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	-	[78]
$\text{K}_{0.35}\text{Bi}_{0.65}\text{F}_{2.3}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$	-	[78]
$\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	-	[78]
$\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{F}_{2.5}$	$4.5 \cdot 10^{-7}$	-	[78]
$\text{KBi}_3\text{F}_{10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.53	[87]
RbBiF_4	$5 \cdot 10^{-3}$	0.37	[87]
$\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.1}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.41	[87]

Продолжение таблицы 1.4

Соединение	$\sigma_{373\text{K}}$, См/см	E_a , eV	Ссылка
$\text{Rb}_{0.4}\text{Bi}_{0.6}\text{F}_{2.2}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0.44	[87]
$\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.53	[87]
AgBiF_4	$1.2 \cdot 10^{-6}$	-	[93]
$\text{Ag}_{0.35}\text{Bi}_{0.65}\text{F}_{2.3}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	0.47	[93]
$\text{Ag}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}\text{F}_{2.34}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.49	[93]
$\text{Ag}_{0.31}\text{Bi}_{0.69}\text{F}_{2.38}$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	0.51	[93]
$\text{Ag}_{0.29}\text{Bi}_{0.71}\text{F}_{2.42}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.55	[93]
$\text{Ag}_{0.27}\text{Bi}_{0.73}\text{F}_{2.46}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$	0.59	[93]
$\alpha\text{-TlBiF}_4$	$3 \cdot 10^{-4}$	0.38	[94]
$\beta\text{-TlBiF}_4$	-	0.30	[94]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	0.67	[95]
$\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	0.65	[95]
$\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	0.63	[95]
$\text{Sr}_{0.65}\text{Bi}_{0.35}\text{F}_{2.35}$	$4.3 \cdot 10^{-6}$	0.60	[95]
$\text{Sr}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{F}_{2.4}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.59	[95]
$\text{Sr}_{0.58}\text{Bi}_{0.42}\text{F}_{2.42}$	$7.1 \cdot 10^{-6}$	0.58	[95]
$\text{Sr}_{0.55}\text{Bi}_{0.45}\text{F}_{2.45}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.57	[95]
$\text{Sr}_{0.52}\text{Bi}_{0.48}\text{F}_{2.48}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	0.57	[95]
$\text{Sr}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.57	[95]
CdF_2	$2.1 \cdot 10^{-7}$	0.60	[96]
$\text{Cd}_{0.995}\text{Bi}_{0.005}\text{F}_{2.005}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	0.90	[96]
$\text{Cd}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}\text{F}_{2.01}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.96	[96]
$\text{Cd}_{0.98}\text{Bi}_{0.02}\text{F}_{2.02}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	0.67	[96]
$\text{Cd}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	$3.7 \cdot 10^{-7}$	0.62	[96]
$\text{Cd}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	$7.7 \cdot 10^{-7}$	0.58	[96]
$\text{Cd}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	0.57	[96]
$\text{Cd}_{0.65}\text{Bi}_{0.35}\text{F}_{2.35}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$	0.57	[96]

Продолжение таблицы 1.4

Соединение	$\sigma_{373\text{K}}$, См/см	E_a , eV	Ссылка
$\alpha\text{-PbF}_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.48	[94]
$\beta\text{-PbF}_2$	$1 \cdot 10^{-4}$	0.45	[94]
$\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{F}_{2.1}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	-	[78]
$\text{Pb}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{F}_{2.2}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	-	[78]
$\text{Pb}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{F}_{2.3}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	-	[78]
$\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{0.4}\text{F}_{2.4}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	-	[78]
$\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.5}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$	-	[78]
$\text{Pb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{F}_{2.25}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0.39	[94]
$\text{Ba}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{F}_{2.05}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$	0.69	[97]

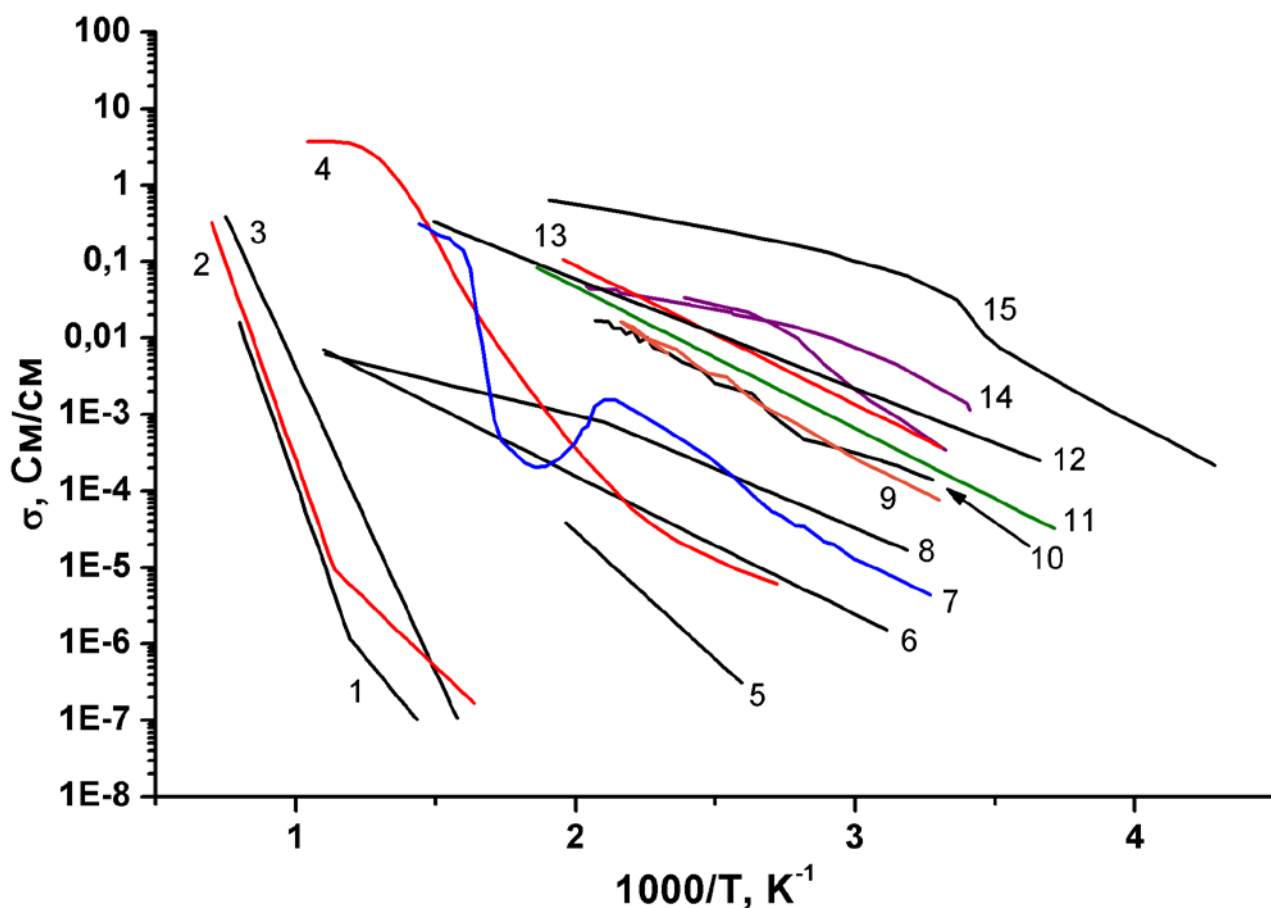


Рисунок 1.2.1 – Температурные зависимости удельной ионной электропроводности некоторых фтор-ионных проводников: SrF_2 (1), CaF_2 (2), BaF_2 (3), PbF_2 (4), NaBiF_4 (5) [12], LaF_3 (6), KBiF_4 (7) [78], CeF_3 (8), $\text{K}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ (9) [98], $\text{Rb}_{0.2}\text{Pb}_{0.5}\text{Bi}_{0.3}\text{F}_{2.1}$ (10) [99], KBiF_4 (11) [87], $\text{K}_{0.06}\text{Bi}_{0.94}\text{F}_{2.88}$ (12) [92], RbBiF_4 (13) [87], PbSnF_4 (14) [100], PbSnF_4 (15) [101]

Согласно литературным данным [95, 96, 102-104], спектры ЯМР ^{19}F рассматриваемых фторидов имеют, как правило, сложную форму, обусловленную совместным влиянием диполь-дипольных взаимодействий между магнитными ядрами, анизотропией магнитного экранирования и магнитной неэквивалентностью резонирующих ядер. Наличие анизотропии предполагается, учитывая результаты исследований флюоритовых твердых растворов в системах $\text{BiF}_3\text{-KF}$ [14, 105], $\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [96], $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ [91], фторидных стекол в системах $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-BaF}_2$ [106] и $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3\text{-KF}$ [107] и др. В ряде случаев спектр ЯМР ^{19}F состоит из асимметричной широкой и симметричной узкой компоненты. Учитывая, что для флюоритовых твердых растворов с избытком фтор-анионов в бинарных системах $\text{BiF}_3\text{-MF}_n$ характерно наличие нескольких фторидных подрешеток с различными динамическими свойствами, не исключено, что регистрация в спектрах ЯМР узкой компоненты (наряду с реориентациями висмутсодержащих группировок) вызвана появлением обмена между ионами фтора, принадлежащих разным фторидным подсистемам (ионы фтора в нормальных (кубических) и интерстициальных позициях). Такое заключение было сделано при исследовании твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [103], $\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [96] и др. [13, 87].

Процессы диффузии ионов фтора и натрия в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ с флюоритовой структурой и NaBiF_4 изучались методом ЯМР ^{19}F , ^{23}Na [102, 103, 108]. В [102, 108] отмечено, что в соединении NaBiF_4 отсутствует подвижность в натриевой подрешетке, тогда как в твердых растворах наблюдается диффузия ионов Na^+ [102]. Противоречивые данные о характере ионной подвижности во фторидной подрешетке соединения NaBiF_4 приведены в работах [102, 108]. Если по данным ЯМР [102] в диапазоне 173–473 К ионная подвижность в соединении NaBiF_4 выше 420 К представлена реориентациями фторсодержащих группировок, то трансформация спектров ЯМР ^{19}F в области 240–380 К, по мнению [108], вызвана появлением диффузии ионов фтора, причем по двум разным структурным позициям. Возможно, это противоречие объясняется тем, что были исследованы разные фазы соединения NaBiF_4 . В твердых растворах число высококомобильных ионов фтора, участвующих в диффузии, растет с увеличением

температуры [102]. В спектрах ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ при 175 К («жесткая решетка» в терминах ЯМР [55]) при помощи разделения спектра на компоненты удастся выделить ионы фтора, находящиеся в двух позициях, относящихся к кубическому и кубооктаэдрическому кластерам [103]. Выше и ниже некоторой температуры T_r идентифицированы два диффузионных механизма, один из которых отвечает независимому обмену между фторидными позициями внутри каждого кластера ($T < T_r$), а второй – обмену ионов фтора между кубическими и кубооктаэдрическими кластерами ($T > T_r$). Ближний порядок в этих твердых растворах формируется в результате процесса кластеризации, аналогичного тому, который наблюдается в твердых растворах $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [109].

Весьма перспективным в этой связи, на наш взгляд, является поиск новых тройных (двойных) систем, содержащих трифторид висмута, в которых можно получить твердые растворы, характеризующиеся высокой ионной проводимостью, и на их основе создать новые функциональные материалы. Одной из первых работ в этом направлении была работа по исследованию фазовой диаграммы системы $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--RbF}$, в которой был получен твердый раствор состава $65\text{PbF}_2\text{--}7\text{BiF}_3\text{--}28\text{RbF}$ [110]. Позже при изучении фазовых равновесий в системе $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--NaF}$ методом РФА при 673 К было установлено наличие твердых растворов с флюоритовой структурой в системах $\text{BiF}_3\text{--NaF}$, $\text{BiF}_3\text{--PbF}_2$ [111]. Были получены анионпроводящие твердые растворы со структурой флюорита содержащие одновременно трех- и четырехвалентные катионы в системах $\text{PbF}_2\text{--InF}_3\text{--BiF}_3$, $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4\text{--BiF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4\text{--InF}_3$. Образцы, показавшие наилучшую ионную проводимость, характеризуются наличием кластеров в виде двойных колонн, а соотношение элементов Zr/In и Bi/Zr стремится к $1/2$ [112, 113].

Результаты недавних исследований ионной подвижности и электрофизических свойств твердых растворов в тройных системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [14, 15, 99] свидетельствуют о наличии высокой ионной проводимости в этих твердых растворах, что позволяет отнести их к новому классу суперионных проводников. Анализ спектров ЯМР ^{19}F этих твердых растворов позволил просле-

дуть влияние температуры и состава на характер ионной подвижности, определить виды ионных движений во фторидной подрешетке и интервалы температур, в которых они реализуются. Установлено, что в твердых растворах в этих системах доминирующим видом ионных движений выше 350 К является диффузия ионов фтора. Рассмотрена зависимость характера ионной подвижности и транспортных свойств от природы и концентрации щелочного катиона в составе твердого раствора. Установлено, что все твердые растворы в этих системах имеют флюоритовую структуру и характеризуются высокими значениями корреляционной частоты движений ионов фтора и высокой ионной проводимостью (выше 10^{-2} См/см при температурах более 450 К). Наиболее высокую проводимость имеет образец $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{RbF}$: 2.6×10^{-2} См/см при 500 К [99]. Также к числу перспективных, несомненно, можно отнести недавно изученные системы $\text{KF-MF}_2\text{-BiF}_3$, в которых получены твердые растворы с флюоритовой структурой и высокой проводимостью [98]. Исследований ионной электропроводности висмутсодержащих тройных систем, включающих дифториды других элементов, тетрафториды, или PbF_2 в небольших концентрациях, нами в литературе не обнаружено.

1.3 Основные положения ЯМР-спектроскопии

Вкратце изложим основные понятия ЯМР-спектроскопии и соотношения, применявшиеся при исследовании неорганических фторидов в данной работе.

Как известно [6, 114-116], сущность явления ЯМР заключается в селективном поглощении энергии радиочастотного поля системой ядер (с магнитным моментом μ отличным от нуля), находящихся в магнитном поле B . Поглощение энергии происходит при условии, что магнитный вектор электромагнитного поля перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля, а частота радиочастотного излучения ν_0 удовлетворяет условию резонанса:

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi) B, \quad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение (скалярная величина, характерная для данного

сорта резонирующих ядер). Величина магнитного поля B , действующего на ядро, определяется величиной внешнего магнитного поля B_0 , эффектами магнитного экранирования резонирующего ядра и взаимодействия с магнитными полями других ядер, градиентом электрического поля, другими взаимодействиями. Наличие этих эффектов приводит к сдвигу и расщеплению (уширению) спектров (рисунок 1.3.1), ширина которых в твердом теле достигает десятков и сотен кГц [55, 114, 115, 117].

Для оценки важнейших взаимодействий, определяющих форму спектра пользуются приближением локальных магнитных полей [114]. В этом приближении действующее на ядро магнитное поле B отличается от внешнего B_0 на величину локального магнитного поля B_{xc} , определяемого электронной оболочкой ядра и полей $B_{лок}$, создаваемых соседними ядрами:

$$B = B_0 + B_{xc} + B_{лок} = B_0 (1 - \sigma) + B_{лок}, \quad (2)$$

где σ – постоянная экранирования, зависящая от электронного окружения ядра (химической связи). В случае твердого тела величина σ является тензором второго ранга с тремя главными компонентами σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} . Если объект исследования представляет собой поликристалл, величина σ для каждого кристалла будет зависеть от его ориентации по отношению к магнитному полю B_0 , что может значительно уширять линию ЯМР и повлиять на ее форму.

Важный источник уширения линий в спектрах ЯМР твердых тел – диполь-дипольные взаимодействия магнитных моментов ядер. В основном ширина сигнала ЯМР определяется величинами гироманнитных отношений и геометрией взаимного расположения ядер в образце.

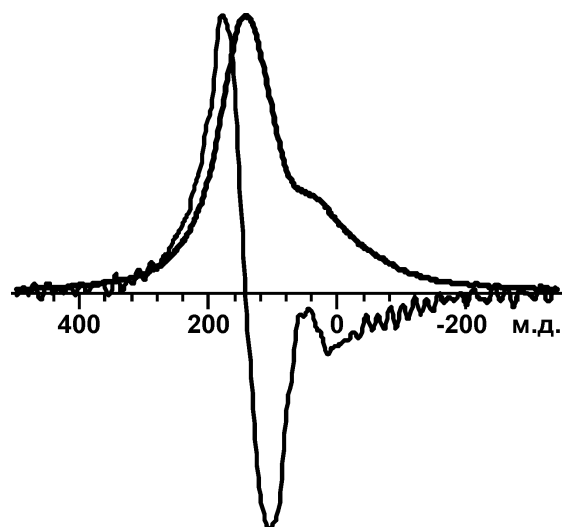


Рисунок 1.3.1 – Пример спектра ЯМР ^{19}F (первая производная и интеграл) для поликристаллов RbSb_2F_7 при $T = 300 \text{ K}$ и $B_0 = 7.05 \text{ Tл}$

Другим источником уширения линий в твердом теле являются взаимодействия электрического квадрупольного момента ядер Q с градиентом электрического поля q на резонирующем ядре. Квадрупольный момент ядер со спином равным $\frac{1}{2}$ (в частности, у ядра фтора) равен нулю, как и градиент электрического поля в случае кубической симметрии кристаллической решетки. Однако, в случае взаимодействия фтора с ядром, обладающим одновременно значительным квадрупольным и магнитным моментами (таким, как висмут или сурьма), это приводит к значительному уширению линии ЯМР фтора.

Ширина сигнала зависит и от степени однородности магнитного поля B_0 . Особенно это важно при наблюдении ЯМР в жидкостях. Для спектров ЯМР твердых тел требования к однородности магнитного поля менее жесткие – достаточным можно считать уровень $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ [55, 114]. При худшей однородности могут возникнуть трудности с регистрацией узких сигналов (например, от жидких эталонов либо диффундирующих ядер).

Необходимо отметить, что ширина линии является одним из параметров спектров ЯМР, несущим важную информацию о строении и физических свойствах вещества, и, в частности, о динамическом состоянии резонирующих ядер. В качестве меры ширины линии используют ширину на половине высоты ($\Delta H_{1/2}$), расстояние между особенностями спектра. Кроме ширины линии при анализе спектра принимаются во внимание частота, на которой наблюдается резонанс, форма линии, химический сдвиг и интегральная интенсивность.

В поликристаллических образцах, состоящих из множества мелких кристалликов, ориентация каждого из них относительно направления магнитного поля B_0 является произвольной, и, следовательно, форма спектра ЯМР определяется относительным числом возможных комбинаций углов θ и φ , при которых в данном поле B_0 наблюдается резонанс. Для нахождения результирующей формы резонансной линии $g(b)$ нужно выполнить усреднение по углам θ и φ [118]. Такая процедура была выполнена для случая спектра, форма которого определяется только анизотропией магнитного экранирования [119]. В получившиеся выраже-

ния для $g(b)$ входят эллиптические интегралы. Для случая, когда $\eta = 0$, форма линии в спектре ЯМР поликристалла описана в [120]. При этом спектр имеет характерную форму в виде «односкатной палатки». При замене дельта-функции гауссовым распределением, учитывающим уширение спектра за счет взаимодействия ядра с его окружением, получаем форму спектра, приведенную на рисунке 1.3.2. Параметр ширины уширяющей функции обозначается обычно символом β .

В случае если диполь-дипольные взаимодействия с окружением не могут рассматриваться как изотропные и моделироваться гауссовой или лоренцевой функцией, расчет формы спектров ЯМР становится более сложным. Для систем с числом взаимодействующих ядер 2-3 были получены аналитические выражения

[121, 122], а для правильных октаэдрических группировок – проведены численные расчеты [123]. Однако, для большинства практически важных систем расчет формы спектра является крайне сложным или вовсе невозможен. Для решения структурных задач при помощи ЯМР в таких случаях применяется метод моментов. Как было показано Ван-Флеком, моменты линии ЯМР можно рассчитать, исходя из структурных данных. С другой стороны, для наблюдаемого спектра ЯМР моменты могут быть рассчитаны по формуле приведенной в [120, 124]. В подавляющем большинстве случаев приложения метода моментов используется второй момент.

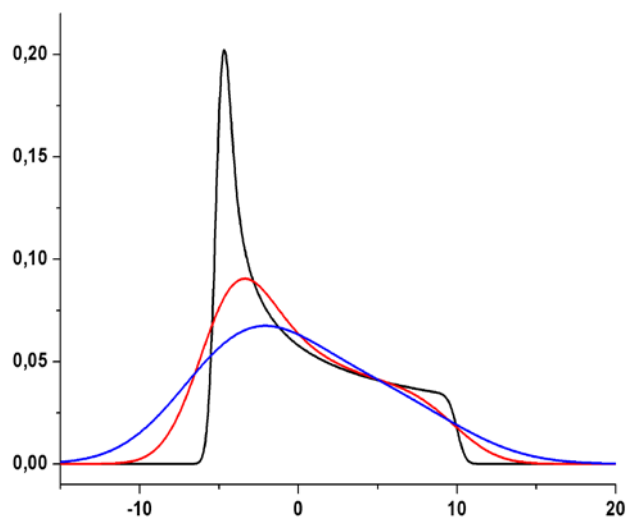


Рисунок 1.3.2 – Теоретически рассчитанная форма линии ЯМР поликристалла для случая аксиальной симметрии тензора магнитного экранирования при различных значениях уширяющего фактора. $\sigma_{\perp} = -5$, $\sigma_{\parallel} = 10$, $\sigma_{iso} = 0$

1.4 Спектроскопия ЯМР и внутренняя подвижность в твердом теле

Под внутренними движениями в кристаллических и аморфных телах, как известно, подразумеваются: вращательные и трансляционные перемещения атомов (ионов), диффузия и различные реориентации молекул, комплексных ионов и отдельных атомных фрагментов между равновесными положениями, отвечающими минимуму потенциальной энергии [115, 124-126]. Характер внутренних движений в твердых телах весьма разнообразен и в значительной мере зависит от внешних условий (температуры, давления и др.). Даже при очень низких температурах (ниже 20 К), кроме малых колебаний атомов около положения равновесия, в кристаллической решетке могут присутствовать реориентации ионов, например, аммонийных групп [127]. Ярким примером, иллюстрирующим связь между внутренней подвижностью и фундаментальными вопросами физики твердого состояния, является использование явления диффузии ионов в суперионных проводниках при создании элементов твердотельных источников тока [3, 128].

Основы теории влияния внутренней подвижности в твердых телах на спектры ЯМР были изложены в фундаментальной работе Бломбергера, Парселла и Паунда (теория БПП) [129], в работах Гутовского и Пейка [130, 131], которые дали аналитические выражения, связывающие характеристики внутренних движений в кристаллах с формой, шириной и вторым моментом спектров в ЯМР. Дальнейшее развитие теоретические аспекты этого явления получили в работах [132-137]. При низких температурах и высоких энергетических барьерах ионы (молекулы) занимают жесткие позиции в решетке, отвечающие минимуму потенциальной энергии [55, 138]. С увеличением энергии колебаний частицы (при повышении температуры), находящейся в потенциальной яме, возрастает вероятность преодоления потенциального барьера и перехода (иона, молекулы или атомной группировки) в другое равновесное состояние путем поворота на некоторый угол (реориентации), либо путем трансляции (перескока) в результате диффузии.

Уже в первых работах по изучению влияния подвижности в твердых телах на спектры ЯМР [129, 131, 139] было показано, что причиной изменений пара-

метров спектров ЯМР является изменение величины локального магнитного поля (ЛМП), действующего на ядро. Перескок атома из одной позиции в другую практически происходит мгновенно, в результате чего наблюдается усредненное значение ЛМП – $\langle \mathbf{b}_i(t) \rangle$. В большинстве случаев процесс внутренней подвижности можно описать временем корреляции τ_c , характеризующим среднее время жизни иона (частицы) в данном состоянии. Поскольку число молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления барьера E_a , пропорционально $\exp(-E_a/kT)$, то время корреляции подчиняется аррениусовской зависимости:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина, а τ_0 – период нулевых колебаний около положения равновесия ($\sim 10^{-12}$ с). Вместо времени корреляции используют и другой термин – частота корреляции ν_c , которая связана с τ_c соотношением: $2\pi\nu_c\tau_c = 1$. Характер влияния подвижности ядер на спектры ЯМР зависит от соотношения между величиной ν_c (или $\omega_c = 2\pi\nu_c$) и шириной линии для жесткой решетки ΔH (или $\Delta\omega$) ($\Delta H = \gamma\Delta B_0/2\pi$), составляющей обычно для диамагнитных веществ $10^5 \div 10^7$ Гц.

В диапазоне температур, когда частота корреляции и ширина линии становятся одного порядка, т.е. $\nu_c \approx \Delta\nu$, происходит изменение формы линии спектра ЯМР – уменьшение ширины видимой его части с температурой и соответствующее уменьшение величины второго момента.

В зависимости от применяемой аппаратуры и исследуемых веществ, может оказаться более надежным пользоваться в качестве характеристики спектра не вторым моментом, а шириной линии. Тогда, используя формулу Гутковского – Пейка [131], можно определить температурную зависимость частоты корреляции ν_c и высоты потенциального барьера E_a для активации реориентационного движения. Для этого нужно заменить второй момент квадратом ширины линии, где под шириной ΔB подразумевается, например, расстояние между максимумами производной:

$$\Delta B_T^2 = \Delta B_p^2 + (\Delta B_{\text{ж}}^2 - \Delta B_p^2) \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{\gamma \Delta B_T}{2\pi \nu_{\text{CT}}} \exp \left(\frac{E_a}{kT} \right) \right]. \quad (4)$$

В этой формуле индексы «ж» и «р» относятся к жесткой решетке и интенсивному реориентационному движению, ΔB_T и ν_{CT} – ширина и частота корреляции для температуры T , лежащей в пределах переходной области. Уо и Фединым [137] было показано, что с сопоставимой с выражением (4) точностью величина активационного барьера может быть оценена при помощи простого выражения:

$$E_a = 37 \cdot T_c \text{ (кал/моль) или } E_a = 1.61 \cdot 10^{-3} \cdot T_c \text{ (эВ)} \quad (5)$$

где T_c – в авторском варианте температура (в К), когда начинается сужение линии ЯМР. Однако во многих работах за эту величину принимают температуру середины перехода от широкой линии к узкой [55, 117, 124]. Иногда T_c связывают с температурой, при которой в спектре ЯМР появляется «узкая» компонента [140], отвечающая, например, возникновению в решетке диффузии ионов. Анализируя температурную зависимость ΔB_T , можно прямым способом оценить частоту движения данного иона, молекулы и т.п.

Второй момент линии ЯМР рассчитывается из структурных данных суммированием попарных межъядерных взаимодействий. В работе [131] (см. также [125]) была получена общая формула изменения второго момента при быстрых реориентациях молекулы вокруг фиксированной оси.

Сравнительный анализ опытного и рассчитанного (для разных форм внутренних движений молекул, ионов или атомных группировок) значений S_2 позволяет во многих случаях установить форму движения данной группировки в исследуемом диапазоне температур. При диффузии имеет место полное или частичное (в зависимости от симметрии кристалла) усреднение ЛМП, тогда как при ориентационном и колебательном движениях усреднение не является полным и сопровождается лишь сужением линии и изменением ее формы.

В случае быстрой диффузии иона по позициям с различными значениями тензора экранирования в лабораторной системе координат (вследствие химической неэквивалентности этих позиций или различной ориентации главных осей

соответствующих тензоров), результирующее эффективное экранирование будет определяться усредненным по всем позициям тензором экранирования:

$$\langle \delta \rangle = \frac{1}{N} \sum \delta_i. \quad (6)$$

В некоторых случаях (одним из которых является реориентация октаэдра MF_6) тензор экранирования будет усреднен до скаляра и спектр ЯМР будет представлять собой симметричную узкую линию. Если две компоненты нового тензора будут иметь близкие значения, спектр ЯМР будет иметь форму «односкатной палатки». Однако, в общем случае, усредненный тензор будет иметь различные главные компоненты, а спектр ЯМР представлять собой «двускатную палатку».

На практике возможно наблюдение нескольких типичных ситуаций [6, 141]. Самый простой случай – это когда переход, например, от жесткой решетки к какому-либо движению характеризуется плавным сужением резонансной линии, что отвечает динамически однородной системе, в которой все резонирующие ядра при данной температуре имеют одинаковую частоту движения. Энергия активации такого процесса легко оценивается по формуле Уо-Федина (5), а вид активируемого движения можно установить, если известны структурные данные.

Во многих случаях вследствие динамической неоднородности системы ядерных спинов, вызванной целым рядом причин [6, 141], наблюдается более сложный характер температурных зависимостей величин S_2 . В таких системах условие сужения ($\nu_c \approx \Delta\nu$) выполняется для разных групп ядер при разных температурах, и в переходной области спектр ЯМР будет представлен совокупностью широкой и узкой компонент. Интегральная интенсивность компонент отображает число атомов с разной подвижностью, а степень динамической неоднородности характеризуется протяженностью переходной области. По форме спектра в переходной области можно определить причину динамической неоднородности. Подробный анализ изменений в спектрах ЯМР для различных динамически неоднородных систем приведен в работах [6, 141].

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Регистрация и обработка спектров ЯМР

Спектры ЯМР записывали на многоядерном цифровом Фурье-спектрометре Bruker Avance AV-300 в широком диапазоне температур (150 – 570 К). Величина магнитной индукции составляла 7,0463 Тл. Кроме спектров ЯМР ^{19}F , ^1H с использованием многоядерных датчиков при различных температурах были записаны спектры ЯМР ^7Li (в ряде случаев с подавлением диполь-дипольных взаимодействий с фтором). Для регистрации спектров ЯМР с вращением образца под магическим углом (MAS) использовали датчик двойного резонанса с ротором из оксида циркония диаметром 4 мм. Скорость вращения ротора составляла 12-18 кГц.

Расчет вторых моментов S_2 спектров ЯМР (в Гс^2) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [120, 124]. Ширину линии $\Delta H_{1/2}$ (на половине высоты – в кГц) и интегральные интенсивности компонент спектров ЯМР измеряли с ошибкой не более 3 и 5% соответственно. Величины химических сдвигов δ (в м.д.) сигналов ЯМР ^{19}F измеряли относительно эталона C_6F_6 , (ХС C_6F_6 составляет -589 м.д. относительно газообразного F_2 , для которого $\delta(\text{F}_2) = 0$ м.д. [124]) с ошибкой не более 2 м.д. Хим. сдвиги резонансных линий в спектрах ЯМР ^7Li (150 – 420 К) измеряли относительно линии в спектрах разбавленного водного раствора хлорида лития. Хим. сдвиги линий в спектрах ЯМР ^1H определяли относительно тетраметилсилана (ТМС).

Симуляцию экспериментальных спектров ЯМР проводили по оригинальной компьютерной программе, которая позволяет разложить спектр на компоненты и определить их положение (ХС), интегральную интенсивность компонент (в % от общей площади спектра), ширину, второй момент, и тип функции, описывающий форму резонансной линии (Гаусс, Лоренц и др.). Площади узкой и широкой компонент спектра ЯМР отвечающие мобильным (частота корреляции $\nu_c > 10^4$ Гц, [55]) и «неподвижным» ($\nu_c \leq 10^4$ Гц) ионам были измерены с ошибкой ниже 5 %. Точность симуляции спектра составляла от 1 до 5 %. Энергию активации $E_{\text{ЯМР}}$ ло-

кальных (диффузионных) движений оценивали с помощью уравнения Уо-Федина $E_{\text{ЯМР}} = 0.0016 \cdot T_c$ (эВ) [55] с точностью 0,03 эВ. За T_c бралась начальная температура (абсолютная шкала) уменьшения величины S_2 (или ширины $\Delta H_{1/2}$) спектра ЯМР на соответствующих температурных зависимостях или температура при которой регистрируется «узкая» компонента в спектрах ЯМР, свидетельствующая о появлении высококомобильных ионов.

2.2 Методика измерения электрофизических свойств

Проводимость исследуемых образцов была изучена на таблетках, спрессованных под давлением 400 МПа вместе с впрессованными серебряными электродами. Измерения электропроводности проводились по двухэлектродной схеме в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в интервале 300 – 500 К на переменном токе с помощью прецизионного измерителя LCR-параметров HP-4284A в области частот 20 Гц - 1 МГц. Температура изменялась ступенчатым образом и контролировалась с помощью терморегулятора «Термодат 11Е». Измерения проводились в изотермическом режиме, перед каждым измерением образец выдерживался при заданной температуре в течение 15 мин.

Значения проводимости σ рассчитывались из значений объемного сопротивления образца, R_b , с помощью соотношения:

$$\sigma = \frac{1}{R_b \cdot \left(\frac{S}{L}\right)} \quad (7)$$

где S – площадь электродов, L – толщина таблетки. Объемное сопротивление образца определяли методом комплексного импеданса, т.е. с помощью подбора теоретических параметров стандартных эквивалентных схем под экспериментальные значения действительной (Z') и мнимой (Z'') составляющих комплексного импеданса (Z^*), обычно представляемых в виде годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$. Для исследуемых систем наилучший вариант был получен при использовании эквивалентной схемы, представленной на рисунке 2.2.1.

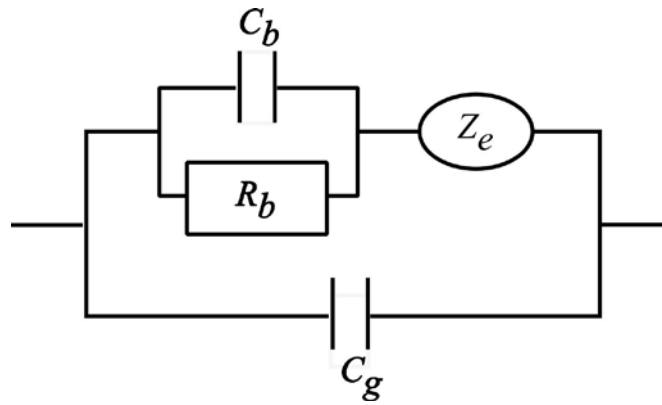


Рисунок 2.2.1 – Эквивалентная схема для обработки годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$. Обозначения: C_b – емкость материала; C_g – емкость токоподводов ячейки; Z_e – электродный импеданс

На приведенной схеме C_b – емкость материала; C_g – емкость токоподводов ячейки; Z_e – электродный импеданс, значение которого в исследуемых образцах хорошо описывалось элементом постоянной фазы (Constant Phase Element):

$$Z_e^* \approx Z_0 \cdot \omega^{-\alpha}, \quad (8)$$

где Z_0 – константа, ω – частота переменного тока; α – параметр, лежащий в пределах $0.5 < \alpha < 0.8$. В общем случае при $\alpha = 0$ электродный импеданс соответствует идеальному сопротивлению, при $\alpha = 0.5$ импеданс Z_e^* совпадает с диффузионным импедансом Варбурга Z_w^* , характерным для электрохимических процессов, лимитируемых диффузией, при $\alpha = 1$ электродный импеданс сводится к идеальной емкости.

Исследования проводимости были выполнены в лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии СО РАН под руководством д.х.н. Н.Ф. Уварова, а также часть измерений была проведена А.Б. Подгорбунским в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН.

2.3 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился порошковым методом на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) и D8 Advance (CuK_α -излучение). При идентификации состава исследуемых образцов использовались данные, полученные для модельных образцов, банки данных ASTM и PDF-2.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$, $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, LiSbF_4 и LiSb_2F_7 выполнен на дифрактометре Bruker Каппа APEX2. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по индексам граней монокристалла. Структура определена прямым методом и уточнена МНК в анизотропном приближении всех атомов. Уточнение заселенностей смешанных K, Rb-позиций проведены вместе с уточнением структурных параметров этих атомов при условии, что их позиционные и тепловые параметры совпадают. Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведены по программам APEX2. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC.

Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проведены сотрудниками лаборатории рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН к.х.н. Т.А. Кайдаловой, к.х.н. А.А. Удовенко, к.х.н. А.В. Герасименко.

2.4 Методика измерения термических свойств

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 фирмы NETZCH в интервале температур 150-450 К в режимах нагревания и охлаждения образца со скоростью 10 град/мин, в атмосфере аргона. С целью получения более надежных экспериментальных данных циклы нагревание-охлаждение образцов повторяли несколько раз. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в контейнер из алю-

миниевой фольги. Масса образцов составляла 13–16 мг. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К.

Исследования были проведены Н.Н. Савченко в лаборатории фторидных материалов Института химии ДВО РАН под руководством д.х.н. Л.Н. Игнатъевой.

2.5 Синтез фтороантимонатов(III) с гомогенной и смешанной катионными подрешетками

Исследуемые комплексные фтороантимонаты(III) ($MSbF_4$, MSb_2F_7 , $M - Li$, Na , K , Rb , Cs , NH_4 , и $CsRb_2Sb_4F_{15}$) были получены препаративным методом из водных растворов взаимодействием между трифторидом сурьмы SbF_3 с фторидами одновалентных катионов MF в широком интервале мольных отношений компонентов по методикам, описанным в [56, 142].

Образцы комплексных фтороантимонатов (III) с гетероатомными внешне-сферными катионами ($M_{1-x}M'_xSbF_4$ и $M_{1-x}M'_xSb_2F_7$, где M и M' – Na , K , Rb , Cs , NH_4) были получены из водных растворов изоморфным замещением катионов щелочных металлов и аммония в соответствующих фтороантимонатах(III) согласно [19, 20, 34, 60]. Отметим, что при визуальном анализе синтезированного образца $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF$ и индицировании полученной дифрактограммы выяснилось, что этот образец представляет собой смесь двух фаз, в котором основная по содержанию фаза (α -фаза) является поликристаллическим объектом и индицируется с параметрами соединения $RbSbF_4$, а вторая (β -фаза) – содержится в качестве незначительной примеси в виде мелких монокристаллов.

Синтез всех исследованных комплексных фтороантимонатов(III) был проведен сотрудниками лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН под руководством д.х.н., проф. Л.А. Земнуховой.

2.6 Синтез твердых растворов на основе трифторида висмута

Исходными веществами для получения твердых растворов на основе BiF_3 служили соответствующие фториды марки х.ч., предварительно высушенные в вакууме и обработанные гидродифторидом аммония с целью их очистки от примесей кислорода и OH^- групп. Синтез осуществлялся сплавлением в закрытом стеклоуглеродном или платиновом тигле соответствующих предварительно рассчитанных количеств фторидов сотрудниками лаборатории оптических материалов Института химии ДВО РАН под руководством д.х.н., проф. В.К. Гончарука согласно методикам, описанным в работах [15, 84, 143, 144].

ГЛАВА 3 Ионная подвижность и ионный транспорт в комплексных фторидах сурьмы(III) с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой

3.1 Структура, спектры ЯМР и ионная подвижность в комплексных фтороантимонатах(III) лития LiSbF_4 и LiSb_2F_7 [142, 145, 146]

Впервые в рядах тетра- и гептафтородиантимонатов(III) с щелочным катионом MSbF_4 и MSb_2F_7 были синтезированы координационные соединения LiSbF_4 и LiSb_2F_7 . Комплексные фтороантимонаты(III) лития предполагалось использовать в качестве модельных для сравнения со свойствами соединений переменного состава $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{SbF}_4$ либо $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$, где М – катион щелочного металла или ион аммония. Однако получить соединения с гетероатомной катионной подрешеткой не удалось.

LiSbF_4 (I). Кристаллы LiSbF_4 относятся к кубической сингонии, пространственная группа $\text{P2}_1\text{3}$, а элементарная ячейка содержит три молекулы. Все атомы сурьмы в ячейке эквивалентны друг другу, также как и в комплексах MSbF_4 (M = Na, Rb) [40, 43]. Основной структурной единицей в LiSbF_4 выступают группы SbF_3E , связанные между собой тройными фторидными мостиками в трехмерную структуру, и катионы Li^+ . Окружение атома сурьмы в комплексном соединении I состоит из трех атомов фтора (группа SbF_3) с длиной связи Sb-F $1.954(1) \times 3$ Å, что немного отличается от длин связи сурьма-фтор в кристаллической структуре трифторида сурьмы (III) (Sb-F 1.900(2), 1.900(2), и 1.937(2) Å [147]). Углы F–Sb–F в тетрафтороантимонате (III) лития и трифториде сурьмы также похожи.

Помимо трех атомов F(1), расположенных на близком расстоянии, координационная сфера атома Sb включает еще три атома фтора F(2) с длиной связи Sb-F 2.574 Å, которые достраивают координационную сферу сурьмы до искаженного октаэдра $[\text{SbF}_6]$. Симметричные тройные фторидные мостики F(2) связывают ближайшие группы SbF_3 в тримеры – анионные комплексы $[\text{Sb}_3\text{F}_{12}]^{3-}$, расстояние между атомами сурьмы в которых составляет 4.265 Å.

Тримеры соединяются вместе тройными мостиковыми атомами F(2) в анионную структуру $[\text{SbF}_4]_n^{n-}$. Катионы Li^+ распределены внутри этой структуры и дополнительно связывают группы SbF_3 между собой. Координационным полиэдром атома лития выступает правильный тетраэдр LiF_4 .

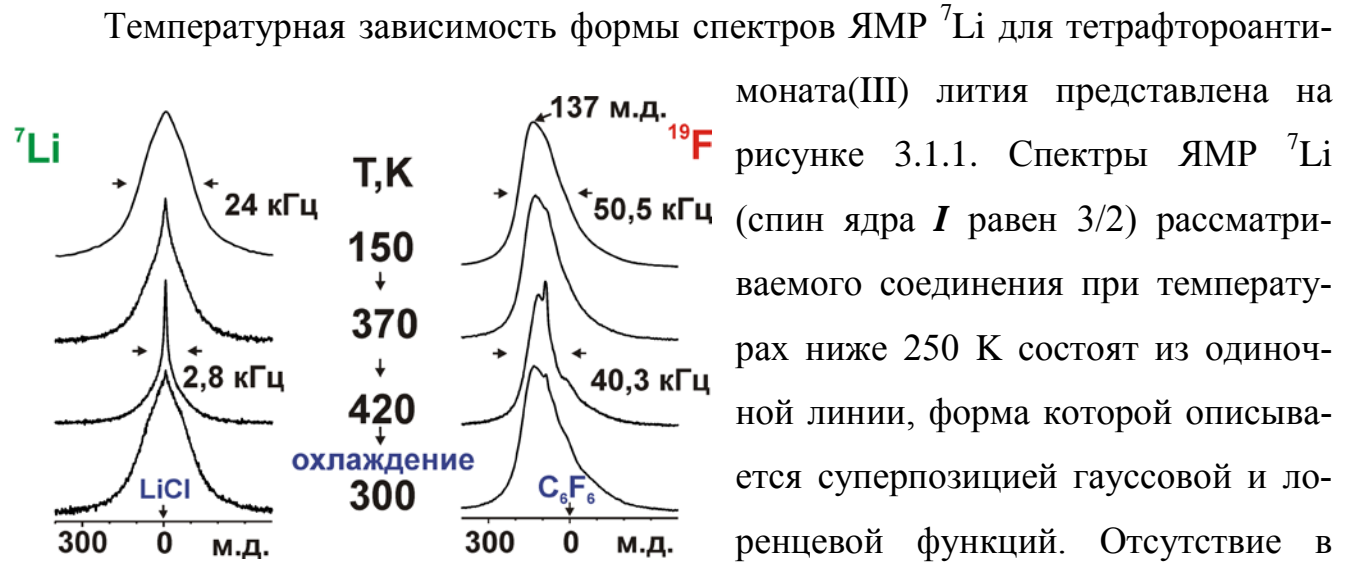


Рисунок 3.1.1 – Спектры ЯМР ^7Li , ^{19}F тетрафтороантимоната(III) лития LiSbF_4 при разных температурах

симметрии тензора ГЭП в позициях ионов лития в кристаллической решетке соединения. Сравнительно большая ширина линии (~ 24 кГц) свидетельствует о жесткости (в терминах ЯМР [115]) литиевых позиций в структуре соединения. Появление узкой компоненты в спектрах ЯМР ^7Li , принадлежащей высококомобильным ионам в литиевой подрешетке соединения LiSbF_4 , наблюдается выше 370 К. Интенсивность этой компоненты растет по мере повышения температуры и при максимальной температуре в эксперименте (420 К) на ее долю (по данным компьютерного моделирования) приходится не менее 40% общей площади спектра ЯМР ^7Li соединения LiSbF_4 (рисунок 3.1.1). Точно оценить площадь этой компоненты затруднительно из-за широкого основания резонансной линии ЯМР (рисунок 3.1.1). Учитывая зависимость площади узкой компоненты от температуры, можно предположить, что с повышением температуры (выше 420 К) количество ионов лития, участвующих в диффузии, будет увеличиваться.

Спектры ЯМР ^{19}F соединения LiSbF_4 при разных температурах показаны на рисунке 3.1.1. В интервале температур 150–450 К спектры состоят из сравнительно широкой асимметричной линии, форма которой практически не меняется в этом диапазоне температур. Ширина линии при изменении температуры 150→200 К уменьшается от 50.6→45.8 кГц и затем вплоть до 320 К остается неизменной. Учитывая форму линии, величину второго момента ($55\pm 5 \text{ Гс}^2$ при 150 К) и ее ширину, можно говорить об отсутствии ионных движений во фторидной подрешетке с частотами выше 10^4 Hz (жесткая решетка). С повышением температуры наблюдается дальнейшее уменьшение ширины (до 35.7 кГц при 450 К), которое может быть связано с появлением диффузионных процессов в литиевой подрешетке, что приводит к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий $\text{F} - \text{Li}$, дающих вклад в ширину линии по фтору. Выше 410 К в спектре ЯМР появляется «узкая» линия небольшой интенсивности с хим. сдвигом 84 м.д. (рисунок 3.1.1). Компьютерное моделирование спектра ЯМР при 470 К показывает, что площадь этой компоненты не превышает 2.5% от общей площади спектра. Поэтому можно утверждать, что ионная подвижность во фторидной подрешетке соединения LiSbF_4 в исследованном интервале температур (150 – 470 К) практически отсутствует. Отметим, что на кривой ДСК никаких эндоэффектов в области температур 300 – 520 К не зарегистрировано, а максимум температуры, при которой происходит плавление образца LiSbF_4 , составляет 528 К.

Сравнение данных ЯМР ^{19}F по исследованию ионной подвижности в образце LiSbF_4 и тетрафтороантимонатах(III) с катионами щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) [18, 23] показывает, что характер ионных движений во фторидной подрешетке в этих соединениях различен. Если в соединении LiSbF_4 ионные движения с частотами выше 10^4 Гц во фторидной подсистеме практически отсутствуют в исследованном диапазоне температур 150–490 К, то в соединениях с другими щелочными катионами они представлены как реориентациями комплексных анионов, так и диффузией фтор-ионов. При этом диффузия ионов фтора является доминирующим видом ионной подвижности в этих соединениях выше 490 К, что обеспечивает высокую ионную (суперионную) проводимость в тетрафтороанти-

монатах(III) натрия, калия, рубидия и цезия ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см при 490–505 К [18, 23]). Тем не менее, учитывая диффузию ионов в литиевой подрешетке, соединение LiSbF_4 также может оказаться хорошим ионным проводником.

LiSb_2F_7 (II). Соединение LiSb_2F_7 относится к ромбической сингонии, пр.гр. Pnma . Элементарная ячейка LiSb_2F_7 включает 4 формульные единицы, состоящие из групп Sb_2F_7 . Структура образована катионами Li^+ и димерными комплексными анионами $[\text{Sb}_2\text{F}_7]^-$, построенными из двух тригональных бипирамид SbF_4E (атомы сурьмы в них занимают эквивалентные положения), связанных между собой общей аксиальной вершиной – мостиковым атомом F(4).

Два других атома фтора F(1), F(2) и неподеленная электронная пара E 5s-электронов сурьмы располагаются в экваториальной плоскости бипирамиды. Атомы фтора, образующие тригональную бипирамиду $[\text{SbEF}_4]$, находятся от атома сурьмы на небольшом расстоянии (1.925–2.315 Å) и составляют его первую координационную сферу [37]. Еще три других атома фтора от соседних димеров (Sb–F 2.723, 2.773 и 3.069 Å) распо-

лагаются во второй координационной сфере в пределах суммы радиусов Ван-дер-Ваальса (3.55 Å). посредством этих дополнительных слабых связей $\text{Sb}\cdots\text{F}$ и ионных связей Li–F димеры соединяются в трехмерную структуру. Подобную структуру имеет также комплекс CsSb_2F_7 . Координационный полиэдр катионов Li^+ представляет собой тетрагональную пирамиду LiF_5 (Li–F $2 \times 1.928(4)$, $2 \times 1.987(4)$ и $1.948(6)$ Å).

Трансформация спектров ЯМР ^7Li , ^{19}F соединения LiSb_2F_7 показана на рисунке 3.1.2. В отличие от соединения LiSbF_4 , в котором до 40% ионов Li при 420 К принимают участие в диффузии, в литиевой подрешетке LiSb_2F_7 в интервале 150–420 К отсутствуют движения ионов с частотой выше 10^4 Гц. Некоторое

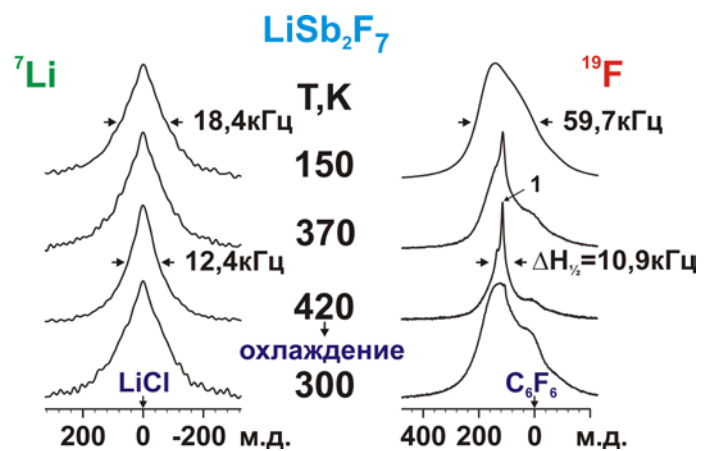


Рисунок 3.1.2 – Спектры ЯМР ^7Li , ^{19}F гексафтородиантимоната(III) лития LiSb_2F_7

сужение спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ выше 370 К вызвано частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий F–Li из-за появления локальной подвижности во фторидной подрешетке, которая появляется выше 290 К. При 320 К спектр ЯМР ${}^{19}\text{F}$ моделируется тремя линиями и на долю компоненты 1, отвечающей мобильным ионам фтора, приходится $\sim 8\%$ от общей площади спектра. Установлено, что вплоть до фазового перехода (обратимый эндоэффект при 427 К, $T_{\text{плавл.}}$ выше 470 К) число высокоподвижных ионов фтора в области 320–420 К остается практически неизменным. При этом линия 1 в спектре ЯМР сужается до ~ 2.4 кГц при 420 К, что говорит о наличии частичной диффузии во фторидной подрешетке LiSb_2F_7 .

3.2 Ионная подвижность, фазовые переходы и строение в тетрафтороантимонатах(III) $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ и $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ [148, 149]

Спектры ЯМР ${}^{19}\text{F}$ соединений $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (III) и $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ (IV) при разных температурах приведены на рисунках 3.2.1 и 3.2.2. Асимметричная форма

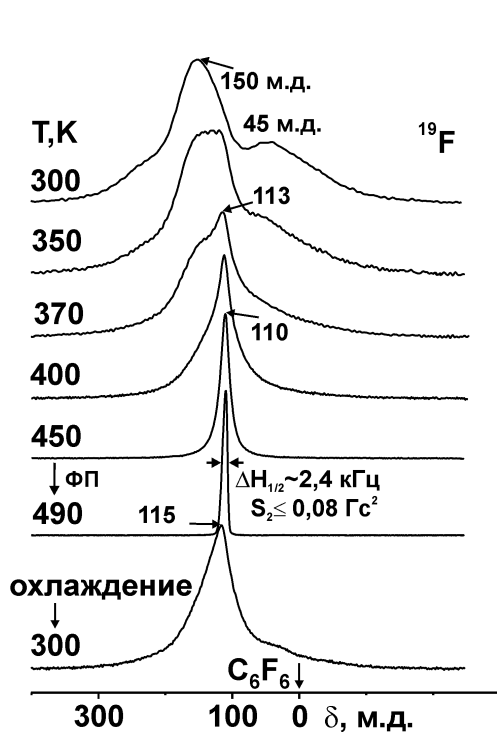


Рисунок 3.2.1 – Трансформация спектров ЯМР ${}^{19}\text{F}$ $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ при вариациях температуры

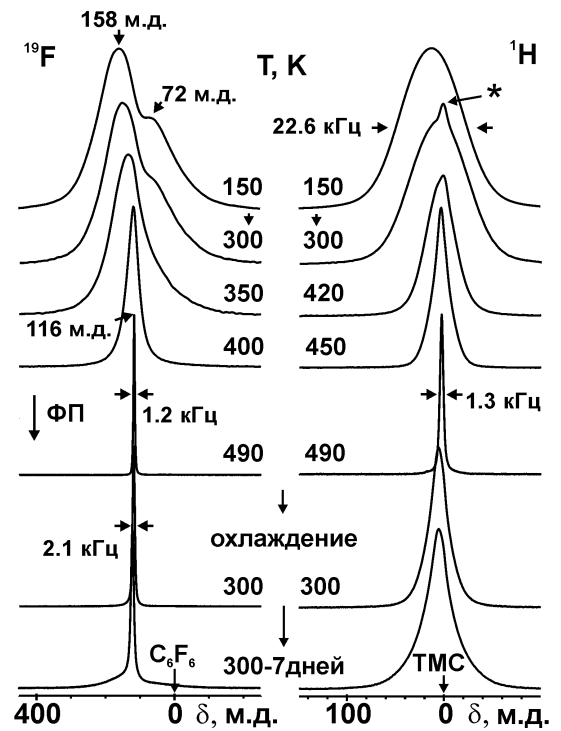


Рисунок 3.2.2 – Трансформация спектров ЯМР ${}^{19}\text{F}$, ${}^1\text{H}$ $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ с температурой.

* - сигнал от сорбированных молекул воды

спектров ЯМР обоих соединений ниже 330 К, обусловленная структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией хим. сдвига [19, 116], практически не меняется в области температур 150 – 300 К (рисунки 3.2.1 и 3.2.2) и наряду со значениями ширины $\Delta H_{1/2}$ (рисунок 3.2.3) и второго момента S_2 спектров ЯМР ($\approx 60\text{--}50 \text{ Гс}^2$) отвечает «жесткой» решетке (в терминах ЯМР). Наличие структурной неэквивалентности резонирующих ядер подтверждается данными MAS ЯМР ^{19}F . Так в спектре ^{19}F MAS ЯМР соединения $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ при 300 К вследствие усреднения диполь-дипольных взаимодействий и уменьшения анизотропии ХС регистрируются две линии с изотропными хим.

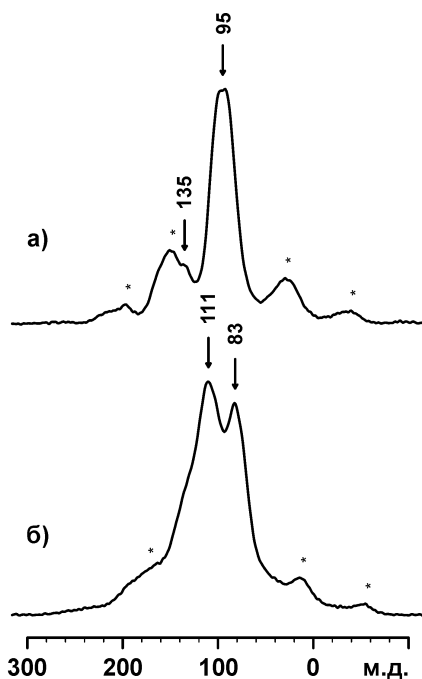


Рисунок 3.2.4 – Спектры MAS ЯМР ^{19}F соединений $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (а) и $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ (б). $T=300\text{K}$

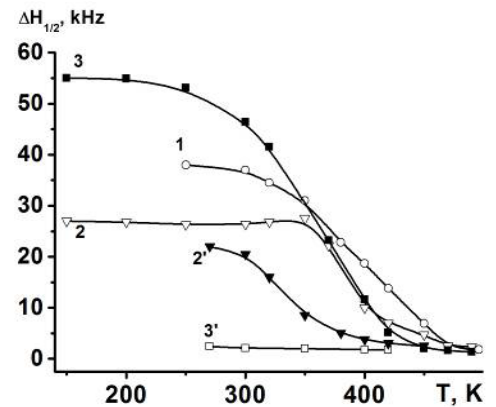


Рисунок 3.2.3 – Температурные зависимости полуширины спектров ЯМР ^{19}F $\Delta H_{1/2}$ соединений KSbF_4 (1), $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (2,2') и $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ (3,3'). Кривые 1–3 – нагрев; 2', 3' – охлаждение образцов

сдвигами равными 135 и 95 м.д. (рисунок 3.2.4). В спектре MAS ЯМР ^{19}F $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ регистрируются пики при 111 и 83 м.д. Локальные движения во фторидной подрешетке, судя по изменению формы спектра ЯМР (рисунки 3.2.1 и 3.2.2) и характера температурной зависимости величины $\Delta H_{1/2}$ (S_2), (рисунок 3.2.3), возникают в области температур 300–360 К. Регистрация относительно узкой компоненты в спектрах ЯМР ^{19}F ($\Delta H_{1/2} \approx 6 \text{ кГц}$), связанная с появлением высококомобильных ионов фтора, наблюдается при 370 К только для соединения $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (рисунок 3.2.1).

В спектрах ЯМР ^{19}F $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ в области температур 350–400 К происходит плавное

сужение линии (рисунки 3.2.2., 3.2.3), что отвечает динамически однородной сис-

теме, в которой все резонирующие ядра при данной температуре имеют одинаковую частоту движения. Из анализа ширин спектров ЯМР ^{19}F KSbF_4 и соединений **III** и **IV** в области температур 370–450 К (рисунок 3.2.3) видно, что более узкая ширина спектра наблюдается для соединений с гетероатомными катионами, что может свидетельствовать о более интенсивных локальных движениях во фторидной подрешетке этих соединений по сравнению с KSbF_4 . Одной из причин увеличения числа мобильных ионов фтора в соединениях **III** и **IV** может быть замещение ионов калия в составе катионной подрешетки этих соединений ионами с более высокой поляризуемостью, что, как известно [2], способствует уменьшению энергии активации локальных движений. Величина поляризуемости у ионов аммония, рубидия и калия составляет 1.61, 1.49 и 0.89 Å^3 соответственно [150]. При 420 К по данным компьютерного моделирования спектры ЯМР соединений **III**, **IV** и KSbF_4 можно представить широкой и узкой компонентами, причем на долю последней приходится ~ 35 , 55 и 30% от общей площади спектра в перечисленных соединениях соответственно. При 490 К в спектрах ЯМР всех трех соединений остается одна компонента с шириной ≈ 2.4 , 1.3 и 1.8 кГц ($S_2 \leq 0.05 \text{ Гс}^2$) и хим. сдвигом 110, 116 м.д. (рисунки 3.2.1, 3.2.2) и 104 м.д. для KSbF_4 [19]. Эти данные свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии ионов фтора в соединениях **III** и **IV**. В пользу данного заключения можно привести высокую ионную проводимость σ в соединениях $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ ($x \leq 0.6$, $0.75 \leq x < 1$) [19], $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ [20] и KSbF_4 [16, 19]: σ выше 10^{-3} – 10^{-2} См/см при 450–500 К.

Необходимо отметить, что выше 450 К наблюдается трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединений **III** и **IV**: относительно симметричная линия сужается и преобразуется в линию с аксиальной анизотропией тензора химического сдвига («односкатная палатка» – рисунок 3.2.5, а). Аналогичные изменения происходят и в спектрах ЯМР KSbF_4 выше 460 К [19]. В общем случае такой вид спектра (рисунок 3.2.5, б) характерен для поликристаллического образца, резонирующие ядра в котором обладают аксиальной симметрией тензора магнитного экранирования (ТМЭ) [55, 116]. В данном случае параметры этого тензора равны: $\delta_{\perp} = 109$ м.д.,

$\delta_{\parallel} = 117$ м.д. для **III**, $\delta_{\perp} = 115$ м.д., $\delta_{\parallel} = 123$ м.д. для **IV** в области температур 490-450 К. Регистрация сигнала такой формы при наличии выше 450 К диффузии во фторидной подрешетке означает, что полного усреднения ГМЭ ядер фтора не

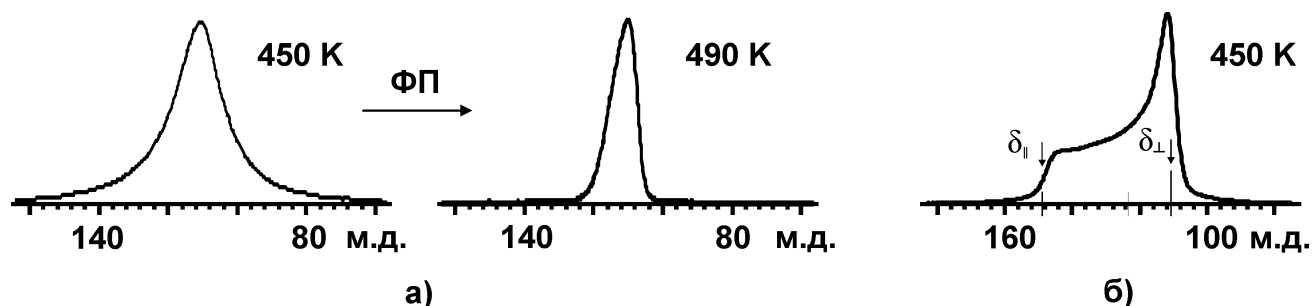


Рисунок 3.2.5 – Форма спектров ЯМР ^{19}F соединений $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (а) и $(\text{NH}_4)_6\text{KNH}_4\text{F}_{23}$ [152] (б) при различных температурах

происходит (см. формулу б). Отметим, что подобный спектр при диффузии ионов F^- наблюдается, например, в соединениях $(\text{NH}_4)_6\text{MZr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ [151, 152], M_2ZrF_6 ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$) [151, 153] и др. При этом постоянство величины хим. сдвига линии ЯМР ^{19}F в процессе изменения температуры $420 \rightarrow 490$ К может свидетельствовать о вакансионном механизме движений ионов фтора по позициям в решетке [6].

Спектры ЯМР ^1H соединения $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ в диапазоне температур 150-300 К представлены одиночной линией с шириной $\approx 22.6\text{--}20.7$ кГц; $S_2(\text{H}) \approx 6.4\text{--}5.0$ Гс², описываемой суперпозицией гаусса и прямоугольника (рисунок 3.2.2). В области 300–420 К заметное сужение спектра (до 11.2 кГц) связано с частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий $\text{F}\text{--}\text{H}$, вследствие появления локальных движений во фторидной подрешетке. Анализ формы, ширины и второго момента спектров ЯМР ^1H исследуемого образца в диапазоне температур 150–400 К и литературных данных показывает, что наблюдаемые параметры спектров являются характерными для изотропных реориентаций ионов NH_4^+ в кристаллах [19, 58, 154]. В области температур 420–450 К происходит трансформация формы спектра ЯМР ^1H , связанная с дальнейшим его сужением и появлением узкой компоненты. При этом на кривых ДСК потери веса не зафиксировано. При 450 К спектр моделируется двумя линиями, одна из которых (с шириной \approx

2.4 кГц), по-видимому, принадлежит ионам аммония, участвующим в диффузии (ее площадь составляет $\approx 17\%$ от общей площади спектра ЯМР), а более широкая компонента ($\Delta H \approx 8$ кГц) – изотропно реориентирующимся ионам NH_4^+ ($X_C = 2.5$ и 2.8 м.д. соответственно). С повышением температуры до 470 К на долю узкой лоренцевой компоненты, отвечающей высококомобильным ионам аммония, приходится уже 48% общей площади спектра, а выше 485 К – все 100%. При этом линия сужается до 1.2 кГц ($S_2 = 0.1$ кГц²), что свидетельствует о доминирующей роли диффузии в аммонийной подрешетке. Отметим, что возможность появления диффузии ионов NH_4^+ во фтороантимонатах(III) аммония ($\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, NH_4SbF_4) рассмотрена, например, в [23, 58], а для фтороцирконатов аммония $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ доказана в работах [153, 155-157].

По данным ДСК (рисунок 3.2.6) для соединения $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ в области 300–500 К зафиксирован эндозффект с максимумом при 495 К (плавление образца выше 520 К), отвечающий фазовому переходу, в результате которого образуется высокотемпературная β' -фаза с высокой подвижностью ионов фтора. Можно предположить, что интенсивные динамические процессы во фторидной подрешетке соединения, происходящие выше 450 К, обусловлены этим фазовым переходом. Что касается соединения $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$, то на

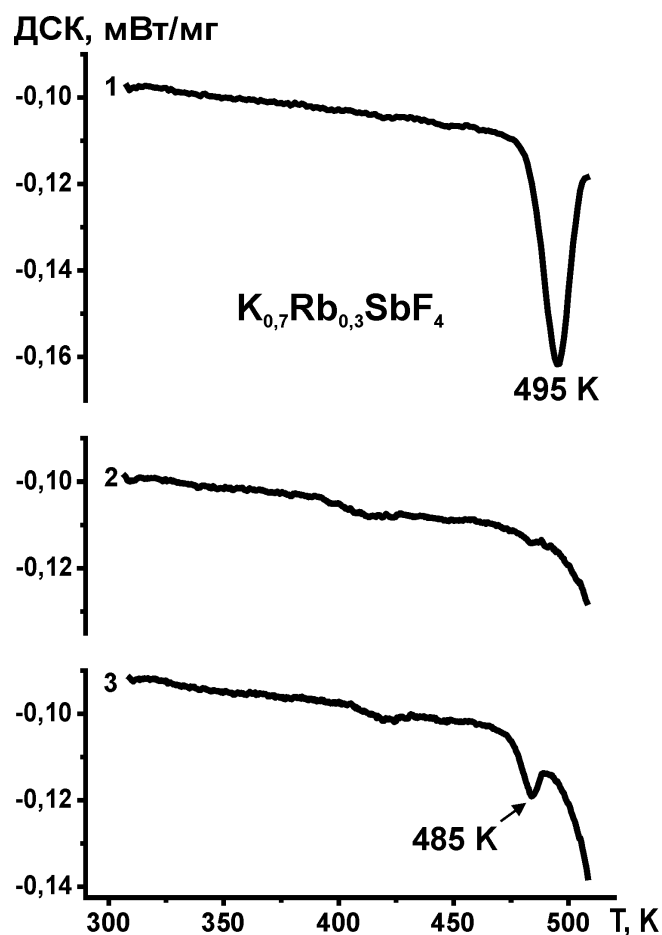


Рисунок 3.2.6 – ДСК кривые нагревания кристаллической фазы $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ при разных условиях: 1 – первый нагрев, 2 – второй нагрев после охлаждения образца, 3 – нагрев того же образца через 7 дней

кривой ДСК максимум эндоэффекта зафиксирован при 450 К (плавление образца выше 500 К). В образующейся β' -фазе диффузия во фторидной подрешетке становится доминирующим процессом выше 450 К ($S_2 \leq 0.08 \text{ Гс}^2$), тогда как в аммонийной подрешетке 100% концентрация высокоподвижных ионов достигается выше 480 К.

Кристаллические структуры α - и β - полиморфных модификаций соединения $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ имеют близкое строение. Обе структуры моноклинные (пр.гр. $P2_1/m$), основными структурными единицами в них являются статистически за-

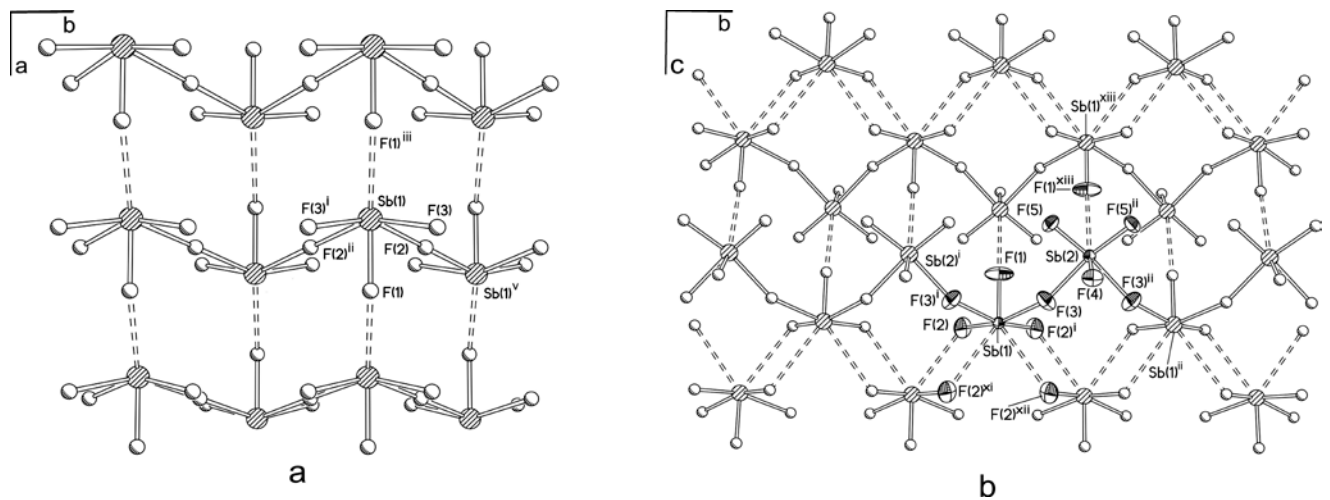


Рисунок 3.2.7 – Структура полимерных слоев $[\text{SbF}_4]^{2-}$ в структурах $\alpha\text{-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (a) и $\beta\text{-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (b)

мещающие друг друга катионы K^+ и Rb^+ и комплексные анионы $[\text{SbF}_4]^{2-}$, связанные в зигзагообразные цепочки мостиковыми атомами фтора (рисунок 3.2.7). В ближайшее координационное окружение атомов сурьмы входит по пять атомов фтора, а с учетом неподеленной пары электронов координационный полиэдр сурьмы можно описать как искаженный октаэдр SbF_5E (ψ -октаэдр). Атомом фтора из второй координационной сферы изолированные Sb -цепи в структуре $\alpha\text{-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ объединены в слои, параллельные плоскости $(1\ 0\ 0)$. Координационным полиэдром катионов калия (рубидия) в структуре $\alpha\text{-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ является десятивершинник. В структуре $\beta\text{-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ изолированные цепи Sb -полиэдров связаны в слои параллельно плоскости $(1\ 0\ 0)$ посредством трех атомов фтора

второй координационной сферы атомов сурьмы. Позиции ионов K^+ и Rb^+ имеют координационные числа 7 и 11.

К основным отличиям в кристаллических постройках α - и β -модификаций следует отнести особенности распределения катионов по катионным позициям и пространственную ориентацию Sb -полиэдров относительно друг друга. Так в структуре α - $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ имеется по одной неэквивалентной позиции атомов Sb и катионной позиции, в которой катионы калия и аммония статистически замещают друг друга. Мостиковый атом F(2) расположен в центре симметрии структуры, что приводит к формированию линейной мостиковой связи $Sb(1)-F(2)-Sb(1)$.

В отличие от α -модификации, в структуре β - $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ содержится по две неэквивалентных катионных позиции и атомов сурьмы. Объем элементарной ячейки (ЭЯ) β - $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ практически вдвое превышает объем ЭЯ α -модификации, число формульных единиц в ячейке, также удвоено. Мостиковые атомы F(3) занимают в структуре общую позицию, что способствует формированию изогнутых мостиковых связей $Sb-F-Sb$: угол $Sb(1)-F(3)-Sb(2)$ равен $141.79(6)^\circ$.

Учитывая полученные структурные данные, можно предположить, что в процессе нагрева образца в цепочке из октаэдров SbF_5E образуются вакансии, по которым происходит миграция ионов фтора. Причем, согласно данным ЯМР ^{19}F , перемещение ионов фтора происходит в выделенном направлении (вдоль цепочки) – анизотропная диффузия, что и отражается на характере спектров ЯМР. По-видимому, именно цепочечное строение соединения $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ способствует появлению высокой фтор ионной подвижности, как это было установлено ранее для фтороцирконатов с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой [151, 152].

Характерно, что при охлаждении обоих соединений ($490 \rightarrow 300$ К) спектры ЯМР ^{19}F образцов **III** и **IV** не соответствуют исходным спектрам (до нагрева – рисунки 3.2.1, 3.2.2). В отсутствие процессов разложения (плавления) это может свидетельствовать о сохранении образованной в результате ФП β' -модификации $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$, и о «замораживании» высокотемпературной фазы $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$. Подтверждением сказанному может служить отсутствие экзоэффекта на кривой

ДСК при охлаждении образца **III** от 500 до 300 К (рисунок 3.2.6). Однако через неделю на кривой ДСК фиксируется слабый эндоэффект при более низкой температуре (485 К), и с течением времени наблюдается его рост и смещение в область более высоких температур. Отметим, что ширина (как и форма) спектра ЯМР ^{19}F этого образца после одного цикла нагрев – охлаждение (150→490→300 К) в течение трех месяцев при комнатной температуре изменяется незначительно: от 16.7 до 20 кГц по сравнению с шириной и формой спектра ненагретого образца: 27.5 кГц при 300 К (рисунки 3.2.1, 3.2.3), что свидетельствует о некоторой стабильности β' -модификации $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$. Проведенные ЯМР исследования показали, что

для этой фазы характерно наличие тех же динамических процессов, что и для исходной модификации. Однако существенным различием является то, что развитие локальной подвижности (трансляционной диффузии) во фторидной подсистеме β' -модификации $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ начинается при более низких температурах по сравнению с исходной фазой, о чем свидетельствует анализ ширины и формы спектров ЯМР. Более того, по мере увеличения числа циклов нагрев – охлаждение

β' -модификации $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ (300→490→300→490→300 К ...) до пяти диффузия во фторидной подрешетке β -фазы становится доминирующим видом ионной подвижности при 350 К (ширина спектра ЯМР равна 2.6 кГц), а при охлаждении до 300 К $\Delta H_{1/2}$ равна ≈ 4.3 кГц (рисунок 3.2.8), т.е. процессы диффузии ионов фтора сохраняются в этой фазе уже и при комнатной температуре. С увеличением числа циклов n ширина спектра ЯМР ^{19}F β - $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ при комнатной температуре также уменьшается (рисунок 3.2.8).

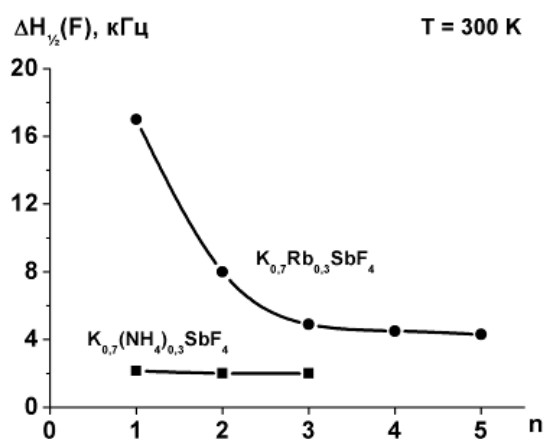


Рисунок 3.2.8 – Зависимость полуширины спектров ЯМР ^{19}F $\Delta H_{1/2}$ соединений $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ и $\text{K}_{0.7}\text{NH}_4\text{SbF}_4$ при температуре 300 К от числа циклов нагрева n (нагрев-охлаждение 300 → 490 → 300 К)

Более глубокий гистерезис параметров спектров ЯМР наблюдается при охлаждении образца $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$. При повторном нагревании образца на кривой ДСК (также как и для образца **III**) отсутствует эндоэффект при 450 К, но при этом появляется эндоэффект в районе 470 К, который может свидетельствовать о новом фазовом переходе, практически не влияющим на ход динамических процессов в образце. Следует отметить, что по данным РСА после нагревания до 460 К соединение претерпевает фазовый переход с образованием модификации с моноклинной элементарной ячейкой с параметрами $a=12.820(6)$, $b=6.069(3)$, $c=14.085(7)$ Å, $\beta=108.02(3)^\circ$. Дальнейшее нагревание до 490 К сопровождается вторым фазовым переходом и соединение индицируется также в моноклинной сингонии, но с другими параметрами ячейки. При 300 К спектр ЯМР ^{19}F охлажденного образца **IV** после первого нагрева (рисунок 3.2.2) состоит из одиночной линии с шириной 2.15 кГц ($S_2 \approx 0.12 \text{ Гс}^2$), форма которой, как и для спектра при 490 К, описывается аксиальной анизотропией тензора химического сдвига («односкатная палатка»). По данным ЯМР β' -фаза $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ стабильна в течение нескольких суток при комнатной температуре ($\Delta H_{1/2} \approx 2$ кГц, рисунки 3.2.2, 3.2.3), но с течением времени начинается обратный переход β - $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ в исходную модификацию (рисунок 3.2.2).

Отметим, что аналогичная ситуация характерна и для суперионника $KSbF_4$ [16, 19], β -фаза которого принадлежит к кубической сингонии и имеет искаженную структуру типа флюорита, в которой атомы калия и сурьмы образуют разупорядоченную подрешетку [16]. При этом атомы фтора занимают не только тетраэдрические позиции в структуре этой фазы, но и октаэдрические, что способствует развитию трансляционной диффузии ионов фтора.

Несколько иная ситуация наблюдается в спектрах ЯМР 1H охлажденного образца **IV**. При охлаждении $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ ($490 \rightarrow 300$ К) ширина спектра увеличивается от 1.3 до 6.5 кГц, а сам спектр при 300 К состоит из широкой (≈ 9.5 кГц) и узкой (≈ 4 кГц) компонент с отношением площадей $\approx 44:56$. Через неделю ширина спектра $\Delta H_{1/2}$ увеличивается до 8.7 кГц ($T = 300$ К), а отношение интегральных интенсивностей компонент становится равным $\approx 50:50$ ($S_2 = 3 \text{ Гс}^2$). Та-

ким образом, можно предположить, что в охлажденной β' -фазе $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ диффузия ионов аммония не является доминирующим процессом (имеется минимум два вида движений в аммонийной подрешетке: изотропные реориентации ионов NH_4^+ и диффузия этих ионов).

3.2.1 Ионная проводимость в соединениях $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ [148]

Принимая во внимание результаты ЯМР исследований, указывающих на наличие диффузии ионов в соединениях III и IV, и данные о проводимости кристаллических фаз соединений $K_{1-x}(NH_4)_xSbF_4$ [19], $K_{1-x}Cs_xSbF_4$ [20] и $KSbF_4$, сообщавшиеся ранее [16, 19], можно ожидать, что изучаемые образцы также обладают высокой ионной проводимостью порядка 10^{-4} – 10^{-2} См/см при температурах 450–490 К. Для подтверждения данного предположения с помощью метода комплексного импеданса была измерена проводимость фтороантимонатов (III) $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$.

Объемное сопротивление R_b было вычислено из анализа амплитудно-фазовой частотной характеристики (АФЧХ). Проводимость образца была рассчитана из значения R_b с помощью соотношения (7).

Проводимость свежеприготовленного образца $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-8}$ См/см, что весьма невелико, но превосходит на порядок проводимости $KSbF_4$ и $K_{0.7}(Rb)_{0.3}SbF_4$ (рисунок 3.2.9). Температурные зависимости проводимости представлены в Аррениусовской форме:

$$\sigma = (A/T) \exp(-E_a/kT), \quad (9)$$

где A – предэкспоненциальный коэффициент, E_a – энергия активации.

При нагревании образец $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$, также как и $KSbF_4$, претерпевает диффузионный фазовый переход второго рода, в результате которого превращается в β' -фазу, продолжающую существовать в широком диапазоне температур (340–490 К). Фазовый переход сопровождается значительным изменением экспериментальной энергии активации и увеличением проводимости образца

$K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ вплоть до значений порядка 10^{-2} См/см при 480–495 К. Высокотемпературная β -фаза $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$, образуемая при нагревании до 490 К, после охлаждения сохраняется и остается стабильной при комнатной температуре еще несколько дней. Ионная проводимость быстро охлажденной β -фазы $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ при 300 К составляет 2.5×10^{-6} См/см, что намного превосходит её значение для α -фазы ($\sim 10^{-8}$ См/см). Высокая проводимость и низкое значение энергии активации позволяет отнести β -фазу данного соединения к типичным суперионным проводникам. Эти соединения, также как и $KSbF_4$, можно рассматривать как потенциальные твердые электролиты, которые могут использоваться в твердотельных электрохимических элементах. В отличие от $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ высокотемпературная β -фаза $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ имеет относительно низкую проводимость и практически не сохраняется при охлаждении.

Сравнение транспортных свойств всех трех соединений $KSbF_4$, $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ показывает, что замещение катионов калия в тетрафтороантимонате калия вторым видом катионов (NH_4^+ или Rb^+) приводит к следующим эффектам:

- снижению ионной проводимости и увеличению энергии активации для проводимости в высокотемпературной фазе;
- увеличению скорости трансформации низкотемпературной фазы из охлажденной метастабильной высокотемпературной фазы.

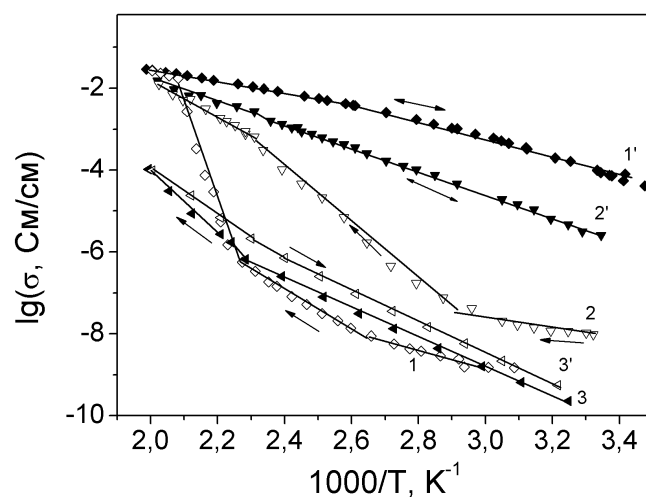


Рисунок 3.2.9 – Температурные зависимости электропроводности образцов $KSbF_4$ (1, 1'), $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$ (2, 2') и $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ (3, 3'). Кривые 1, 2 и 3 соответствуют первому нагреву, 1', 2' и 3' были получены после охлаждения и повторного нагрева

Оба эффекта возрастают с увеличением разницы в размерах между катионами калия и замещающего его катиона. Возможно, внедрение относительно крупного катиона рубидия в структуру высокотемпературной β -фазы тетрафтороантимоната калия приводит к сильным локальным искажениям кристаллической решетки вокруг введенных катионов. Это может приводить к дестабилизации высокотемпературной фазы и затруднению диффузии ионов фтора.

3.3 Ионная подвижность в соединении $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$ [158]

Спектры ЯМР ^{19}F соединения $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$ (V) при разных температурах приведены на рисунке 3.3.1. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов при вариации температуры связана с изменением характера ионной подвижности во фторидной подрешетке. Асимметричная форма спектров ЯМР ниже 350 К, обусловленная структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией химического сдвига [19, 120], практически не меняется в области температур 150—330 К и наряду со значениями ширины $\Delta H_{1/2}$ и второго момента S_2 резонансной линии (рисунок 3.3.2) отвечает «жесткой» решетке (в терминах ЯМР). Локальные движения во фторидной подрешетке, судя по изменению формы спектра ЯМР и характера температурной зависимости величины S_2 , возникают в области температур 330-350 К. Появление относительно узкой компоненты в спектрах ЯМР наблюдается при 400 К. С повышением температуры до 450 К в спектрах ЯМР соединения V остается одна компонента с шириной порядка 5.5-5.3 кГц ($S_2 \approx 1.5 \text{ Гс}^2$) и химическим сдвигом 104 м.д. (см. рисунок 3.3.1). Эти данные свидетельствуют о высокой мобильности ионов во фторидной подрешетке. Исследова-

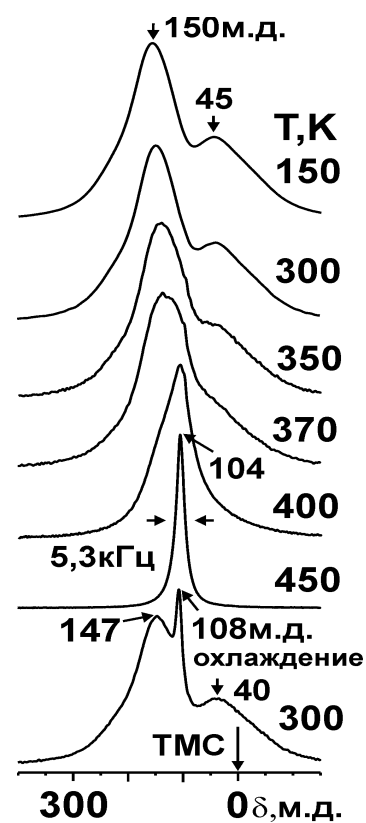


Рисунок 3.3.1 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$ при вариации температуры

ния при более высоких температурах не проводились, так как согласно данным ДСК в образце **V** выше 450 К возможно отщепление ионов аммония и разрушение комплекса.

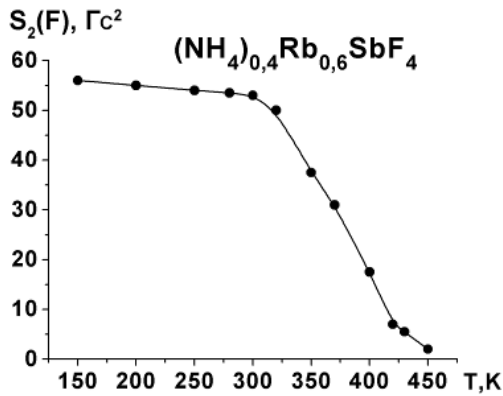


Рисунок 3.3.2 – Температурная зависимость $S_2(F)$ спектров ЯМР ^{19}F $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$

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 [19, 154, 159]. При этом на кривых ДСК потери веса не зафиксировано. Для соединения $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$ на кривой ДСК в интервале температур 300–450 К отсутствуют тепловые эффекты (плавление образца выше 453 К).

Характерно, что при охлаждении соединения **V** (450 → 300 К) его спектр ЯМР ^{19}F не соответствует исходному спектру ЯМР (до нагрева – рисунок 3.3.1). Наряду с линиями, принадлежащими исходной фазе, присутствует сравнительно узкая компонента с химическим сдвигом, характерным для высокотемпературной фазы, что в отсутствие процессов разложения (плавления) может свидетельствовать о переохлаждении высокотемпературной фазы и ее некоторой стабильности при комнатных температурах в течение определенного времени. 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 образца появление узкой компоненты в спектре ЯМР ^{19}F не зафиксировано.

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 $\approx 22.5\text{--}20$ кГц; $S_2(\text{H}) \approx 5.4\text{--}4.4$ 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

Учитывая наличие диффузии в соединении $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$ и данные электрофизических исследований для кристаллических фаз состава $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ [19], $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ [20], можно надеяться на высокую ионную проводимость в области высоких температур и в исследованном образце ($\approx 10^{-4}$ — 10^{-2} См/см).

3.4 Ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях переменного состава $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$) [60, 62, 160]

В разделах 3.4.1 и 3.4.2 будут рассмотрены результаты исследования динамических процессов в твердых растворах на основе гептафтородидантимонатов цезия – калия и цезия – аммония в сравнении с исходными модельными соединениями, описанными в работе [6], а также приведены данные, полученные при использовании спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле.

Форма статических спектров ЯМР ^{19}F при температурах ниже 300 К практически одинакова как для стехиометрических образцов (CsSb_2F_7 (VI), KSb_2F_7 (VII), $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ (VIII)), так и соединений с гетероатомными катионами (рисунок 1.1.11). Общая ширина спектра, характер его асимметрии и хим. сдвиг основной компоненты определяются природой внешнесферного катиона. Наблюдаемая с температурой трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов CsSb_2F_7 , KSb_2F_7 , $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, $\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (IX) и $\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (X), $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (XI) и $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (XII) обусловлена активацией локальных движений ионов фтора с частотами выше 10^4 Гц и связана с появлением в спектрах новой («узкой») линии, отвечающей высококомобильным 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 [6, 120]. Однако если в образце CsSb_2F_7 диффузия ионов фтора становится доминирующим процессом выше 440 К, то в соединении KSb_2F_7 только ≈ 11 % фтора участвуют в диффузии при 490 К, а в остальной части фторидной подрешетки наблюдаются реориентации фторсодержащих полиэдров сурьмы [6]. Учитывая данные для со-

единения RbSb_2F_7 [51] можно предположить, что с увеличением поляризуемости щелочного катиона вероятность перехода ионов фтора к диффузии в соединениях MSb_2F_7 с щелочными катионами возрастает.

Как уже отмечалось, форма статических спектров ЯМР ^{19}F при температурах ниже 300 К практически одинакова для всех трех модельных образцов, а также для соединения RbSb_2F_7 , изоструктурного $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$ [6]. Отчасти это связано с тем, что структура этих соединений может быть представлена в виде димеров Sb_2F_7 с одним мостиковым атомом фтора [24] – рисунок 1.1.4, хотя расстояния $\text{Sb}-\text{F}$ в комплексных анионах соединений MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и взаимное расположение лигандов существенно отличаются. Как известно [6, 55, 120], форма спектров ЯМР ^{19}F фторидов может быть обусловлена как структурной неэквивалентностью резонирующих ядер, так и анизотропией экранирования атомов

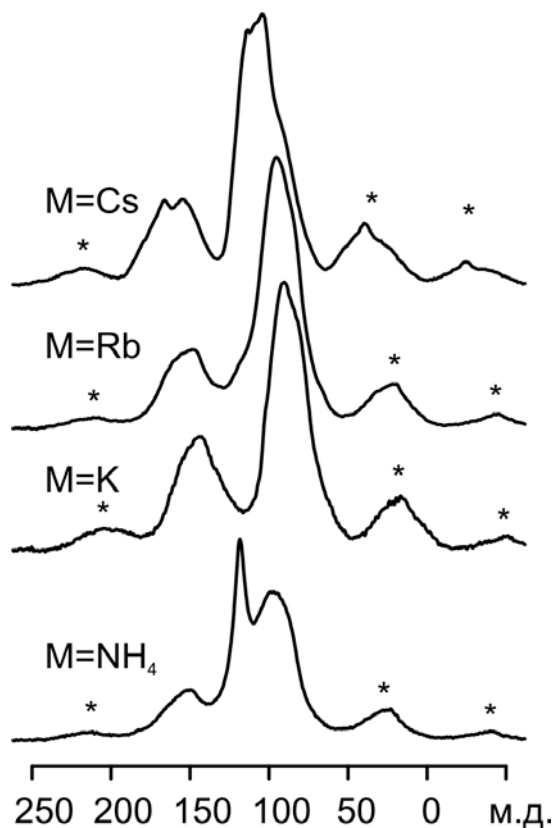


Рисунок 3.4.1 – Спектры MAS ЯМР ^{19}F соединений MSb_2F_7 при комнатной температуре. * отмечены боковые полосы от вращения образца

фтора. Для выявления роли этих факторов и их влияния на форму MAS спектров ЯМР исследуемых гексафторо-дiantимонатов была использована методика вращения образца под магическим углом.

Спектральные линии MAS ЯМР ^{19}F соединений MSb_2F_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 (рисунок 3.4.1). Значительная ширина линий связана как с диполь-дипольным, так и спин-спиновым взаимодействием ионов фтора с атомами сурьмы-121 и 123, об-

ладающих большими квадрупольным и магнитным моментами, а также с тем, что число кристаллографических позиций больше, чем число спектральных линий.

Наиболее интенсивная линия в спектрах имеет ХС 96–105 м.д. (таблица 3.1)

и, судя по ее форме, является составной. Хим. сдвиг этой компоненты практически совпадает у всех перечисленных соединений, за исключением CsSb_2F_7 , где его значение выше примерно на 10 м.д. Этот факт, по-видимому, связан со структурной особенностью гексафторо-

Таблица 3.1 – Химические сдвиги сигналов (в м.д.) и положение центра тяжести спектров MAS ЯМР ^{19}F соединений MSb_2F_7

Соединение	ЦТ (м.д.)	ХС (конц.)	ХС (мост.)
$\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$	96	95	-
CsSb_2F_7	112	105	153
KSb_2F_7	103.5	86	-
RbSb_2F_7	96	92	-

диантимоната цезия – образованием симметричной мостиковой связи Sb-F-Sb .

Отметим, что в спектре ЯМР этого соединения становится заметным еще один сигнал (ХС ≈ 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. (таблица 3.1), существование такого сигнала необходимо, чтобы соблюдалось соотношение $M_1 = \sum_i I_i \delta_i$ (I_i – интенсивности компонент, δ_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 MSb_2F_7 соответствует концевым атомам фтора, а менее интенсивный – мостиковым, соединяющим атомы Sb в димере.

Спектр MAS ЯМР ^{19}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.

3.4.1 Соединения переменного состава $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ ($0.1 \leq x \leq 0.6$) [60, 62, 160]

По данным РФА строение кристаллических фаз с $x < 0.2$ и CsSb_2F_7 практически одинаково, хотя в ИК спектрах наблюдаются незначительные изменения. С увеличением x до 0.6 рентгенограмма соединения **X** содержит рефлексы, которые можно отнести к рефлексам характерным и для CsSb_2F_7 и для KSb_2F_7 , но их интенсивности отличаются от таковых в рентгенограммах модельных соединений. По данным ДСК наблюдаемые эндоэффекты обусловлены фазовыми переходами в соединениях **IX** и **X**. 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}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 на рисунке 3.4.2. Для образца **IX** трансформация спектров ЯМР ^{19}F прак-

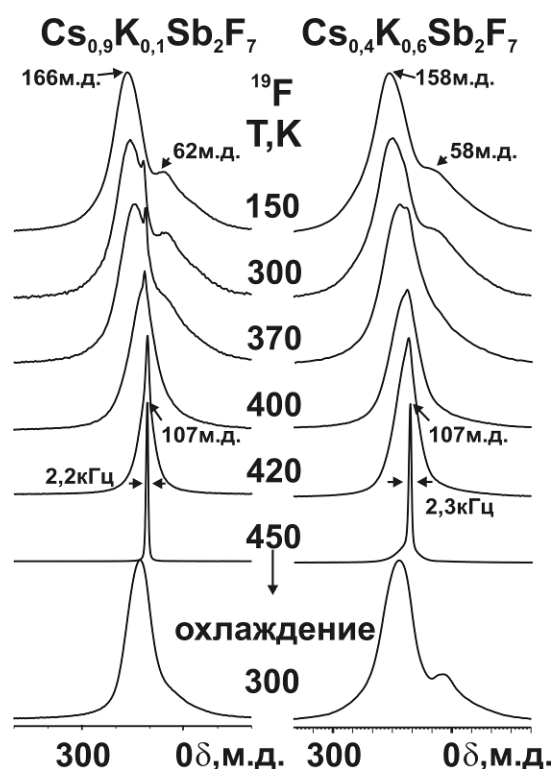


Рисунок 3.4.2 – Спектры ЯМР ^{19}F соединений переменного состава $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ при разных температурах

тически одинакова с трансформацией спектров ЯМР для CsSb_2F_7 (рисунок 1.1.11 и рисунок 3.4.2). Но при этом более суженный спектр в области 420–440 К (~15 и 8.5 кГц для **VI** и **IX**, соответственно при $T = 420$ К) может свидетельствовать о большей интенсивности динамических процессов во фторидной подрешетке кристаллической фазы **IX**. Несколько иная трансформация спектра ЯМР наблюдается для образца **X**, где нет явно выраженной узкой компоненты (рисунок 3.4.2). При этом характер изменений формы спектров ЯМР этого образца в диапазоне температур 150–420 К ближе к таковому для соединения KSb_2F_7 . В частности, ширина спектров ЯМР ^{19}F для образ-

тически одинакова с трансформацией спектров ЯМР для CsSb_2F_7 (рисунок 1.1.11 и рисунок 3.4.2). Но при этом более суженный спектр в области 420–440 К (~15 и 8.5 кГц для **VI** и **IX**, соответственно при $T = 420$ К) может свидетельствовать о большей интенсивности динамических процессов во фторидной подрешетке кристаллической фазы **IX**. Несколько иная трансформация спектра ЯМР наблюдается для образца **X**, где нет явно выраженной узкой компоненты (рисунок 3.4.2). При этом характер изменений формы спектров ЯМР этого образца в диапазоне температур 150–420 К ближе к таковому для соединения KSb_2F_7 . В частности, ширина спектров ЯМР ^{19}F для образ-

цов **X** и **VII** равна ≈ 17.2 и 20 кГц соответственно. В диапазоне температур 420-450 К происходит резкое сужение спектра ЯМР для образцов **IX** и **X** до 2.2-2.3 кГц ($S_2 \leq 0.1$ и 1.8 Гс^2 для соединений **IX** и **X** 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 $\approx 50\%$ 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 **IX** и **X** ($450 \rightarrow 300$ К) форма спектра ЯМР отличается от исходной (рисунок 3.4.2), что указывает на изменения в структуре начальной фазы (температуры плавления образцов **IX** и **X** выше 480 и 455 К соответственно).

3.4.2 Ионная подвижность в соединениях $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ и $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ [36, 60, 62, 160]

Трансформация спектров ЯМР ^1H и ^{19}F для этих соединений при вариациях температуры показаны на рисунках 3.4.3 и 3.4.4. Повышение температуры от 200 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, $S_2(\text{F}) \approx 75 \pm 5 \text{ Гс}^2$). Движение в аммонийной подсистеме представлено изотропными реориентациями тетраэдрических ионов NH_4^+ , которые являются доминирующим видом подвижности ионов аммония вплоть до 390 К. Форма спектра ЯМР ^1H в области температур 200 – 390 К описывается суперпозицией

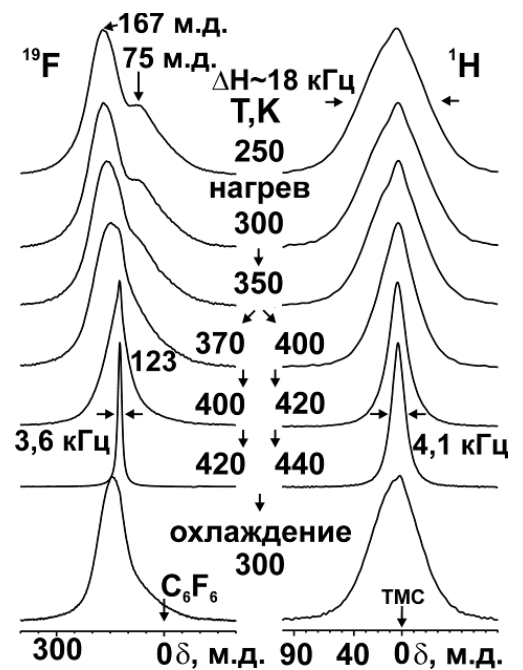


Рисунок 3.4.3 – Форма спектров ЯМР ^{19}F и ^1H $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ при разных температурах

гаусса и прямоугольника, а наблюдаемое сужение спектра в этой области температур ($20.5 \rightarrow 14$ кГц) обусловлено частичным усреднением диполь-дипольных взаимодействий H-F вследствие появления локальной подвижности во фторидной подрешетке. Выше 390 К начинается переход ионов аммония от изотропных реориентаций к диффузии ($E_{\text{ЯМР}} > 0.62$ эВ), что следует из появления в спектре ЯМР ^1H узкой компоненты, ширина которой и возможность ее визуальной регистрации зависит от концентрации ионов аммония в образце: $\Delta H_{1/2} \approx 4.5 - 2.5$ кГц для образцов $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ и $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ соответственно, $T = 400$ К. С повышением температуры до 450 К ширина узких линий уменьшается до ≈ 3 и 1.3 кГц соответственно. По данным компьютерного моделирования спектров ЯМР ^1H в области температур 440–450 К доля высокоподвижных ионов аммония увеличивается до ≈ 60 и 25 % для соединений **XI** и **XII** соответственно. Таким образом, при температуре 450 К в аммонийной подрешетке рассматриваемых соединений переменного состава наблюдаются как изотропные реориентации ионов NH_4^+ , так и диффузия этих ионов. Аналогичная ситуация характерна и для соединения $\text{Cs}_{0.9}(\text{NH}_4)_{0.1}\text{Sb}_2\text{F}_7$.

По данным ЯМР ^{19}F активация локальной подвижности во фторидной подрешетке $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ начинается выше 360 К, а для образца $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ – выше 330 К. Наблюдаемое сужение спектра, уменьшение величины $S_2(\text{F})$ и заметное изменение формы спектров ЯМР образцов **XI** и **XII** вызвано появлением реориентаций фторсодержащих полиэдров сурьмы. С увеличением температуры до 390 К в спектрах ЯМР обоих образцов наблюдается «узкая» компонента с $\Delta H_{1/2} \leq 4.5$ кГц, которую можно связать с появлением во фторидной подрешетке высокоподвижных ионов фтора. При 400 К доля последних составляет примерно 8 %

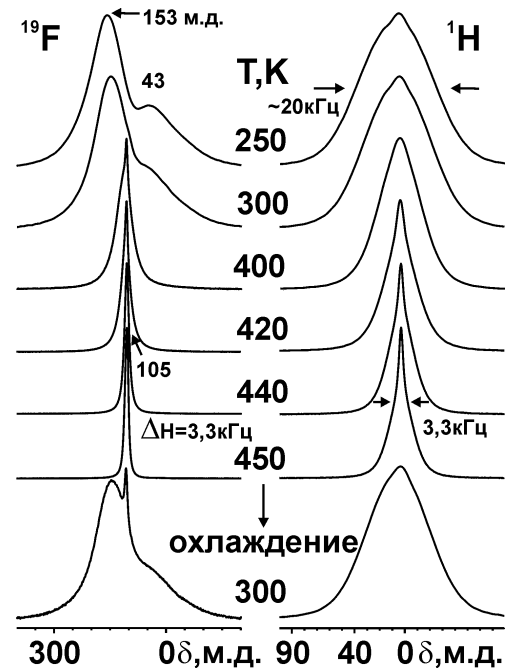


Рисунок 3.4.4 – Изменения формы спектров ЯМР соединения $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ с температурой

от общего числа ионов фторидной подрешетки образца **XI**. С повышением температуры до 420 К наблюдается резкое увеличение площади узкой компоненты (практически до 100 %, рисунок 3.4.3), и теперь спектр ЯМР ^{19}F соединения $\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$ состоит из практически симметричной лоренцевой линии с шириной менее 3.7 кГц и $S_2 \leq 0.75 \text{ Гс}^2$. Учитывая данные ДСК, согласно которым выше 415 К в этом соединении происходит фазовый переход (таблица 3.2), можно утверждать, что в новой модификации основным видом ионных движений является диффузия ионов фтора.

Для образца $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ в области температур 400–450 наблюдается несколько иная трансформация спектра ЯМР (рисунок 3.4.4). Узкая компонента с шириной ≤ 4 кГц в спектре ЯМР ^{19}F образца **XII**, которую можно связать с появлением диффузии во фторидной подрешетке, наблюдается выше 390 К. В диапазоне температур 400–430 К в спектре ЯМР образца XII происходит перераспределение интенсивностей широкой и узкой компонент в пользу последней. При 440 К спектр ЯМР ^{19}F образца $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ состоит из одиночной

симметричной линии с шириной 3.7 кГц и $S_2(\text{F}) \leq 0.85 \text{ Гс}^2$, которая с повышением температуры до 450 К трансформируется в асимметричную линию, характерную для поликристаллического образца, резонирующие ядра в котором обладают аксиальной анизотропией тензора магнитного экранирования [6, 55]. В данном случае параметры аксиально-симметричного тензора равны: $\delta_{\perp} = 102.7$, $\delta_{\parallel} = 113$ и $\delta_{\text{iso}} = 106$ м.д. Подобный эффект описан выше для кристаллических фаз $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$, $\text{K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$. Регистрируемые изменения в спектрах ЯМР, вероятнее всего, вызваны фазовым переходом выше 420 К (таблица 3.2). Параметры спектра ЯМР ^{19}F при 450 К свидетельствуют о доминирующей роли диффузии ионов фтора в высокотемпературной фазе $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$. При охлаждении об-

Таблица 3.2 – Температуры фазовых переходов ($T_{\text{фп}}$) и температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) исследованных гептафтородиантимонатов

Соединение	$T_{\text{фп}}$, К	$T_{\text{пл}}$, К
CsSb_2F_7	443.5	≥ 490
$\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$	431	≥ 449
$\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$	416	≥ 485
$\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$	421.5	≥ 473
$\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$	460	≥ 517

разца **XII** (450 → 300 К) форма спектра ЯМР ^{19}F (рисунок 3.4.3) свидетельствует о том, что наряду с исходной модификацией в образце присутствует высокотемпературная метастабильная фаза, которая по истечении небольшого промежутка времени переходит в первоначальную фазу.

И в заключение разделов 3.4.1 и 3.4.2 можно отметить следующее. Учитывая наличие диффузии в рассмотренных соединениях переменного состава, данные электрофизических исследований тетрафтороантимонатов(III) $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ [19], $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ [20] и предварительные результаты измерений ионной проводимости образцов $\text{Cs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{Sb}_2\text{F}_7$, $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ можно утверждать, что наблюдаемые фазовые переходы в гексафтородиантимонатах(III) цезия – калия и цезия – аммония приводят к образованию высокотемпературных модификаций с высокой ионной (суперионной) проводимостью: $\sigma > 10^{-3}$ См/см выше 450 К.

3.5 Ионная подвижность в $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ [36]

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F для соединения $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (**XIII**) при вариациях температуры показана на рисунке 3.5.1. В области температур 170 – 350 К форма спектра практически не претерпевает изменений, хотя и наблюдается некоторое сужение спектра (~ 35 → 27 кГц). Параметры спектров ЯМР ($S_2(\text{F})$ выше 45 Гс²) свидетельствуют об отсутствии во фторидной подрешетке ионных движений с частотами выше 10^4 Гц (жесткая решетка). Появление «узкой» компоненты в спектре зафиксировано выше 390 К, и ее интенсивность при 400 К по результатам моделирования спектра занимает около 15% от общей площади спектра ($\Delta H_{1/2} \approx 6$ кГц). Такие изменения в спектре ЯМР связаны с активацией локальных движений ($E_{\text{ЯМР}} \approx 0.64$ эВ), которыми могут быть

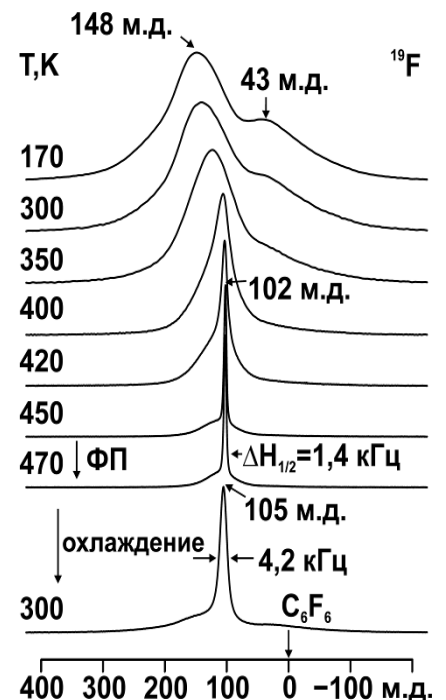


Рисунок 3.5.1 – Форма спектров ЯМР ^{19}F $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ при разных температурах.

реориентации фторсодержащих группировок, формирующих структуру этого соединения. С повышением температуры до 450 К площадь узкой компоненты увеличивается до 50%, а ее ширина уменьшается до 1.35 кГц ($S_2(\text{F}) \approx 2.5 \text{ Гс}^2$). При этом линия приобретает практически лоренцеву форму (75%). Дальнейшее повышение температуры до 470 К приводит к увеличению числа высокоподвижных ионов фтора (до ~95%), что может быть связано с фазовым переходом при ≈ 460 К (данные ДСК, таблица 3.2) и образованием высокотемпературной модификации, в которой доминирующую роль играет диффузия во фторидной подрешетке соединения **XIII**. При 500 К спектр ЯМР ^{19}F для этого соединения моделируется одиночной симметричной линией с шириной менее 1.2 кГц, второй момент которой $\leq 0.1 \text{ Гс}^2$. Эти данные свидетельствуют о преобладающей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке соединения $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$. О наличии интенсивной трансляционной диффузии во фторидной подрешетке соединения говорит и величина ионной проводимости в образце выше 430 К ($\sigma \approx 8 \times 10^{-4} \text{ См/см}$ при 433 К).

3.6 Ионная подвижность в $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ [161]

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F для соединения $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ (**XIV**) при вариациях температуры показана на рисунке 3.6.1. Асимметричная форма спектров ЯМР ниже 350 К, обусловленная структурной неэквивалентностью ядер фтора в кристаллической решетке и анизотропией хим. 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 $S_2(\text{F}) \approx 46\text{--}42 \text{ Гс}^2$) свидетельствуют об отсутствии во фторидной подрешетке ионных движений с частотами выше 10^4 Гц («жесткая решетка»). Заметная трансформация спектра ЯМР происходит выше 350 К. Наряду с сужением спектра в области 370–400 К ($\Delta H_{1/2}$ с 23 до 14 кГц) выше 390 К появляется «узкая» компонента с хим. сдвигом ≈ 109 м.д., интенсивность которой при 400 К по результатам моделирования спектра составляет около 10% от общей площади спек-

тра ($\Delta H \approx 5.5$ 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 ($\Delta H_{1/2} \approx 3.5$ кГц), обусловленной появлением высокоподвижных ионов фтора, увеличивается до 70%. При этом эта линия приобретает практически лоренцеву 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 [6, 16, 23, 60]. 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 ≤ 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).

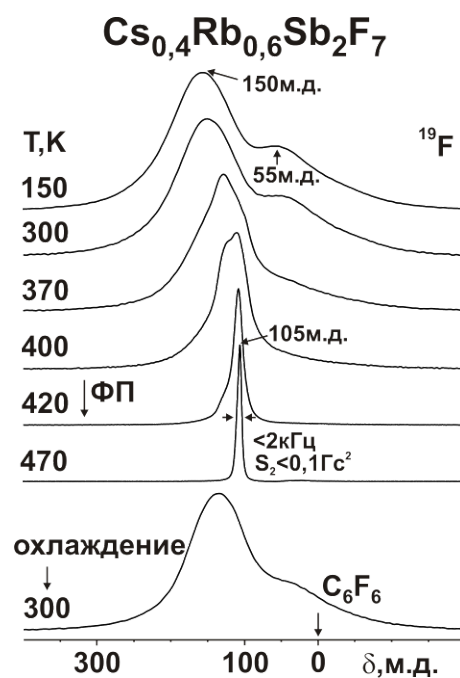


Рисунок 3.6.1 – Изменения формы спектров ЯМР ^{19}F соединения $\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ с температурой

3.7 Структура и свойства пентадекафторотетраантимоната CsRb₂Sb₄F₁₅

[162]

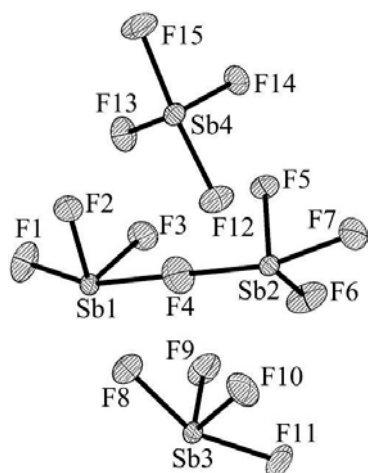
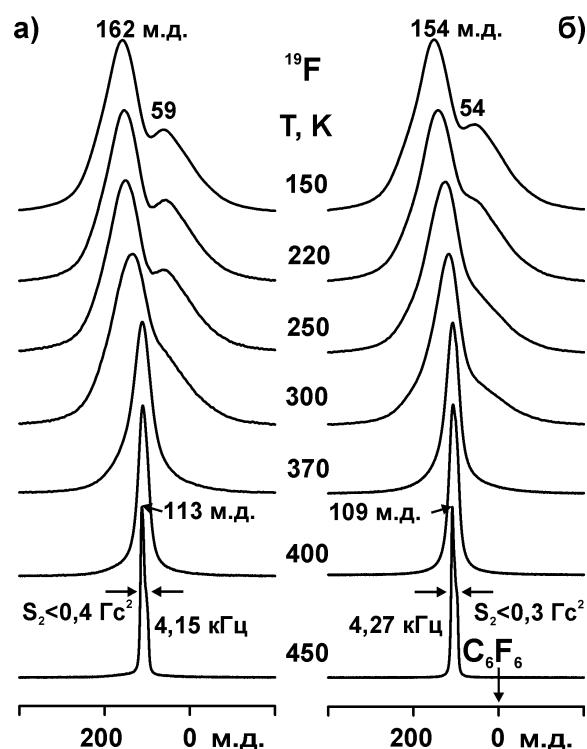


Рисунок 3.7.1 – Фрагмент структуры XV

Кристаллическая структура соединения CsRb₂Sb₄F₁₅ (XV) имеет островной характер (рисунок 3.7.1). Ее основными структурными элементами являются димерные анионы [Sb₂F₇]⁻ (атомы Sb(1) и Sb(2)), изолированные анионы [SbF₄]⁻ (атомы Sb(3) и Sb(4)) и катионы Cs⁺ и Rb⁺, которые объединяются между собой в каркас ионными связями. В структуре присутствуют четыре кристаллографически независимых атома сурьмы, координационными полиэдрами которых являются тригональные бипирамиды SbF₄E, две из которых объединяются в димер [Sb₂F₇E₂]⁻. Геометрические параметры полиэдров сурьмы соединения XV близки к описанным в статье [53] для комплекса Cs₃Sb₄F₁₅ (XVI).

Координационными многогранниками атомов Rb1 и Rb2 в пределах сферы 2.795-3.230 Å являются 8 и 9-вершинники, а атома Cs в пределах сферы 3.091-3.367 Å – 8-вершинник. Подобное окружение катионов присутствует и в структуре Cs₃Sb₄F₁₅ (Cs1: 2.926-3.336; Cs2: 2.986-3.224; Cs3: 3.087-3.436 Å). Следует отметить, что изоморфное замещение атомов Cs атомами Rb произошло в тех позициях, в которых координационные сферы атомов Cs были заметно меньшими.

Спектры ЯМР ¹⁹F соединения CsRb₂Sb₄F₁₅ при разных температурах представлены на рисунке 3.7.2. При низ-

Рисунок 3.7.2 – Температурная трансформация спектров ЯМР ¹⁹F соединений Cs₃Sb₄F₁₅ (а) и CsRb₂Sb₄F₁₅ (б)

ких температурах форма спектров ЯМР этого образца, как и $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, обусловлена структурной неэквивалентностью и анизотропией хим. сдвига. Наблюдаемая трансформация спектров при вариациях температуры в отсутствии фазовых переходов (на кривой ДСК нет эндоэффектов в области температур 300–470 К, температура начала плавления образца **XV** - 477 К), связана с переходом фторсодержащих группировок сурьмы(III) от одного вида движения к другому при повышении температуры от 150 до 475 К. Учитывая форму спектра ЯМР и его ширину в области температур 150–200 К можно утверждать, что ниже 200 К во фторидной подрешетке отсутствуют ионные движения с частотами выше 10^4 Гц («жесткая решетка»). Для изоструктурного соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ жесткая решетка сохраняется вплоть до 270 К [23, 163]. Выше 200 К начинается активация локальных движений во фторидной подрешетке **XV**, что приводит к общему сужению спектра и изменению его формы (рисунок 3.7.2). Для **XVI** локальная подвижность появляется выше 280 К. В области температур 300 – 400 К спектр ЯМР ^{19}F соединения $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ трансформируется в относительно симметричную линию с хим. сдвигом ≈ 109 м.д., шириной 8 кГц и вторым моментом менее 4 Гс^2 . Отметим, что отсутствие узкой компоненты, характерной для спектров ЯМР ^{19}F многих комплексных фтороантимонатов(III) [16, 18, 22, 23, 51], и свидетельствующей о появлении локальной подвижности (диффузии) во фторидной подрешетке, означает, что исследуемая фторидная подрешетка соединения **XV** представляет собою динамически однородную систему, в которой все резонирующие ядра характеризуются одним временем корреляции. Такая же ситуация характерна и для спектров ЯМР ^{19}F соединения $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ (рисунок 3.7.2) в области температур 290 – 380 К [163]. Но в отличие от $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединения с гомокатионной подрешеткой наблюдается в области более высоких температур. Анализ параметров спектра ЯМР соединения $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ при 400 К позволяет предположить, что при данной температуре (как и в случае комплекса $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ [163]) основным видом ионных движений являются реориентации фторсодержащих группировок сурьмы (тригональные бипирамиды SbF_4E). С повышением температуры до 420 К наблюдается трансформация спектров ЯМР ^{19}F образца

XV, связанная с изменением их формы: относительно симметричная линия сужается и преобразуется в линию, форму которой, согласно данным компьютерного

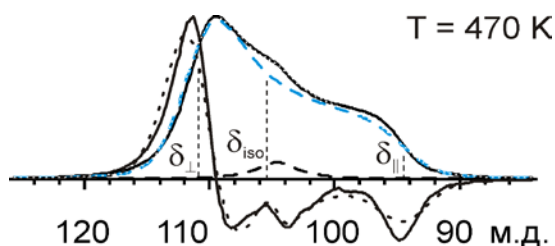


Рисунок 3.7.3 – Разложение на компоненты спектра ЯМР ^{19}F соединения $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$

моделирования (ошибка не более 3.5%), можно представить палаткообразной кривой, характерной для аксиально-симметричного тензора магнитного экранирования (рисунок 3.7.3). На долю примесного сигнала с хим. сдвигом ≈ 106 м.д. приходится $\sim 1.5\%$ от общей площади спектра. Аналогичная трансформация формы спектра ЯМР ^{19}F происходит и в соединении $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ выше 420 К. Для $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ параметры тензора равны: $\delta_{\perp} = 111$, $\delta_{\parallel} = 94.5$ и $\delta_{\text{iso}} = 105.5$ м.д. ($T = 470$ К). Регистрация сигнала такой формы при наличии выше 420 К диффузии во фторидной подрешетке (второй момент спектра ЯМР меньше, чем 0.15 Гс^2) означает, что усреднения ТМЭ ядер фтора не происходит. Это возможно в том случае, когда набор возможных ориентаций иона при его движении по кристаллической решетке относительно невелик (анизотропная диффузия).

В заключение можно отметить, что изоструктурность и практически одинаковый характер трансформации спектров ЯМР ^{19}F соединений $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ дают основание для предположения, что в $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, также как и в комплексе $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, который является суперионным проводником [23], должна наблюдаться высокая ионная проводимость выше 420 К. На рисунке 3.7.4 для сравнения приведены аррениусовы зависимости ионной проводимости в соединениях $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$, $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ [23] и $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$. Для соединений **XV** и **XVI** излом на температурной зависимости $\lg(\sigma) = f(1/T)$ находится в области температур 425-440 К, в которой происходит переход ионов фтора от локальных движений к диффузии. Значение удельной проводимости σ в соединении $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ при ~ 450 К (максимальная температура в эксперименте) равно $5.8 \times 10^{-5} \text{ См/см}$, что на порядок меньше, чем для $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ при той же температуре ($6.9 \times 10^{-4} \text{ См/см}$). Одним из факторов, обуславливающих высокую ионную проводимость, является

присутствие в составе соединения катионов с высокой поляризуемостью [72, 73, 164]. Поскольку рассматриваемые соединения изоструктурны, а поляризуемость иона цезия выше, чем рубидия (2.400 и 1.437 Å³ соответственно [150]), то возможной причиной снижения величины σ в соединении с гетероатомной катионной подрешеткой является уменьшение числа ионов цезия в кристаллической решетке CsRb₂Sb₄F₁₅. Более высокая проводимость в β -фазе фтороантимоната(III) калия по сравнению с Cs₃Sb₄F₁₅

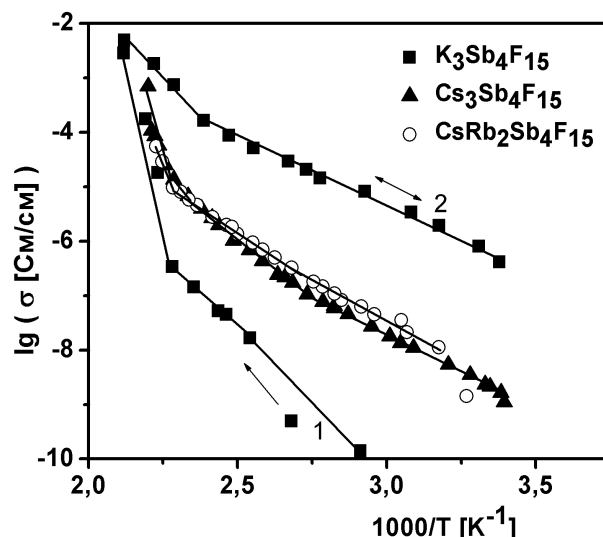


Рисунок 3.7.4 – Температурные зависимости электропроводности CsRb₂Sb₄F₁₅ и M₃Sb₄F₁₅; для соединения K₃Sb₄F₁₅ стрелками показаны первый нагрев (1) и последующие циклы нагрев – охлаждение β -фазы (2)

($\sigma = 1.8 \times 10^{-3}$ См/см, $T \approx 450$ К, рисунок 3.7.4, кривая 2) может быть связана как с особенностями строения этих соединений (структура K₃Sb₄F₁₅ неизвестна), так и участием в ионном транспорте более легких (по сравнению с ионами Cs⁺, Rb⁺) ионов K⁺. Можно отметить, что диффузия ионов F⁻ становится доминирующим процессом в K₃Sb₄F₁₅ после фазового перехода при 445 К, в результате которого образуется высокотемпературная стабильная (как минимум в течение двух суток) β -фаза с разупорядоченной кристаллической решеткой, в которой диффузия ионов фтора сохраняется вплоть до охлаждения образца до 275 К [23, 163]. Поскольку ионы фтора участвуют в ионном транспорте, то именно поэтому при охлаждении β -K₃Sb₄F₁₅ наблюдается более высокая ионная проводимость в образце, чем при первом нагреве K₃Sb₄F₁₅, которая сохраняется при повторных циклах нагрев – охлаждение β -фазы (рисунок 3.7.4, кривая 2).

3.8 Заключение к главе 3

Резюмируя полученные данные по исследованию фтороантимонатов(III), можно сказать, что температуры, в которых реализуется тот или иной вид ионных движений, зависят от состава образца и вводимого в соединение замещающего катиона. Также вид и характер ионных движений в этих соединениях зависят от структурных особенностей образца, в частности, от того, наследует ли он структуру исходного гомокатионного фтороантимоната(III), приобретает структуру, характерную для соединения с катионом заместителем, или образует собственную.

В таблице 3.3 представлены температура плавления ($T_{\text{плавл}}$), температура фазового перехода ($T_{\text{фп}}$), энергия активации диффузионного движения фтора ($E_{\text{ЯМР}}(^{19}\text{F})$) и ионная электропроводность (σ) рассмотренных в данной работе комплексных соединений сурьмы(III) в порядке их нумерации.

Таблица 3.3 – Некоторые характеристики исследованных комплексных фтороантимонатов (III)

Номер	Формула	$T_{\text{плавл}}$, К	$T_{\text{фп}}$, К	$E_{\text{ЯМР}}(^{19}\text{F})$, эВ	$\sigma_{450\text{К}}$, См/см	Ссылка
I	LiSbF_4	528	–	0.66	–	[142]
II	LiSb_2F_7	470	427	0.47	–	[142]
III	$\alpha\text{-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ $\beta\text{'-K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$	520	495	0.60	6.6×10^{-7} (440 К) 1.0×10^{-4} (500 К)	[148]
IV	$\alpha\text{-K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ $\beta\text{'-K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$	500	450	0.62	8.0×10^{-4} (440 К) 4.3×10^{-2} (500 К)	[148]
V	$(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{SbF}_4$	453	>420	0.64	–	[158]
VI	CsSb_2F_7	475	443.5	0.63	1.7×10^{-3}	[6, 58, 59]
VII	KSb_2F_7	520	–	0.71	2.2×10^{-4}	[6, 58, 59]
VIII	$\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$	449	431	0.67	2.1×10^{-3} (440 К)	[6, 24]
IX	$\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Sb}_2\text{F}_7$	480	439.5	0.68	–	[60]
X	$\text{Cs}_{0.4}\text{K}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$	455	436	0.69	–	[60]
XI	$\text{Cs}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{Sb}_2\text{F}_7$	485	416	0.58	–	[36]
XII	$\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_4)_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$	473	421.5	0.53	–	[36]

Продолжение таблицы 3.3

Номер	Формула	$T_{\text{плавл}}$, К	$T_{\text{фп}}$, К	$E_{\text{ЯМР(19F)}}$, эВ	$\sigma_{450\text{К}}$, См/см	Ссылка
XIII	$\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$	517	460	0.64	8×10^{-4} (433 К)	[36]
XIV	$\text{Cs}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$	–	415	0.64	$\sim 10^{-3}$ (> 450 К)	[161]
XV	$\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$	477	–	0.61	5.8×10^{-5}	[162]
XVI	$\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$	463	–	0.63	6.9×10^{-4}	[6, 162]

Как видно из таблицы 3.3, большинство комплексных фтороантимонатов(III) в ходе изменения температуры претерпевают фазовые переходы. Образующиеся в результате этого новые фазы отличаются от исходных своими ионопроводящими свойствами (в некоторых случаях весьма значительно). Температуры начала локальной и трансляционной подвижностей в таких фазах смещаются в сторону более низких температур, а интенсивность ионного транспорта при определенной температуре возрастает. Стоит отметить, что, за редким исключением, данные фазы сохраняются при последующем охлаждении образца. Время, в течение которого они возвращаются в исходную фазу, зависит от состава образца.

Ионный транспорт в данном классе соединений обеспечивается преимущественно ионами фтора, но, как было выяснено из анализа спектров ЯМР ^1H и ^7Li , катионы в комплексных фтороантимонатах(III) тоже могут обладать заметной ионной подвижностью, и, как следствие, вносить вклад в ионную проводимость.

В целом, исследованные комплексные фтороантимонаты(III) обладают хорошей ионной подвижностью и проводимостью (а некоторые из них суперионной), что подтверждают результаты измерения методом комплексного импеданса, и могут быть использованы для получения функциональных материалов.

ГЛАВА 4 Ионная подвижность и ионный транспорт в твердых растворах во фторидных системах MF–MeF₂–BiF₃ (M = K, Rb; Me = Cd, Ba, Pb) и BiF₃-KF-ZrF₄

Как уже отмечалось в литературном обзоре, значительный интерес к поиску твердых растворов с высокими электрофизическими свойствами обусловлен возможностью получения на их основе новых функциональных материалов. Достаточно высокая электропроводность таких материалов является хорошим условием для практической реализации при разработке химических источников тока, различных электрохимических устройств и др. [1, 2, 5]. Фторсодержащие твердые растворы с флюоритовой структурой, как правило, характеризуются высокой фтор ионной проводимостью и, следовательно, могут быть использованы в качестве основы для получения материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью. В числе первых исследованных систем, в которых образуются твердые растворы с флюоритовой структурой, были системы, содержащие трифторид висмута. Особый интерес к твердым растворам в таких системах вызван тем, что они обладают высокой ионной проводимостью порядка 10^{-2} См/см в диапазоне температур 300 – 450 К. Поэтому целью наших исследований был поиск новых висмутфторсодержащих систем, в которых образуются твердые растворы с высокой ионной подвижностью и проводимостью. Среди исследованных систем, удовлетворяющих поставленным целям, нами были изучены системы, в которых получены твердые растворы с флюоритовой структурой состава $K_{(0.5-x)}Me_xBi_{0.5}F_{2+x}$, $M_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{2+x}$ (Me = Ba, Cd; M = K, Rb; $x = 0.05, 0.09$), $50BiF_3-(50-x)KF-xZrF_4$ ($x = 2.5 - 15$ мол.%).

4.1 Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах флюоритовой структуры в системах $\text{KF-MeF}_2\text{-BiF}_3$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Cd}$) по данным ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии [98, 165]

В данном разделе рассмотрены результаты исследований методами РФА, ЯМР и импедансной спектроскопии флюоритовых твердых растворов состава $\text{K}_{0.41}\text{Ba}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$ (I), $\text{K}_{0.41}\text{Cd}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$ (II), $\text{K}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ (III) и $\text{K}_{0.45}\text{Cd}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ (IV).

Типичные спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Me}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$ при разных температурах показаны на рисунках 4.1.1 и 4.1.2. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР при вариациях температуры связана с изменением динамического состояния резонирующих ядер во фторидной подрешетке. При температурах ниже 160 К асимметричные спектры ЯМР ^{19}F состоят, по меньшей мере, из двух резонансных пиков с хим. сдвигами ≈ 140 и 65 ± 10 м.д. при общей ширине

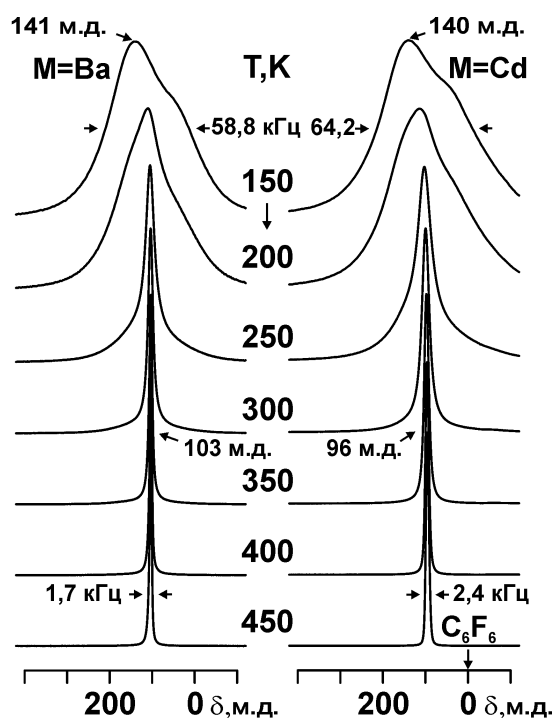


Рисунок 4.1.1 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F исследуемых твердых растворов I ($\text{M} = \text{Ba}$) и II ($\text{M} = \text{Cd}$) при вариациях температуры

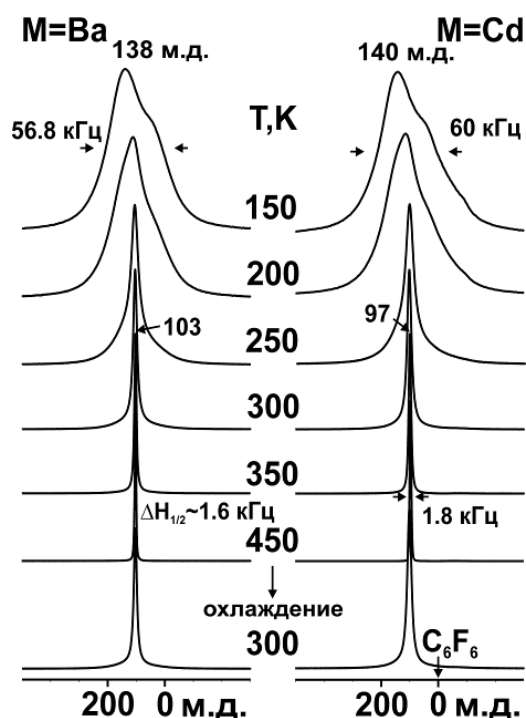


Рисунок 4.1.2 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F исследуемых твердых растворов III ($\text{M} = \text{Ba}$) и IV ($\text{M} = \text{Cd}$) при вариациях температуры

спектра ≈ 59 и 64 кГц, 56.7 и 60 кГц, соответственно для твердых растворов **I** и **II**, **III** и **IV** (второй момент спектров $S_2 \approx 60 - 85$ Гс²). Наблюдаемая форма спектра при низких температурах обусловлена совместным влиянием диполь-дипольных взаимодействий между магнитными ядрами, и «неэквивалентностью» резонирующих ядер, наличие которой предполагается, учитывая результаты исследований флюоритовых твердых растворов в системах $\text{BiF}_3\text{-KF}$ [14, 105], $\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [96], $\text{Bi}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ [91] и др. Действительно, при компьютерном моделировании экспериментальные спектры ЯМР твердых растворов $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Me}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$ в области температур $150\text{--}200$ К можно разложить на две гауссовы (с небольшой примесью лоренцевой функции) компоненты p_1 и p_2 с хим. сдвигами $\approx 146 \pm 5$ и 38 ± 5 м.д. (рисунок 4.1.3),

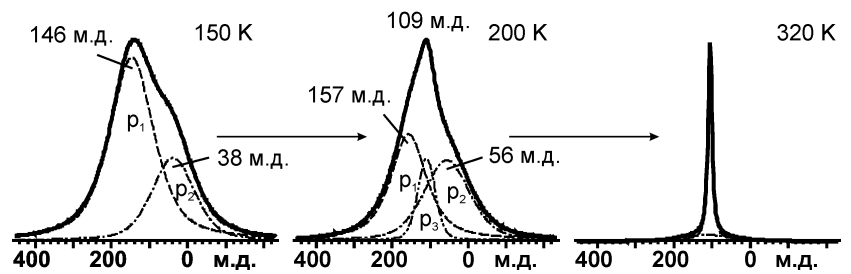


Рисунок 4.1.3 – Симуляция спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{K}_{0.41}\text{Ba}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$

которые можно отнести (учитывая литературные данные [91, 96, 105]) к ионам фтора в нормальных (кубических) и интерстициальных (междоузельных) позициях.

Регистрируемые параметры спектров ЯМР свидетельствуют об отсутствии во фторидной подрешетке ниже 180 К движений ионов с частотами выше 10^4 Гц – ("жесткая решетка"). Повышение температуры от 190 до 350 К приводит к общему сужению спектра ЯМР, изменению его формы (рисунки 4.1.1 и 4.1.2) – появлению расположенной между компонентами p_1 и p_2 «узкой» линии p_3 с ХС = $109\text{--}115$ м.д. (данные компьютерного моделирования), шириной $\Delta\text{H} \approx 11$ кГц для ТР **III**, **IV** и выше 15 кГц для твердых растворов **I**, **II** ($T = 200$ К, рисунок 4.1.3). При этом величина $S_2(\text{F})$ уменьшается до $\sim 0.3\text{--}0.55$ Гс² ($T = 350$ К). Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме твердых растворов **I–IV** ($E_a \approx 0.29 - 0.31$ эВ), в результате чего происходит частичное усреднение диполь-дипольных взаимодействий магнитных ядер F–F, приводящее к сужению спектра.

Энергия активации этих движений была оценена из температурной зависимости ширины спектров ЯМР ^{19}F (рисунок 4.1.4) с использованием уравнения Уо-Федина. Кривые построены для твердых растворов **II** – **IV**. Зависимость для твердого раствора **I** в некоторых точках перекрывается с зависимостями для твердых растворов **III** – **IV** и поэтому, чтобы не загромождать рисунок, она не построена. Отметим, что в значительной мере оценочное значение величины E_a зависит от выбора температуры на кривой зависимости $\Delta H_{1/2}(\text{F}) = f(\text{T})$. Ошибка в определении температуры зависит от выбранной точки на этой зависимости. Так, для зависимостей твердых растворов **III**, **IV** выбраны точки с температурами $182 \pm 5^\circ$, а для твердого раствора **II** – 195 K ($E_a \approx 0.29 - 0.31 \text{ эВ}$ соответственно).

В области температур $270-320 \text{ K}$ линии p_1 и p_2 сливаются с узкой компонентой p_3 , и спектр ЯМР ^{19}F моделируется практически симметричной линией с шириной $\approx 3.4-5 \text{ кГц}$ (рисунки 4.1.1–4.1.3), отвечающей высококомобильным ионам фтора. Число таких ионов при данной температуре зависит от природы фторида MeF_2 и его концентрации и растет с увеличением температуры. Более высокий интервал температур перехода фторсодержащих группировок от жесткой решетки к локальным движениям (диффузии) в твердых растворах, содержащих ионы кадмия $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Cd}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$, по сравнению с аналогичными твердыми растворами $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Ba}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$, может быть связан с размером кубической ячейки. В исходном KBiF_4 параметр $a = 5.9224 \text{ \AA}$, добавка BaF_2 приводит к увеличению этого параметра ($a = 5.9315 \text{ \AA}$, $x = 0.09$) и, следовательно, ячейка становится более «рыхлой», что обеспечивает более легкий переход ионов фтора от одного вида движения к другому. Напротив, добавка CdF_2 ведет к уменьшению параметра ($a = 5.8635 \text{ \AA}$, $x = 0.09$), что при более плотной упаковке ионов в решетке затруд-

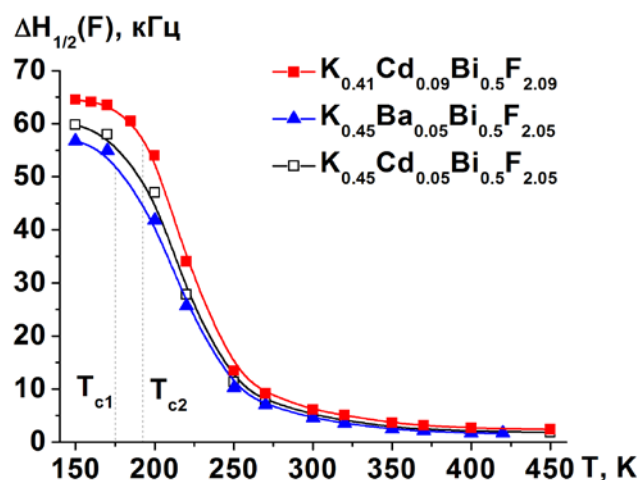


Рис.4.1.4 - Температурные зависимости ширины линии $\Delta H_{1/2}(\text{F})$ в спектрах ЯМР твердых растворов $\text{K}_{(1-x)}\text{Me}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}$)

няет эти переходы. Выше 350 К спектры ЯМР твердых растворов **I–IV** состоят из одиночных симметричных линий (рисунки 4.1.1, 4.1.2), параметры которых свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке ($\Delta H \leq 1.8$ кГц для ТР **I, III, IV** и 2.4 кГц для ТР **II** при 450 К; $S_2 \leq 0.09$ Гс²).

Отметим, что выше 420 К форма спектров ЯМР ¹⁹F исследуемых твердых растворов может быть описана сверткой «палаткообразной» и гауссовой кривых (с небольшой примесью лоренцевой функции). Это является следствием неполного усреднения тензора магнитного экранирования вследствие анизотропного характера диффузии.

Результаты измерения импеданса показали, что для всех исследованных температур график АФЧХ $Z'' = f(Z')$ очерчивает единственную полуокружность с прямой линией в области низких частот, характерную для ионных проводников со значительным вкладом поляризации электрода. Для каждой температуры объемная проводимость твердого электролита была вычислена при помощи анализа комплексного импеданса посредством сопоставления экспериментальных кривых с эквивалентной электрической цепью, включающей основную RC-цепочку, последовательно подключенную с элементом постоянной фазы, соответствующим импедансу электрода.

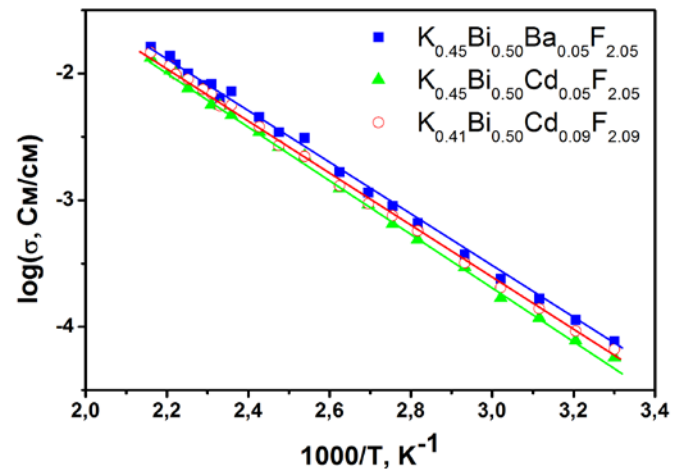


Рисунок 4.1.5 – Температурные зависимости ионной проводимости в исследованных твердых растворах

Температурные зависимости электропроводности показаны на рисунке 4.1.5. Нетрудно видеть, что все они подчиняются Аррениусовской зависимости $\sigma T = A \cdot \exp(-E_a/kT)$. Значения энергии активации, $E_a = 0.44, 0.45$ и $0.46 (\pm 0.02)$ эВ, и предэкспоненциального множителя, $\log(A, \text{К} \times \text{См/см}) = 5.63, 5.70$ и $5.72 (\pm 0.03)$, полученные для образцов $\text{K}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$, $\text{K}_{0.45}\text{Cd}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ и

$K_{0.41}Cd_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09}$, соответственно, очень близки. Изученные твердые растворы имеют высокую ионную проводимость порядка 10^{-4} См/см при 310 К и 10^{-2} См/см при 450 К, и результаты исследований находятся в хорошем согласии с данными ЯМР, рассмотренными выше. Следует заметить, что проводимость в образце $K_{0.41}Ba_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09}$ (8×10^{-4} См/см при 463 К) меньше, чем в других твердых растворах. Возможно, что в этом случае произошел ФП из высокотемпературной в низкотемпературную фазу и образец перешел в упорядоченное состояние. Остальные образцы остаются в разупорядоченной фазе с высокой проводимостью.

В заключение отметим, что фторанионпроводящие твердые электролиты на основе высокотемпературной фазы $KBiF_4$ обладают высокой ионной проводимостью порядка $10^{-3} \div 10^{-2}$ См/см [8, 14, 69, 71, 87]. Допирование этого соединения различными фторидами приводит к стабилизации флюоритовой фазы и повышению проводимости при низких температурах. Для того чтобы получить твердые растворы на основе $KBiF_4$ с более высокими значениями электропроводности, следует выбирать допанты, содержащие большеразмерные катионы, например, BaF_2 или CdF_2 .

4.2 Спектры ЯМР ^{19}F , ионная подвижность, фазовые переходы и проводимость твердых растворов в системе BiF_3 – KF – ZrF_4 [144, 166]

В данном разделе рассмотрены результаты исследований ионной подвижности и проводимости в твердых растворах с флюоритовой структурой $(100-x)KBiF_{4-x}ZrF_4$, где $x = 2,5-15$ мол.% в зависимости от температуры и содержания тетрафторида циркония в образце.

Согласно данным РФА (рисунок 4.2.1) твердый раствор состава $K_{0.975}Bi_{0.975}Zr_{0.05}F_{4.1}$ (V) имеет флюоритовую структуру с параметрами ячейки, близкими к параметрам ячейки для твердого раствора $K_{0.8}Bi_{1.2}F_{4.4}$ ($a = 5.9152$ и 5.9142 Å [13] соответственно). Для образца с 5% содержанием тетрафторида циркония $K_{0.95}Bi_{0.95}Zr_{0.1}F_{4.2}$ (VI) параметры решетки довольно близки к параметрам ячейки для соединения KBi_3F_{10} [13] ($a = 11.7860$ и 11.7800 Å соответственно).

На кривых ДСК в интервале температур 300 – 650 К никаких изменений не наблюдалось. В образце, содержащем 10 мол. % ZrF_4 ($K_{0.9}Bi_{0.9}Zr_{0.2}F_{4.4}$ (VII)), кроме фазы, близкой по параметрам к соединению KBi_3F_{10} , появляется фаза (менее 4%), которую однозначно идентифицировать по данным РФА затруднительно. Согласно данным ДСК при нагревании этого образца на кривой ДСК наблюдаются два хорошо выраженных эндоэффекта: первый – выше 487 К обладает сильным гистерезисом (обратный переход происходит через сутки после охлаждения образца) и второй (обратимый) выше 555 К. По температурам эти два эндоэффекта близки к эндоэффектам, характерным для соединения K_2ZrF_6 . При увеличении содержания в образце ZrF_4 до 15 мол. % (образец $K_{0.85}Bi_{0.85}Zr_{0.3}F_{4.6}$ (VIII)) происходит уменьшение интенсивности эндоэффектов, отвечающих этим фазовым переходам, и появление двух новых выше 575 и 610 К. При этом образец не является однофазным и для установления его состава нужны дополнительные исследования. По данным термогравиметрического анализа изменений массы в температурном диапазоне, в котором проводилось ЯМР исследование всех четырех образцов, не наблюдалось.

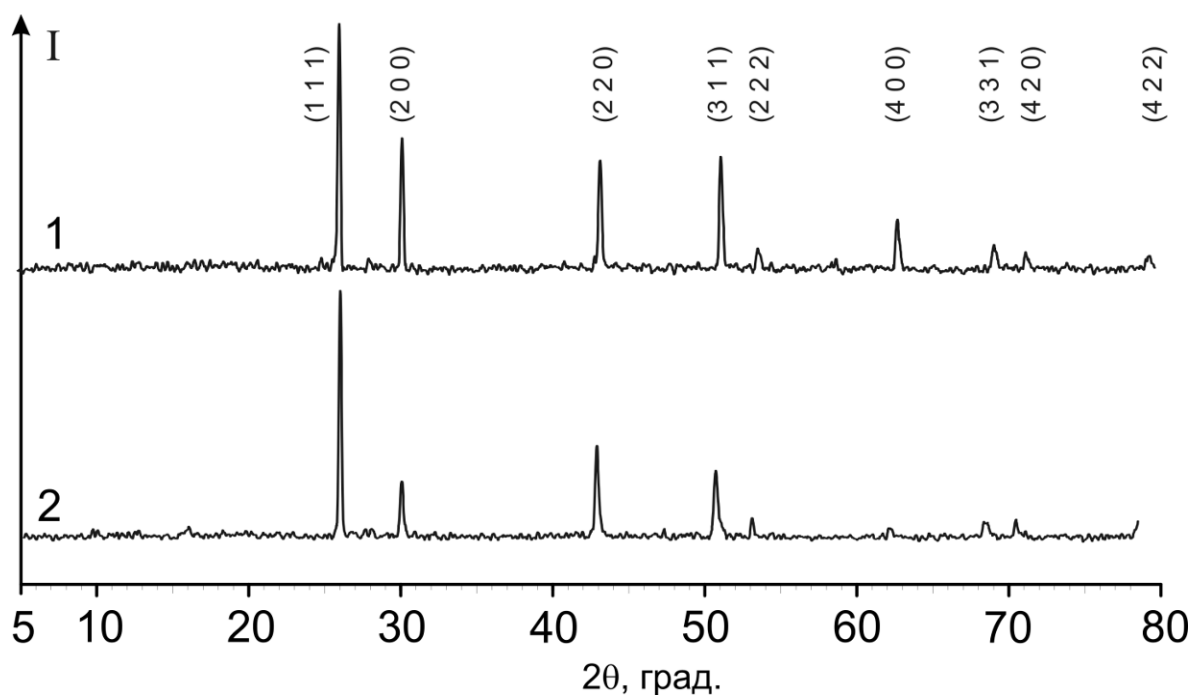


Рисунок 4.2.1 – Рентгенограммы твердых растворов VI (1) и VII (2)

Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов **VI–VIII**, характеризующихся разнообразным термическим поведением в интервале температур 300 – 673 К, представлены на рисунках 4.2.2, 4.2.3. Поскольку плато на температурной зависимости второго момента спектров ЯМР образцов **V–VII** в области 200–150 К отсутствует, то следует предположить, что жесткая решетка (в терминах ЯМР [55]) для фторидной подсистемы в этих ТР реализуется ниже 150 К. Для образца **VIII** только ниже 210 К наблюдается выход на плато. Фиксируемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F в области температур 150–320 К, (рисунки 4.2.2, 4.2.3) обусловлена появлением локальной подвижности во фторидной подрешетке твердых растворов **V–VIII**. Начальная температура этого процесса определяется концентрацией тетрафторида циркония в образце. Если для образцов с $x = 2.5$ и 5 мол. % форма спектра ЯМР при 150 К уже свидетельствует о наличии локальных движений (спектр образца **VI** моделируется тремя компонентами, одна из которых с хим. сдвигом 143 м.д. имеет ширину $\Delta H_{1/2} \approx 16$ кГц при общей ширине спектра ≈ 24 кГц

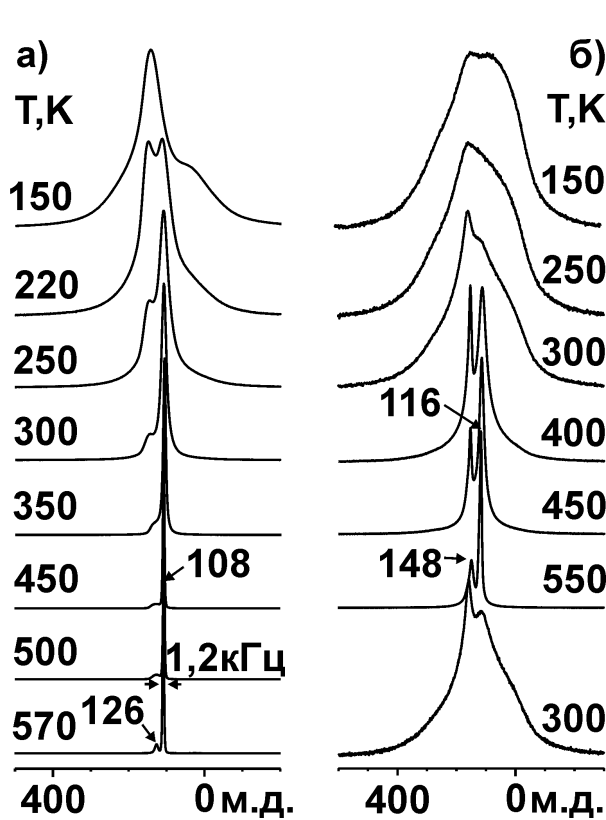


Рисунок 4.2.2 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов **VI** (а), **VIII** (б) при вариациях температуры

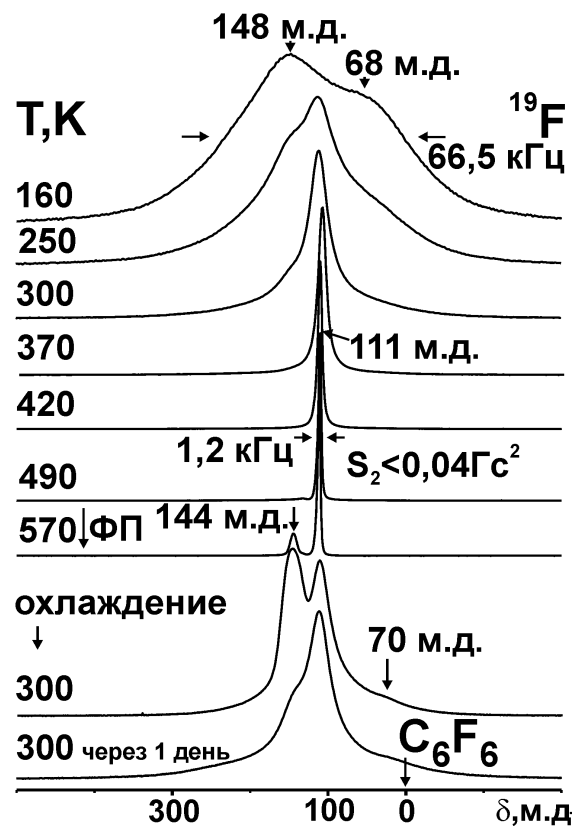


Рисунок 4.2.3 – Спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора **VII** при разных температурах

– рисунок 4.2.2), то для твердых растворов **VII** и **VIII** появление в спектрах ЯМР «узкой» компоненты с ХС = 112 и 119 м.д. наблюдается при 250 и выше 320 К соответственно. При этом общая ширина спектров ЯМР образцов **VII** и **VIII** при 150 К составляет примерно 66.5 и 92 кГц соответственно. При 250 К на долю основных «узких» компонент в спектрах ЯМР образцов **V**, **VI** приходится более 55% общей площади спектра, тогда как площадь «узкой» линии в спектре твердого раствора **VII** не превышает 4% (данные компьютерного моделирования спектров ЯМР). Локальными движениями во фторидной подрешетке могут быть реориентации висмутфторсодержащих полиэдров, образующих структуру ТР. Однако, учитывая, что для флюоритовых ТР с избытком фторид-анионов в бинарных системах $\text{BiF}_3\text{--MF}_n$ характерно наличие «разных» фторидных подрешеток, то не исключено, что регистрация в спектрах ЯМР «узкой» компоненты вызвана (наряду с реориентациями висмутфторсодержащих группировок) появлением обмена между ионами фтора, принадлежащими «разным» фторидным подсистемам (ионами фтора в нормальных (кубических) и интерстициальных позициях). В частности, подобное заключение было сделано при исследовании твердых растворов с флюоритовой структурой: $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [103], $\text{Cd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ [96] и некоторых других [13, 87].

Интенсивность обменных процессов (реориентаций) во фторидной подрешетке с повышением температуры до 450 К возрастает, что приводит к сужению основной компоненты в спектрах ЯМР ^{19}F твердых растворов с $x = 2.5, 5$ и 10 мол. % до 1.2 кГц и уменьшению второго момента до значений меньше 0.05 Гс^2 . При этом хим. сдвиги основных узких резонансных линий (104–111 м.д., рисунки 4.2.2, 4.2.3) близки к значениям хим. сдвигов, характерных для спектров ЯМР твердых растворов в системе $\text{BiF}_3\text{--KF}$ (105–111 м.д.) [15]. Учитывая значения параметров спектров ЯМР ^{19}F (формы линии, ее ширины и второго момента) и данные работы [15], можно говорить о доминирующей роли диффузии в твердых растворах с $x = 2.5, 5$ и 10 мол. % ZrF_4 в области температур 350–400 К.

В спектрах ЯМР ^{19}F твердого раствора **VIII** две асимметричные компоненты сосуществуют с 320 К (рисунок 4.2.2). С повышением температуры наблюдается

сужение обеих компонент и рост интенсивности линии с хим. сдвигом 116 м.д. Выше 500 К ее ширина менее 3.7 кГц, а второй момент равен примерно 0.25 Гс^2 , что позволяет говорить о появлении диффузионных процессов во фторидной подрешетке образца $\text{K}_{0.85}\text{Bi}_{0.85}\text{Zr}_{0.3}\text{F}_{4.6}$.

Отметим, что спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов **V–VIII** выше 500 К кроме основной линии с хим. сдвигом 108–116 м.д. содержат вторую компоненту с разной шириной и интенсивностью с ХС = 126 м.д. для твердых растворов с $x = 2.5$ и 5 мол.% ZrF_4 и 144–148 м.д. для образцов **VII** и **VIII** (рисунки 4.2.2, 4.2.3). Для образцов **V** и **VI** ее интенсивность не превышает 4 и 7 % соответственно от общей площади спектра ЯМР ^{19}F при 450 К, а ее ширина уменьшается до ~5 и 2.5 кГц. Поскольку согласно данным РФА образцы **V** и **VI** представляют собой однофазные твердые растворы, то наличие этого сигнала в спектрах ЯМР может указывать на наличие примеси в образце, в качестве которой возможно выступает $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ (ХС = 120 м.д., $T = 400 \text{ К}$). Для корректного установления состава этой примеси нужны дополнительные исследования. При охлаждении образцов (500 → 300 К) спектр ЯМР практически совпадает со спектром не нагретых твердых растворов **V** и **VI** при 300 К.

В спектрах ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{K}_{0.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.2}\text{F}_{4.4}$ (рисунок 4.2.3) вторая компонента с ХС ≈ 144 м.д. появляется выше 490 К (после первого ФП) и после второго ФП ее площадь составляет $\approx 20\%$ от общей площади спектра при 570 К (ширины основной и второй компоненты равны соответственно 1.2 и 2.8 кГц). Новую компоненту, по-видимому, следует отнести к метастабильной модификации, которая сохраняется при охлаждении образца от 570 до 300 К. При этом ее интенсивность возрастает до 45 %, а сам спектр моделируется тремя компонентами, одна из которых с ХС = 146 м.д., вероятно, принадлежит метастабильной модификации, а две других с хим. сдвигами 110 и 71 м.д. исходной фазе (рисунок 4.2.3). Следует отметить, что сравнительно большая интенсивность компоненты с ХС = 146 м.д. в спектре ЯМР охлажденного образца, вероятнее всего, связана с ее наложением на третью компоненту от исходной фазы (ХС = 143 м.д. – рисунок 4.2.3). Через двое суток спектр ЯМР образца **VII** приобретает форму исходного

(до нагрева) спектра твердого раствора, что находится в хорошем согласии с данными ДСК. Отметим, что вопрос о нахождении в спектрах ЯМР ^{19}F линии, принадлежащей примеси, которая предположительно по данным РФА присутствует в этом образце, остался открытым, т.к. в области 350–470 К наблюдается одна симметричная линия. Для корректной интерпретации нужны данные ЯМР о динамике ионов фтора в соединениях, которые могут присутствовать в качестве примеси в составе этого образца.

В спектрах ЯМР ^{19}F твердого раствора **VIII** соотношение интегральных интенсивностей асимметричных компонент, с хим. сдвигами 148 и 116 м.д. при 550 К – рисунок 4.2.2 (выше первого ФП), составляет примерно 33:67, а их ширины равны соответственно ≈ 7 и 2.8 кГц. Однозначно отнести компоненту с ХС = 148 м.д., появление которой в спектрах ЯМР зафиксировано выше 300 К, к какой-либо фторсодержащей группировке затруднительно, хотя несомненно, что она принадлежит высокоподвижным ионам фтора. В связи с этим требуются дополнительные исследования твердых растворов в этой системе с $x > 10$ мол. %.

Учитывая полученные данные ЯМР ^{19}F для твердых растворов в системе $\text{KBiF}_4\text{--ZrF}_4$ и результаты измерений ионной проводимости в системах $\text{BiF}_3\text{--KF}$ и $\text{BiF}_3\text{--KF--MF}_n$ [13, 77, 87] можно ожидать, что электропроводность образцов V–VIII должна быть не хуже $10^{-4}\text{--}10^{-2}$ См/см выше 500 К. Для подтверждения этого предположения были проведены электрофизические измерения проводимости рассматриваемых твердых растворов.

На рисунке 4.2.4 представлены температурные зависимости проводимости образцов в системе

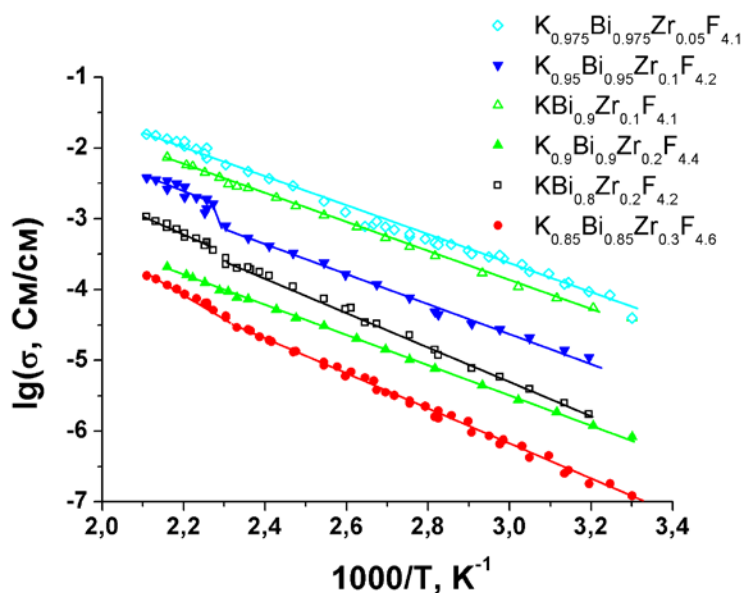


Рисунок 4.2.4 – Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов в системе $\text{BiF}_3\text{--KF--ZrF}_4$

$\text{BiF}_3\text{-KF-ZrF}_4$. На кривых некоторых образцов имеются небольшие скачки, связанные с фазовыми переходами. Однако, во всех случаях относительное изменение проводимости при фазовых переходах невелико, так как кристаллическая решетка исходного KBiF_4 является достаточно разупорядоченной. Данные по измерению ионной проводимости показывают, что величина удельной проводимости σ зависит от содержания ZrF_4 в образце. При этом наблюдается определенная зависимость величины σ от состава образца при одинаковом содержании в нем

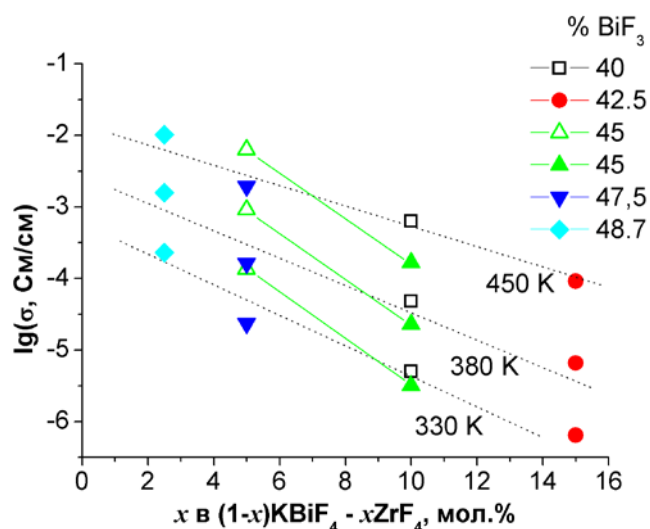


Рисунок 4.2.5 – Зависимости ионной проводимости от общего содержания ZrF_4 в образце

ZrF_4 : чем больше в составе образца фторида калия, тем выше проводимость. Более того, как видно из рисунка 4.2.5, введение дополнительного количества тетрафторида циркония в систему приводит к уменьшению проводимости. Возможными причинами такого эффекта могут быть:

- неоднородность образцов, о чем свидетельствуют результаты РФА;
- образование прочно связанных ассоциатов и комплексов анионов фтора с катионами циркония, что приводит к уменьшению числа носителей тока;
- уменьшение параметра ячейки твердого раствора, связанное с малым ионным радиусом Zr^{4+} (0.84 Å).

Количественной мерой концентрации комплексов в решетке является общая концентрация нестехиометрических, входящих в комплексы, анионов в междоузлиях. Представляя составы твердых растворов в системе $\text{KBiF}_4\text{-ZrF}_4$ в общем виде $\text{K}_{1-y}\text{Bi}_{1-z}\text{Zr}_{y+z}\text{F}_{4+\delta}$, можно ожидать, что проводимость будет уменьшаться с ростом показателя нестехиометрии δ . Как следует из рисунка 4.2.6, эта зависимость хорошо выполняется в ряду образцов с различными соотношениями $y:z$.

Исключение составляет система, содержащая повышенную (20 мол. %) концентрацию атомов циркония в катионной подрешетке висмута (состав с $y = 0$;

$z = 0.20$). По-видимому, этот твердый раствор является нестабильным и распадается на две фазы, причем проводящая фаза содержит меньшее количество циркония в решетке. В связи с этим ее проводимость становится близкой к проводимости состава с $y = 0$; $z = 0.10$. Следует отметить, что при низких концентрациях циркония твердые растворы обладают высокой ионной проводимостью $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см и могут быть использованы в качестве твердых электролитов для электрохимических устройств.

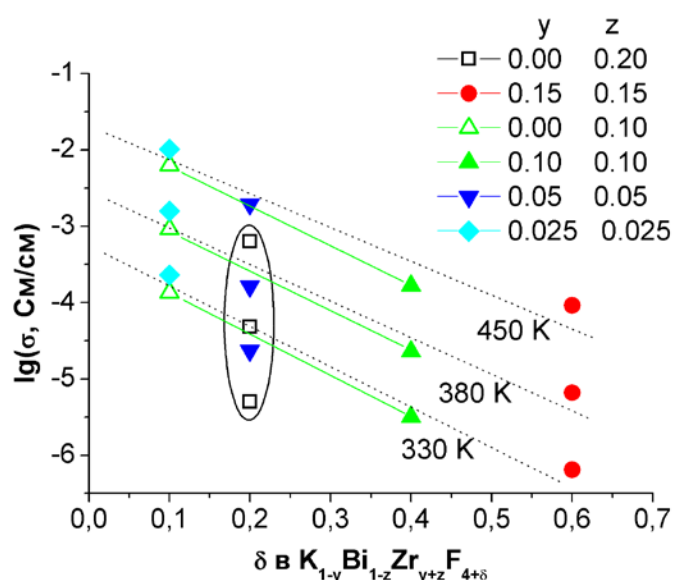


Рисунок 4.2.6 – Зависимость проводимости от показателя нестехиометрии δ . Выделен состав с повышенным содержанием циркония (более 20 мол. %) в подрешетке висмута (□ символы)

4.3 Ионная подвижность и электрофизические свойства твердых растворов в системах MF–PbF₂–BiF₃ (M = K, Rb) [167]

С целью поиска веществ с высокой ионной подвижностью и проводимостью были синтезированы и исследованы методами ЯМР и импедансной спектроскопии твердые растворы с флюоритовой структурой состава K_{0.45}Pb_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05} (IX), K_{0.41}Pb_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09} (X), Rb_{0.45}Pb_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05} (XI) и Rb_{0.41}Pb_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09} (XII).

4.3.1 Ионная подвижность в твердых растворах K_(0.5-x)Pb_xBi_{0.5}F_(2+x) (x = 0.05, 0.09)

Спектры ЯМР ¹⁹F твердых растворов IX и X при разных температурах представлены на рисунке 4.3.1. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР при вариациях температуры характерна для твердых растворов в обеих системах и обусловлена изменением динамического состояния резонирующих ядер во фто-

ридной подрешетке. При температурах ниже 160 К спектры ЯМР ^{19}F состоят из асимметричной линии с хим. сдвигом $\approx 140 \pm 5$ м.д. (плечо $\approx 50 \pm 10$ м.д.) при общей ширине спектра ≈ 57 и 58 кГц, соответственно для твердых растворов **IX** и **X** ($S_2 \approx 64 - 70 \text{ Гс}^2$). Наблюдаемая форма спектра при низких температурах обусловлена совместным влиянием диполь-дипольных взаимодействий между магнитными ядрами, анизотропией магнитного экранирования и «неэквивалентностью» резонирующих ядер в решетке твердого раствора, присутствие которых предполагается из результатов исследований твердых растворов в системах $\text{BiF}_3\text{-KF}$ [13, 105], $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ [9], $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) [14, 15, 99]. Спектр ЯМР $\text{K}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ в области 150–170 К можно смоделировать двумя гауссовыми (с небольшой примесью лоренцевой функции) компонентами p_1 и p_2 с хим. сдвигами ≈ 139 и 30 м.д.

(рисунок 4.3.2), которые можно отнести (учитывая данные [91, 96, 103-105]) к двум фторидным подрешеткам. Другими словами, пики p_1 и p_2 могут принадлежать ионам фтора, локализованным соответственно в нормальных (F_n) и междузельных (F_i) позициях решетки. Исходя из этого, можно предположить, что структура ближнего порядка в твердых растворах $\text{K}_{0.5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$ может быть интерпретирована, как и в твердых растворах типа $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$, как промежуточная структура между кубическими $F_{(n)8}$ образованиями и кубооктаэдрическими $F_{(i)12}$

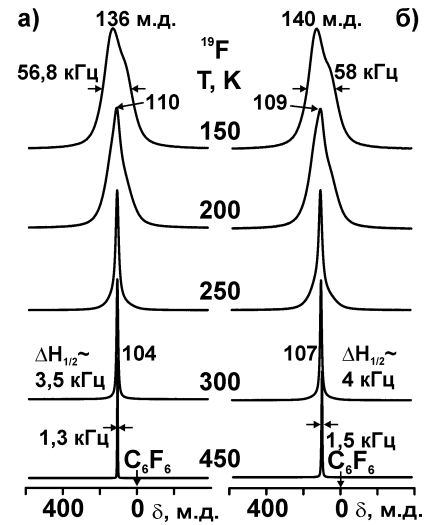


Рисунок 4.3.1 – Трансформация спектров ЯМР твердых растворов $\text{K}_{0.5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$ ($x = 0,05$ (а), $x = 0,09$ (б)) при вариациях температуры

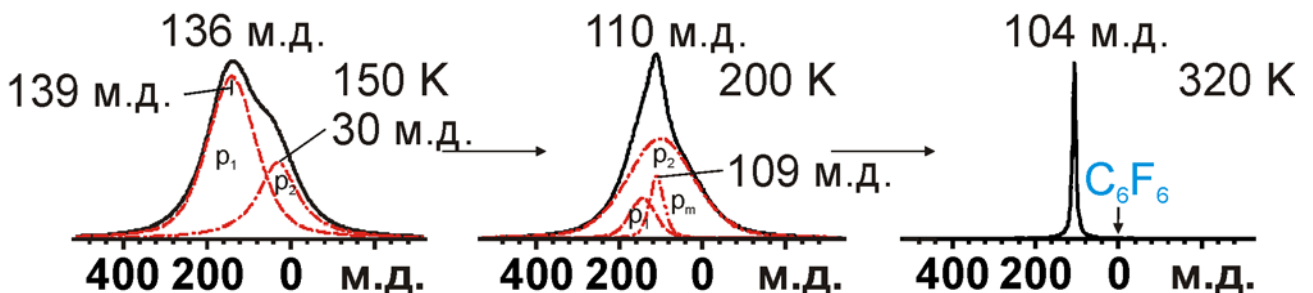


Рисунок 4.3.2 – Разложение спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{K}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ на компоненты

кластерами.

Разложение спектров ЯМР ^{19}F при 170 К позволило оценить относительные площади различных пиков и установить процентное содержание фторид-ионов, соответствующих этим пикам. Для всех исследуемых образцов получено хорошее совпадение (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Процент ионов фтора, отвечающих пикам p_1 и p_2 при $T = 170$ К, и их число n в нормальных (F_n) и межузельных (F_i) позициях в структурной ячейке как функция от x в твердых растворах $\text{M}_{0.5-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2+x}$

Образец	x	% $p_1 \pm 2$	% $p_2 \pm 2$	$n(F_n) \pm 0.03$	$n(F_i) \pm 0.03$
IX	0.05	76	24	1.56	0.49
X	0.09	75	25	1.57	0.52
XI	0.05	71	29	1.48	0.59
XII	0.09	69.5	30.5	1.45	0.64

Параметры спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов **IX** и **X** свидетельствуют об отсутствии во фторидной системе ниже 180 К движений ионов с частотами выше 10^4 Гц ("жесткая решетка" в терминах ЯМР). В области температур 190–350 К наблюдается общее сужение спектра ЯМР, перераспределение интегральных интенсивностей компонент p_1 и p_2 (данные компьютерного моделирования) и изменение его формы (рисунок 4.3.1), связанное с появлением новой «узкой» компоненты p_m (рисунок 4.3.2). Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F в отсутствии фазовых переходов в этой области температур (данные ДСК) связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ТР **IX** и **X** ($E_a \approx 0.30$ эВ), в результате чего происходит частичное усреднение диполь-дипольных взаимодействий магнитных ядер F–F, приводящее к сужению спектра. Возникновение локальной подвижности может быть вызвано появлением обмена между атомами фтора разных фторидных подрешеток [103]. По данным КМ новая линия p_m с ХС = 109–110 м.д., шириной $\Delta H_{1/2} \sim 11\text{--}13$ кГц ($T = 200$ К) расположена между компонентами p_1 и p_2 (рисунок 4.3.2). Интенсивность этой компоненты, принад-

лежащей (судя по ее ширине) мобильным ионам фтора, растет с увеличением температуры (рисунок 4.3.3), тогда как интегральные интенсивности широких компонент уменьшаются практически до нуля в области температур $200 \rightarrow 310$ К. При этом число мобильных ионов при одинаковой температуре больше во фторидной подрешетке твердого раствора с меньшим содержанием KF (рисунок 4.3.3). Учитывая, что параметры ячеек твердых растворов $K_{0.45}Pb_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05}$ и $K_{0.41}Pb_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09}$ практически одинаковы ($a = 5.9160$ и 5.9112 Å соответственно), можно предположить, что количество мобильных ионов фтора при данной температуре в данном случае определяется числом ионов свинца, обладающих высокой поляризуемостью, что, как известно [69], способствует более легкому переходу к диффузии ионов фтора в твердом растворе. В области температур $300\text{--}350$ К спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов IX и X моделируются практически симметричными линиями лоренцевой формы (95–80%) с шириной менее 3 кГц и $S_2 \sim 0.55$ и 0.25 Гс² соответственно при 350 К. Наблюдаемые выше 350 К параметры спектров ЯМР обоих твердых растворов свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке ($\Delta H_{1/2} \leq 1.5$ кГц при 450 К, $S_2(F) \leq 0.04$ Гс²). Спектры ЯМР охлажденных образцов ($450 \rightarrow 300$ К) практически идентичны спектрам исходных (не нагретых) образцов. Такой же вывод справедлив и для твердых растворов $Rb_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$.

В общем, концентрация мобильных ионов фтора при данной температуре для калиевых образцов растет с увеличением содержания PbF_2 в образце. Для оценки времени корреляции τ_c для диффузии ионов можно использовать выражение Бломбергера – Парселла – Паунда [104, 116], которое связывает частоту прыжков иона ν_c и ширину линии ЯМР:

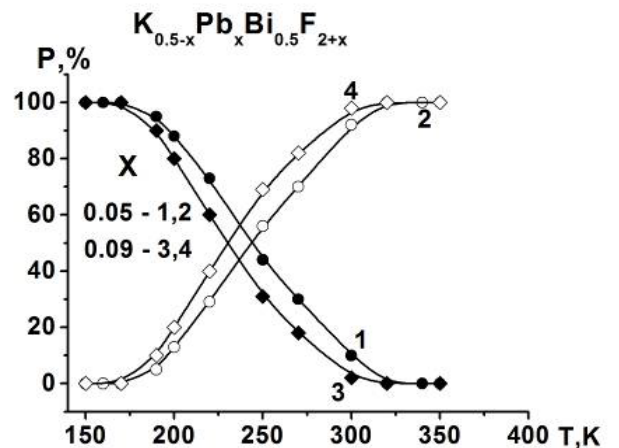


Рисунок 4.3.3 – Температурные зависимости концентрации мобильных (2, 4) и «неподвижных» (1, 3) ионов фтора в твердых растворах $K_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$

$$v_c = \alpha \Delta H \cdot \operatorname{ctg} \left(\frac{\pi}{2} \cdot \left(\frac{\Delta H - \Delta H_\infty}{\Delta H_0 - \Delta H_\infty} \right)^2 \right), \quad (10)$$

где ΔH – ширина резонансной линии на половине высоты при определенной температуре, ΔH_0 – ширина линии для твердой решетки, измеренная для нижнего температурного предела, ΔH_∞ – ширина для предельно узкой линии спектра (величина ΔH_∞ была определена экстраполяцией экспериментальных точек), α – константа, зависящая от формы линии (в нашем случае, резонансная линия при низких температурах описывается преимущественно гауссовой функцией, таким образом, $\alpha \approx 1$). Подставляя значения ширин линий в спектрах ЯМР твердых растворов **IX** и **X** при 150 К и 450 К в выражение (10), получим частоты прыжков иона фтора из одной позиции в другую и время жизни иона в регулярной позиции, $\tau_c = 1/v_c$ (таблица 4.2).

Коэффициент диффузии ионов фтора можно оценить из ЯМР данных, используя выражение:

$$D_{\text{NMR}} = fd^2/6\tau_c, \quad (11)$$

где f – корреляционный фактор ($f \approx 1$), d – расстояние прыжка иона между двумя близлежащими позициями (равно половине параметра a ячейки KBiF_4). Полученные значения для твердых растворов **IX** и **X** представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Корреляционная частота прыжков ионов фтора v_c , время корреляции τ_c , перпендикулярная δ_\perp и параллельная δ_\parallel компоненты аксиально-симметричного тензора анизотропии химического сдвига, фактор изотропного уширения β , ширина интегральной линии на половине высоты $\Delta H_{1/2}$ и второй момент S_2 спектров ЯМР ^{19}F для исследуемых твердых растворов ($T = 450 \text{ K}$)

Параметр	Номер образца			
	IX	X	XI	XII
$\Delta H_{150\text{K}}$, Гц	57300	58500	56600	56500
$\Delta H_{450\text{K}}$, Гц	1490	1680	1330	1560
ΔH_∞ , Гц	1250	1390	1060	1310
v_c , Гц	5.17×10^7	4.15×10^7	3.66×10^7	4.84×10^7
τ_c , с	1.93×10^{-8}	2.41×10^{-8}	2.74×10^{-8}	2.07×10^{-8}

Продолжение таблицы 4.2

Параметр	Номер образца			
	IX	X	XI	XII
D_{NMR} , см ² /с	7.5×10^{-9}	6.0×10^{-9}	5.6×10^{-9}	7.4×10^{-9}
δ_{\perp} , м.д.	104	105	109	110
δ_{\parallel} , м.д.	106	108	112	114
β , Гц	1300	1400	1200	1300
S_2 , Гс ²	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.05

Используя уравнение Нернста–Эйнштейна:

$$\sigma/D = (e^2 N)/(fkT), \quad (12)$$

где e – заряд электрона, f – корреляционный фактор, k – константа Больцмана, N – общее число ионов фтора в 1 см³ ($N = 8/V_c = 3.8 \cdot 10^{22}$ см⁻³, где V_c – объем элементарной ячейки, содержащей 8 ионов фтора), можно оценить проводимость σ для образцов IX и X, полученные значения которой приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Характеристики ионной проводимости исследованных твердых растворов в системе $M_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$ ($M = K, Rb$)

Соединение	ΔT , К	E_a , eV	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ_{300K} , См/см	σ_{453K} , См/см	σ_{NMR} , См/см, 450 К
$K_{0.45}Pb_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05}$	300-390*	0.39 ± 0.02	4.24 ± 0.03	1.1×10^{-5}		
	390-450*	0.58 ± 0.02	6.74 ± 0.04			
	300-450**	0.38 ± 0.02	4.52 ± 0.03	3.6×10^{-5}	4.25×10^{-3}	1.2×10^{-3}
$K_{0.41}Pb_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09}$	300-390*	0.39 ± 0.02	4.16 ± 0.03	1.2×10^{-5}		
	390-450*	0.61 ± 0.02	6.99 ± 0.04			
	300-450**	0.37 ± 0.02	4.38 ± 0.03	3.2×10^{-5}	3.84×10^{-3}	9.6×10^{-4}
$Rb_{0.45}Pb_{0.05}Bi_{0.5}F_{2.05}$	300-450	0.45 ± 0.02	5.22 ± 0.04	1.5×10^{-5}	4.87×10^{-3}	8.3×10^{-4}
$Rb_{0.41}Pb_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09}$	300-450	0.45 ± 0.03	5.38 ± 0.04	1.0×10^{-5}	3.85×10^{-3}	1.1×10^{-3}

* Первый нагрев
** Последующие циклы нагрева-охлаждения

Выше 350 К спектр ЯМР ^{19}F остается асимметричным. Для корректной аппроксимации формы линии в спектрах ЯМР образцов IX и X с ошибкой менее 5% была использована свертка «палаткообразной» и Лоренцевой функций. «Палаткообразная форма спектра (рисунок 4.3.4) характерна для поликристаллических образцов с аксиально-симметричным тензором магнитного экранирования резонирующих ядер [116]. Асимметричная форма спектра ЯМР (наглядная из первой производной спектра) при температурах, когда линия ЯМР экстремально сужена вследствие анизотропной диффузии ионов, вероятно, вызвана неполным усреднением тензора химического сдвига при диффузионном процессе (см. формулу 6). Форма спектра ЯМР образцов IX и X при 450 К может быть описана аксиально-симметричным тензором, параметры которого δ_{\perp} и δ_{\parallel} с изотропным фактором уширения β приведены в таблице 4.2.

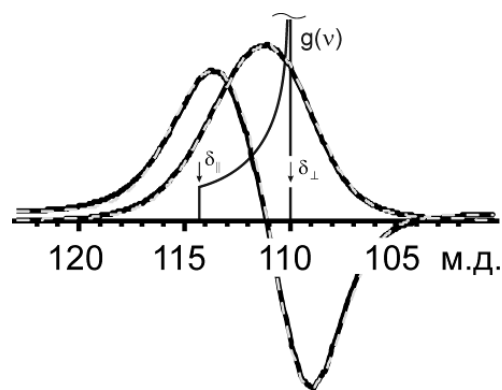


Рисунок 4.3.4 – Спектр ЯМР ^{19}F образца XII (интеграл и производная) и палаткообразная кривая - результат расчета

4.3.2 Ионная подвижность в твердых растворах $\text{Rb}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ ($x = 0.05, 0.09$)

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $\text{Rb}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ и $\text{Rb}_{0.41}\text{Pb}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$ при вариациях температуры в области 150 – 370 К в целом аналогична рассмотренной выше для твердых растворов $\text{K}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ и $\text{K}_{0.41}\text{Pb}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$ (рисунки 4.3.1, 4.3.5). Следовательно, динамические процессы в анионной подрешетке твердых растворов IX–XII носят одинаковый характер, хотя и имеются небольшие различия. Сравнивая интегральную интенсивность «узких» компонент в спектрах ЯМР твердых растворов XI, XII при одинаковой температуре в области 200–300 К, можно заметить, что она выше в твердых раство-

рах с большим содержанием ионов рубидия, тогда как для образцов **IX**, **X** мы имеем обратную тенденцию: чем меньше ионов калия в решетке, тем больше площадь узкой компоненты. Другими словами, число мобильных ионов фтора при одинаковых температурах больше в твердом растворе **XI**, чем в ТР **XII** ($\approx 70\%$ и 49% , $T = 250$ К). Это может свидетельствовать о том, что в данном случае определяющим фактором числа подвижных

ионов в решетке является не поляризуемость ионов свинца, а объем элементарной ячейки. Увеличение концентрации ионов рубидия в составе образца приводит к «разрыхлению» кристаллической решетки твердого раствора ($a = 6.0527$ и 6.0393 Å, $x = 0.05$ и 0.09), что, как известно, положительно влияет на интенсивность динамических процессов во фторидной подсистеме. Этим же можно объяснить большую площадь узкой

компоненты (числа мобильных ионов фтора) при 250 К в спектрах ЯМР ТР $\text{Rb}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{V}_{1.0}\text{F}_{2.05}$ по сравнению с площадью узкой компоненты в спектрах ЯМР твердого раствора аналогичного состава с ионами калия (70 и 56% от общей площади спектра ЯМР). При 300 К спектры ЯМР образцов **XI**, **XII** состоят из одиночных симметричных линий с $\Delta H_{1/2} < 2.5$ кГц, и дальнейшее повышение температуры до 370 К приводит к их сужению до 1.5 кГц ($S_2 < 0.05$ Гс²) – рисунок 4.3.5, что свидетельствует о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке. Используя значения ширины линий для жесткой решетки и при диффузии ионов фтора, можно (как рассмотрено выше) по формуле (10) оценить частоту прыжков ионов фтора из одной позиции в другую и время жизни ионов F^- в одной позиции (при 450 К). Полученные значения ν_c и τ_c как и рассчитанные коэффициенты диффузии, и оцененные значения проводимости при 450 К для образцов **XI** и **XII** приведены в таблице 4.2. При этом, как и в случае спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов **IX** и **X**, выше 340 К

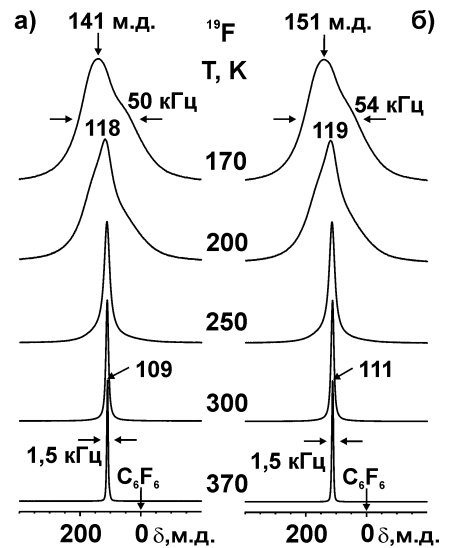


Рисунок 4.3.5 – Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов **XI** (а), **XII** (б) при вариациях температуры

происходит изменение формы спектров ЯМР $\text{Rb}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$ и $\text{Rb}_{0.41}\text{Pb}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$: относительно симметричная линия трансформируется в линию с аксиальной анизотропией тензора химического сдвига («односкатная палатка»). Усредненные значения компонент тензора анизотропии ХС представлены в таблице 4.2.

4.3.3 Ионная проводимость в твердых растворах $\text{M}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}; x = 0.05, 0.09$)

Температурные зависимости ионной проводимости σ твердых растворов $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ и $\text{Rb}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ приведены на рисунках 4.3.6 и 4.3.7 соответственно. Экспериментальные значения проводимости хорошо описываются Аррениусовской зависимостью типа $\sigma = (A/T) \exp(-E_a/kT)$. Значения энергии активации E_a , предэкспоненциального коэффициента A и абсолютные значения проводимости образцов для выбранных температур представлены в таблице 4.3.

В образцах $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ при температуре выше 390 К обнаружен дополнительный скачок проводимости, отраженный в эффективном увеличении энергии активации. Вышеупомянутый эффект не наблюдался при охлаждении и последующих циклах нагрев-охлаждение. Возможная причина этого явления может заключаться в присутствии адсорбированных из воздуха молекул воды в межзеренных промежутках в таблетке образца после процедур его измельчения и последующего прессования. В результате, между поверхностями кристаллов образовались диэлектрические гидратированные слои. Но после нагрева образца вода испарилась и проводимость возросла. В

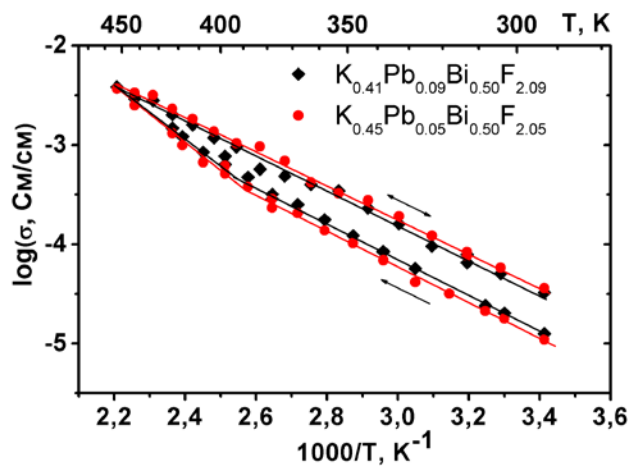


Рисунок 4.3.6 – Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$

твердых растворах $\text{Rb}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ добавочного роста ионной проводимости зарегистрировано не было.

Кроме трансляционной диффузии, отвечающей за ионный транспорт, на форму и ширину линии ЯМР спектра влияют многие другие молекулярные процессы и факторы. Таким образом, нельзя ожидать абсолютного численного соответствия между экспериментальной σ и теоретически рассчитанной σ_{NMR} проводимостью [168, 169]. Тем не менее, полученные значения имеют величину того же порядка, что и вычисленные из данных ЯМР.

Что касается влияния содержания фторида свинца на проводимость в обеих системах, то для образцов содержащих 5% PbF_2 ионная проводимость немного выше, чем для образцов с 9%-ным содержанием. Таким образом, хотя внедрение катионов Pb^{2+} в флюоритоподобную структуру KBiF_4 положительно сказывается на локальной подвижности фторид ионов, в то же время оно приводит к снижению ионной проводимости в твердых растворах $\text{M}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$). Этот эффект схож с наблюдаемым от внедрения в ту же структуру катионов Bi^{3+} в твердых растворах $\text{K}_{(0.5-x)}\text{Bi}_{(0.5+x)}\text{F}_{(2+2x)}$ [78, 87] и может быть также объяснен захватом мобильных анионов фтора избыточными катионами Pb^{2+} , имеющими более высокий заряд.

Несмотря на то, что проводимость твердых растворов $\text{M}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) несколько ниже в сравнении с некоторыми другими твердыми растворами в системах $\text{MF}-\text{BiF}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) [13, 70, 78, 87], их можно рассматривать как перспективные для практического применения в электрохимических устройствах, благодаря относительно высокой проводимости ($\sigma > 10^{-3}$ См/см при 450 К).

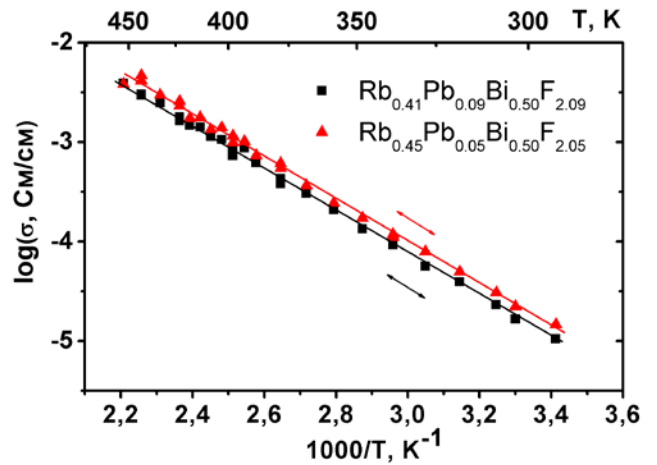


Рисунок 4.3.7 – Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов $\text{Rb}_{(0.5-x)}\text{Pb}_x\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{(2+x)}$.

4.4 Заключение к главе 4

В представленной ниже таблице 4.4 приведены величины электропроводности, температуры фазовых переходов и энергии активации диффузии фтора по данным ЯМР исследованных твердых растворов в порядке их нумерации в работе.

Таблица 4.4 – Некоторые характеристики исследованных твердых растворов на основе трифторида висмута.

Номер	Формула	$\sigma_{450\text{K}}$, См/см	$T_{\text{фп}}$, К	$E_{\text{ЯМР(19F)}}$, эВ	Ссылка
I	$\text{K}_{0.41}\text{Ba}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$	8×10^{-4} (463 К)	-	0.3	[98]
II	$\text{K}_{0.41}\text{Cd}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$	9.8×10^{-3}	-	0.31	[98]
III	$\text{K}_{0.45}\text{Ba}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$	1.2×10^{-2}	-	0.29	[98]
IV	$\text{K}_{0.45}\text{Cd}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$	1.0×10^{-2}	-	0.29	[98]
V	$48.75\text{BiF}_3-48.75\text{KF}-2.5\text{ZrF}_4$	1.5×10^{-2} (473 К)	-	0.24	[144, 166]
VI	$47.5\text{BiF}_3-47.5\text{KF}-5\text{ZrF}_4$	4.2×10^{-3} (473 К)	-	0.24	[144, 166]
VII	$45\text{BiF}_3-45\text{KF}-10\text{ZrF}_4$	2.7×10^{-4} (473 К)	487, 555	0.4	[144, 166]
VIII	$42.5\text{BiF}_3-42.5\text{KF}-15\text{ZrF}_4$	1.5×10^{-4} (473 К)	487, 555, 575, 610	0.52	[144, 166]
IX	$\text{K}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$	4.25×10^{-3}	-	~0.3	[167]
X	$\text{K}_{0.41}\text{Pb}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$	3.84×10^{-3}	-	~0.3	[167]
XI	$\text{Rb}_{0.45}\text{Pb}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.05}$	4.87×10^{-3}	-	~0.3	[167]
XII	$\text{Rb}_{0.41}\text{Pb}_{0.09}\text{Bi}_{0.5}\text{F}_{2.09}$	3.85×10^{-3}	-	~0.3	[167]

Суммируя результаты исследований, можно заключить, что переход ионов фтора от жесткой решетки (ниже 180 К) к трансляционной диффузии происходит через промежуточный этап, связанный с реализацией локальных движений. Температура начала того или иного вида ионных движений зависит от природы и концентрации фторидов, формирующих состав конкретного образца. Число высокоподвижных ионов фтора при данной температуре зависит от природы большего катиона металла (Ba, Cd, Pb, Zr) и его поляризуемости, и растет с уве-

личением температуры. Существенной характеристикой, определяющей вид и интенсивность ионного транспорта в исследованных твердых растворах, является размер элементарной ячейки конкретного образца, увеличение этого параметра, относительно модельного KViF_4 с флюоритовой структурой, посредством включения в твердый раствор различных катионов облегчает диффузию ионов фтора в образце и улучшает ионную проводимость.

Некоторые из представленных твердых растворов в процессе нагревания претерпевают фазовый переход, полученные в результате которого фазы являются метастабильными и сохраняются при понижении температуры, и, как следствие, в образце сохраняется высокая диффузионная подвижность ионов фтора.

Как видно из таблицы 4.4 рассмотренные соединения обладают высокой ионной проводимостью, и даже при умеренных температурах для многих из них она является суперионной. Эта характеристика позволяет рассматривать данные твердые растворы как перспективные для использования их в качестве основы функциональных материалов для практического применения в электрохимических приборах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами ЯМР, ДСК, РФА, РСА и импеданса исследован большой ряд неорганических систем, содержащих фториды сурьмы(III) и висмута(III), с целью поиска среди них объектов с высокой ионной подвижностью и проводимостью, а также установления факторов, определяющих характер ионных движений и величину ионной проводимости. Получены и систематизированы данные о новых соединениях и твердых растворах с высокой ионной (суперионной) проводимостью. Рассмотрено влияние катионов с высокой поляризуемостью на характер ионных движений в исследованных объектах и электрофизические свойства изученных соединений (твердых растворов).

2. Получены и систематизированы данные о характере ионной подвижности, фазовых переходах и ионной проводимости в большом ряде комплексных фторидов трехвалентной сурьмы с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой. Определены виды ионных движений в индивидуальных соединениях и кристаллических фазах переменного состава в интервале температур 150 – 500 К. Установлено, что фазовые переходы во фтороантимонатах(III), как правило, являются фазовыми переходами в суперионное состояние, а высокая ионная (суперионная) проводимость в β -модификациях ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см при 400–480 К) обусловлена трансляционной диффузией ионов фтора (аммония). Впервые определены структуры двух фтороантимонатов(III) с гетероатомной катионной подрешеткой $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$, а также представителей рядов MSbF_4 и MSb_2F_7 с катионами щелочных металлов: LiSbF_4 и LiSb_2F_7 .

3. Установлено, что доминирующим видом ионной подвижности в высокотемпературных β -фазах $\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{SbF}_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{NH}_4$) является диффузия ионов фтора и аммония. Показано, что при фазовых переходах в $\text{K}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{SbF}_4$ образуются β -модификации с проводимостью $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см при 450–500 К. Данные ЯМР свидетельствуют о стабилизации суперионной фазы $\beta\text{-K}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3}\text{SbF}_4$ при охлаждении (490→300 К), вследствие чего наблюдается существенный рост ионной проводимости в образце при комнатной температуре. Для $\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3}\text{SbF}_4$ стабилизация β -фазы происходит после нескольких циклов нагрев – охлаждение.

4. Исследованы ионная подвижность, фазовые переходы и электрофизические свойства в гептафтородиантимонатах(III) $Cs_{(1-x)}M_xSb_2F_7$ ($M = K, Rb, NH_4$) и $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$. Динамика ионов фтора в $Cs_{(1-x)}M_xSb_2F_7$ определяется температурой и числом вводимых в цезиевую подсистему катионов калия или аммония. Установлено, что в результате фазовых переходов в комплексных фтороантимонатах(III) цезия–калия, цезия–аммония и калия–рубидия образуются β -модификации, в которых доминирующей формой ионных движений становится диффузия ионов фтора (аммония). Высокотемпературные фазы $Cs_{(1-x)}K_xSb_2F_7$, $Cs_{1-x}(NH_4)_xSb_2F_7$ и $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ являются суперионными, их проводимость достигает значений $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ См/см при температурах 463–483 К.

5. Впервые изучен характер ионной подвижности в новых твердых растворах в системе $BiF_3-KF-ZrF_4$ в зависимости от температуры и содержания ZrF_4 . Установлено, что интервал температур, в котором реализуется тот или иной вид ионных движений, зависит от концентрации ZrF_4 в составе образца. Этот же фактор и концентрация фторида калия определяют величину ионной проводимости образца. Значения ионной проводимости для твердых растворов в системе $BiF_3-KF-ZrF_4$ ($\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см выше 470 К) свидетельствуют об их принадлежности к семейству суперионных проводников.

6. Впервые исследованы новые твердые растворы в системах $KF-MeF_2-BiF_3$ ($Me = Ba, Cd$) и $MF-PbF_2-BiF_3$ ($M = K, Rb$) с высокой ионной (суперионной) проводимостью, величина которой определяется природой и концентрацией фторидов в составе образца. Установлены факторы, определяющие число мобильных ионов фтора при данной температуре, и интервал температур, в котором диффузия ионов становится доминирующим процессом во фторидной подрешетке образца. Высокая ионная проводимость образцов $K_{(0.5-x)}Me_xBi_{0.5}F_{2+x}$ и $M_{(0.5-x)}Pb_xBi_{0.5}F_{(2+x)}$, $x = 0.05, 0.09$ ($\approx 10^{-2} - 10^{-3}$ См/см выше 450 К) позволяет отнести эти твердые растворы к классу суперионных проводников и указывает на возможность их использования в качестве основы для получения функциональных материалов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АФЧХ	амплитудно-фазовая частотная характеристика
БПП	теория ширины линии ЯМР и ЯМР релаксации Бломбергера – Перселла – Паунда [129]
ГЭП	градиент электрического поля
ДСК	дифференциально-сканирующая калометрия
ДТА	дифференциально-термический анализ
КМ	компьютерное моделирование
КЧ	координационное число
ЛМП	локальное магнитное поле
МНК	метод наименьших квадратов
ПМР	протонный магнитный резонанс
РСА	рентгеноструктурный анализ
РФА	рентгенофазовый анализ
ТМЭ	тензор магнитного экранирования
ТР	твердый раствор
ТЭЛ	твердый электролит
ФП	фазовый переход
ХИТ	химический источник тока
ХС, δ	химический сдвиг сигнала ЯМР (м.д.)
ЭЯ	элементарная ячейка
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
MAS	вращение образца под магическим углом
A	предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса-Френкеля
B	магнитное поле
ΔB	полуширина линии ЯМР (Гц)
d	расстояние прыжка иона между двумя близлежащими позициями
D	коэффициент диффузии ионов (см ² /с)
e	заряд электрона

f	корреляционный фактор
E	неподеленная электронная пара
E_a	энергия активации (кДж/моль)
$E_{\text{ЯМР}}$	энергия активации, по расчетам из данных ЯМР (кДж/моль)
$\Delta H_{1/2}$	ширина резонансной линии на половине высоты (Гц)
ΔH_0	ширина линии для твердой решетки (Гц)
ΔH_∞	ширина для предельно узкой линии спектра (Гц)
k	постоянная Больцмана
S_2	второй момент (Гс^2 , кГц^2)
T_1	время спин-решеточной релаксации
T_2	время спин-спиновой релаксации
T	температура (градусы Кельвина)
ΔT	интервал температур (градусы Кельвина)
T_c	температура начального этапа сужения (изменения формы) спектра ЯМР (градусы Кельвина)
α	константа, зависящая от формы линии спектра ЯМР
β	фактор изотропного уширения
γ	гиромагнитное отношение
μ	магнитный момент
ν_0	частота радиочастотного излучения (Гц)
ν_c	частота корреляции (Гц)
σ	удельная проводимость (См/см)
τ_0	период нулевых колебаний около положения равновесия (с)
τ_c	время корреляции (с)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шиц, А.К., *Ионика твердого тела*. Т. 1 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – С.-Петербург: Изд-во С.-Петербургского университета, 2000. – 616 с.
2. Иванов-Шиц, А.К., *Ионика твердого тела*. Т. 2 / А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. – С.-Петербург: Изд-во С.-Петербургского университета, 2010. – 1000 с.
3. Гуревич, Ю.Я., *Суперионные проводники* / Ю.Я. Гуревич, Ю.И. Харкац. – М.: Наука, 1992. – 288 с.
4. Уваров, Н.Ф., *Композиционные твердые электролиты* / Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
5. Anji Reddy, M., Fichtner, M. *Batteries based on fluoride shuttle* // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21. P. 17059-17062.
6. Кавун, В.Я., *Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III)* / В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 298 с.
7. Кавун, В.Я., *Твердые растворы и стекла на основе фторидов свинца(II) и висмута(III)* / В.Я. Кавун, В.К. Гончарук, А.Б. Слободюк, Л.Н. Алексейко. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2013. – 190 с.
8. Lucat, C., Rhandour, A., Reau, J.M., Portier, J., Hagenmuller, P. *Fast ionic conduction of fluorides with the fluorite-type structure* // Journal of Solid State Chemistry. 1979. Vol. 29, № 3. P. 373-377.
9. Lucat, C., Portier, J., Reau, J.M., Hagenmuller, P., Soubeyroux, J.L. *Neutron diffraction study of the solid solution lead bismuth fluoride ($Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$): correlation between structure and ionic conductivity* // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 32, № 3. P. 279-287.
10. Shafer, M.W., Chandrashekar, G.V. *Fluoride ion conductivity - composition relationships in the fluorite phase region of the KF-BiF₃ system* // Solid State Ionics. 1981. Vol. 5. P. 629-632.

11. Reau, J.M., Grannec, J., Lucat, C., Chartier, C., Matar, S., Portier, J., Soubeyroux, J.L. *Transport properties of the solid solutions $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ ($M = Na, K, Rb, Ag, Tl$). Correlations between electrical properties and structural characteristics determined by neutron diffraction // Stud. Inorg. Chem. 1983. Vol. 3, Solid State Chem. P. 263-265.*
12. Chartier, C., Grannec, J., Reau, J.M., Portier, J., Hagenmuller, P. *Synthesis and anionic conductivity study of the phases of the sodium fluoride-bismuth trifluoride system // Mater. Res. Bull. 1981. Vol. 16, № 9. P. 1159-1166.*
13. Soubeyroux, J.L., Reau, J.M., Matar, S., Villeneuve, G., Hagenmuller, P. *Neutron diffraction study of potassium bismuth fluoride ($K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$) and rubidium bismuth fluoride ($Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$) // Solid State Ionics. 1982. Vol. 6, № 1. P. 103-111.*
14. Kavun, V.Y., Uvarov, N.F., Ulihin, A.S., Slobodyuk, A.B., Merkulov, E.B., Yaroshenko, R.M., Goncharuk, V.K. *Transport properties of fluorite-type solid solutions in the $KF-BiF_3$ and $PbF_2-MF-BiF_3$ systems ($M = K, Cs$) studied by ^{19}F NMR and conductivity measurements // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 645-648.*
15. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Телин, И.А., Ярошенко, Р.М., Улихин, А.С., Подгорбунский, А.Б., Гончарук, В.К. *Ионная подвижность и проводимость в твердом растворе состава $50PbF_2-30BiF_3-20NaF$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 11. С. 1247-1251.*
16. Yamada, K., Ohnuki, Y., Ohki, H., Okuda, T. *New anionic conductor $KSbF_4$ with fluorite structure // Chemistry Letters. 1999, № 7. P. 627-628.*
17. Калинченко, Ф.В., *Синтез и изучение фторидов, оксофторидов сурьмы(III), висмута (III), фторантимонатов(III) и фторвисмутатов(III) щелочных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Калинченко Федор Владимирович. – М., 1982. – 204 с.*
18. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Сергиенко, В.И., Земнухова, Л.А. *Особенности ионных движений, фазовые переходы и ионная проводимость в тетрафтороантимонатах (III) щелочных металлов: $MSbF_4$ ($M = Na, K, Rb, Cs$) // Координационная химия. 2004. Т. 30, № 7. С. 540-545.*

19. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Земнухова, Л.А., Улихин, А.С., Диденко, Н.А., Бровкина, О.В., Сергиенко, В.И. *Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в кристаллических фазах состава $K_{(1-x)}(NH_4)_xSbF_4$ по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии* // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 7. С. 712-724.

20. Кавун, В.Я., Земнухова, Л.А., Рябов, А.И., Подгорбунский, А.Б., Гнеденков, С.В., Синябрюхов, С.Л., Сергиенко, В.И. *Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность кристаллических фаз в системе $KF-CsF-SbF_3-H_2O$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии* // Электрохимия. 2012. Т. 48, № 1. С. 113-119.

21. Борзенкова, М.П., Калинин, Ф.В., Новоселова, А.В., Иванов-Шиц, А.К., Сорокин, Н.И. *Синтез и электропроводность фторантимонатов (III) щелочных металлов* // Журнал неорганической химии. 1984. Т. 29, № 3. С. 703-705.

22. Moskvich, Y.N., Cherkasov, V.I., Polyakov, A.M., Sukhovskii, A.A., Davidovich, R.L. *NMR study of internal motions in a few family of ionic conductors M_2SbF_5* // Physica Status Solidi (b). 1989. Vol. 156. P. 615-631.

23. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Слободюк, А.Б., Бровкина, О.В., Земнухова, Л.А., Сергиенко, В.И. *Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) состава $M_nSb_xF_y$ (M – катионы щелочного металла, аммония и таллия; $n = 1-3$; $x = 1-4$)* // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 560-572.

24. Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И., Сорокин, Н.И., Земнухова, Л.А., Кайдалова, Т.А., Меркулов, Е.Б. *Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность в тетрафторантимонате и гексафтордиантимонате (III) аммония* // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42, № 4. С. 685-694.

25. Bergman, J.G., Chemla, D.S., Fourcade, R., Mascherpa, G. *Linear and nonlinear optical properties of Na_2SbF_5* // Journal of Solid State Chemistry. 1978. Vol. 23, № 1. P. 187-190.

26. Jenila, R.M., Venus, S.A., Potheher, I.V., Rajasekaran, T.R., Charles, J.B. *Growth and comparison of physicochemical properties of pure, Ca^{2+} and Sr^{2+} doped*

NH₄Sb₃F₁₀ single crystals for electro optic applications // *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. 2013. Vol. 124, № 18. P. 3618-3622.

27. Jenila, R.M., Potheher, I.V., Vimalan, M., Rajasekaran, T.R. *A comparative analysis on growth and physicochemical properties of pure and impurity added NH₄SbF₄ single crystals: a novel electro-optic material* // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015. Vol. 26, № 9. P. 6419-6426.

28. Кравченко, Э.А., Давидович, Р.Л., Земнухова, Л.А., Буслаев, Ю.А. *Исследование комплексных соединений сурьмы (III) методом ЯКР Sb¹²¹, ¹²³* // Доклады Академии наук СССР. 1974. Т. 214, № 3. С. 611.

29. Mehrain, M., Ducourant, D., Fourcade, R., Mascherpa, G. *Étude par radiocristallographie et spectroscopie de vibration des tétrafluoroantimonates(III) MSbF₄, M = Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Tl⁺* // *Bulletin de la Société chimique de France*. 1974, № 5-6. P. 757-761.

30. Davidovich, R.L., Gordienko, P.S., Grigas, J., Kaidalova, T.A., Urbonavičius, V., Zemnukhova, L.A. *Phase Transitions in KSbF₄* // *Physica Status Solidi (a)*. 1984. Vol. 84, № 2. P. 387-392.

31. Chacko, E., Mary Linet, J., Mary Navis Priya, S., Vesta, C., Milton Boaz, B., Jerome Das, S. *Growth and microhardness studies of mixed crystals of (NH₄)₂SbF₅-K₂SbF₅* // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2006. Vol. 44, № 3. P. 260-263.

32. Калинин, Ф.В., Борзенкова, М.П., Новоселова, А.В. *Системы MF-M''F₃ (M=Li, Na, K; M'' = Sb, Bi)* // *Журнал неорганической химии*. 1982. Т. 27, № 11. С. 2916-2920.

33. Земнухова, Л.А., Ковалева, Е.В., Федорищева, Г.А., Коньшин, В.В., Давидович, Р.Л. *Условия образования комплексных фторидов сурьмы (III)* // *Координационная химия*. 2004. Т. 30, № 12. С. 883-887.

34. Земнухова, Л.А., *Синтез, спектроскопия ЯКР и строение координационных соединений сурьмы(III), висмута(III), индия(III) и теллура(IV): дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / Земнухова Людмила Алексеевна. – Владивосток, ИХ ДВО РАН, 1998. – 291 с.*

35. Lippens, P.E. *Mossbauer isomer shifts of crystalline antimony compounds* // Solid State Communications. 2000. Vol. 113, № 7. P. 399-403.
36. Kavun, V.Y., Polyantsev, M.M., Zemnukhova, L.A., Slobodyuk, A.B., Sergienko, V.I. *Ion mobility and phase transitions in heptafluorodiantimonates(III) $Cs_{(1-x)}(NH_4)_xSb_2F_7$ and $K_{0.4}Rb_{0.6}Sb_2F_7$ according to NMR and DSC data* // Journal of Fluorine Chemistry. 2014. Vol. 168. P. 198-203.
37. Удовенко, А.А., Волкова, Л.М. *Кристаллохимия соединений трехвалентной сурьмы* // Координационная химия. 1981. Т. 7, № 12. С. 1763-1813.
38. Fourcade, R., Mascherpa, G. *Hepta, hexa et pentacoordination de SbIII dans les fluoroantimonates III alcalins. Mécanismes d'évolution* // Revue de Chimie minerale. 1978. Vol. 15, № 4. P. 295-306.
39. Сереежкин, В.Н., Буслаев, Ю.А. *Стереохимический эффект от неподеленной электронной пары во фторидах сурьмы* // Журнал неорганической химии. 1997. Т. 42, № 7. С. 1180.
40. Habibi, N., Bonnet, B., Ducourant, B. *Redetermination de la structure cristalline du tetrafluoroantimonate III de sodium $NaSbF_4$ - interaction liaison fluor-paire electronique libre* // Journal of Fluorine Chemistry. 1978. Vol. 12, № 3. P. 237-247.
41. Habibi, N., Ducourant, B., Bonnet, B., Fourcade, R. *Redetermination de la structure cristalline de $KSbF_4$ - Liaison fluor dans les fluoroantimonates III* // Journal of Fluorine Chemistry. 1979. Vol. 13, № 1. P. 63-72.
42. Овчинников, В.Е., Удовенко, А.А., Соловьева, Л.П., Волкова, Л.М., Давидович, Р.Л. *Кристаллическая структура тетрафторантимоната(III) цезия $CsSbF_4$* // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 11. С. 1539-1541.
43. Кавун, В.Я., Удовенко, А.А., Уваров, Н.Ф., Земнухова, Л.А. *Ионная подвижность, структурная химия, фазовые переходы и электрофизические свойства тетрафторантимонатов(III) рубидия и таллия(I)* // Журнал неорганической химии. 2003. Т. 48, № 6. С. 973-978.

44. Овчинников, В.Е., Удовенко, А.А., Соловьева, Л.П., Волкова, Л.М., Давидович, Р.Л. *Кристаллические структуры тетрафторантимонатов (III) таллия и аммония* // Координационная химия. 1982. Т. 8, № 5. С. 697-701.
45. Habibi, N., Ducourant, B., Fourcade, R., Mascherpa, G. *Étude des pentafluoroantimonates III et rubidium, thallium et ammonium. Évolution structurale de l'entité anionique dans la série MSb_2F_7 ($M = K, Rb, Cs, NH_4$ et Tl)* // Bulletin de la Société Chimique de France. 1974, № 11. P. 2320-2324.
46. Ryan, R.R., Mastin, S.H., Larson, A.C. *Geometry of the heptafluorodiantimonate ion. Crystal structure of cesium heptafluorodiantimonate(III)* // Inorganic Chemistry. 1971. Vol. 10, № 12. P. 2793-2795.
47. Ryan, R.R., Mastin, S.H. *Crystal structure of KSb_2F_7 . Existence of the $Sb_2F_7^-$ ion* // Inorganic Chemistry. 1971. Vol. 10, № 8. P. 1757-1760.
48. Job, C.B., Charles, J.B. *Growth, structural and microhardness studies of KSb_2F_7 and KSb_4F_{13} crystals* // Indian Journal of Pure and Applied Physics. 2011. Vol. 49, № 12. P. 820-824.
49. Tichit, D., Ducourant, B., Fourcade, R., Mascherpa, G. *Structure cristalline de $RbSb_2F_7$* // Journal of Fluorine Chemistry. 1979. Vol. 14, № 1. P. 45-53.
50. Zemnukhova, L.A., Udoenko, A.A., Makarenko, N.V., Fedorishcheva, G.A., Kavun, V.Y., Slobodyuk, A.B., Didenko, N.A. *Synthesis, crystal structure, and properties of sodium heptafluorodiantimonate(III) hydrate ($NaSb_2F_7 \cdot H_2O$)* // Journal of Fluorine Chemistry. 2013. Vol. 156. P. 298-302.
51. Кавун, В.Я., Земнухова, Л.А., Сергиенко, В.И., Кайдалова, Т.А., Давидович, Р.Л., Сорокин, Н.И. *Исследование гептафтородиантимонатов(III) калия, рубидия и цезия методами ЯКР ^{123}Sb и ЯМР ^{19}F* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2002. № 11. С. 1842-1848.
52. Charles, J.B., Gnanam, F.D., Sivakumar, K. *X-ray and electrical characterization of $NaSb_2F_7$ single crystals* // Materials Chemistry and Physics. 1994. Vol. 38, № 4. P. 337-341.

53. Удовенко, А.А., Горбунова, Ю.Е., Земнухова, Л.А., Михайлов, Ю.Н. *Кристаллическая структура пентадекафторотетраантимонатов(III) аммония и цезия, $(NH_4)_3Sb_4F_{15}$ и $Cs_3Sb_4F_{15}$* // Координационная химия. 2001. Т. 27, № 7. С. 514-517.

54. Кавун, В.Я., Удовенко, А.А., Уваров, Н.Ф., Сергиенко, В.И., Земнухова, Л.А. *Ионные движения, строение, фазовый переход и электропроводность в соединении $(NH_4)_3Sb_4F_{15}$* // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 2. С. 267-273.

55. Лундин, А.Г., *ЯМР-спектроскопия* / А.Г. Лундин, Э.И. Федин. – М.: Наука, 1986. – 224 с.

56. Давидович, Р.Л., Земнухова, Л.А. *Синтез и термическая устойчивость комплексных фторидов трехвалентной сурьмы* // Координационная химия. 1975. Т. 1, № 4. С. 477-481.

57. Job, С.В., Kumar, R.T.A., Paulraj, S. *Growth, structural, vibrational, mechanical and dielectric studies of $KSbF_4$ crystal* // Optik. 2016. Vol. 127, № 1. P. 55-59.

58. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Земнухова, Л.А., Бровкина, О.В. *Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость во фтороантимонатах(III) аммония: $NH_4Sb_4F_{13}$, $NH_4Sb_3F_{10}$, $NH_4Sb_2F_7$, $(NH_4)_2Sb_3F_{11}$, $(NH_4)_3Sb_4F_{15}$ и NH_4SbF_4* // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 6. С. 1012-1020.

59. Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И., Сорокин, Н.И., Земнухова, Л.А., Давидович, Р.Л. *Исследование внутренних движений во фторной подсистеме и электропроводности в гептафтородидантимонате(III) цезия* // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42, № 5. С. 917-920.

60. Кавун, В.Я., Слободюк, А.Б., Полянцев, М.М., Земнухова, Л.А. *Ионная подвижность и фазовые переходы в гептафтородидантимонатах MSb_2F_7 и $Cs_{(1-x)}M'_xSb_2F_7$ ($M' = K, NH_4$) по данным ЯМР и ДСК* // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54, Приложение 1. С. 139-146.

61. Job, C.B., Ganesan, K., Charles, J.B. *Growth, structural, vibrational, mechanical, and dielectric studies of KSb_2F_7 crystals* // Der Pharma Chemica. 2011. Vol. 3, № 6. P. 41-52.
62. Kavun, V.Y., Zemnukhova, L.A., Polyantsev, M.M., Kharchenko, V.I. *Ion Mobility and Phase Transitions in Crystal Phases of Heptafluorodiantimonates MSb_2F_7 ($M = K, Cs, NH_4$) and $Cs_{(1-x)}M'_xSb_2F_7$ ($M' = K, NH_4$) According to NMR and DSC Data* // 17th European Symposium on Fluorine Chemistry. Paris, France, 2013. P. 269.
63. Charles, J.B., Gnanam, F.D. *Crystal growth and electrical studies of $NaSb_3F_{10}$ crystals* // Materials Letters. 1994. Vol. 21, № 2. P. 185-190.
64. Habibi, N., Ducourant, B., Fourcade, R. *Étude des pentafluoroantimonates III simple et doubles de sodium* // Bulletin de la Société chimique de France. 1974, № 1. P. 21-26.
65. Герасименко, А.В., Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И., Попов, Д.Ю., Земнухова, Л.А., Давидович, Р.Л. *Кристаллическая структура, динамика молекул воды и ионов фтора в соединениях $NaKSbF_5 \cdot 1.5H_2O$ и $NaRbSbF_5 \cdot 1.5H_2O$* // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 472-481.
66. Земнухова, Л.А., Давидович, Р.Л., Федорищева, Г.А. *Пентафторантимонаты(III) со смешанными одновалентными катионами* // Журнал неорганической химии. 1995. Т. 40, № 10. С. 1608-1614.
67. Земнухова, Л.А., Федорищева, Г.А. *Исследование изоморфизма в комплексных фторсодержащих соединениях сурьмы (III)* // Известия РАН. Серия химическая. 1999. Т. 48, № 1. С. 103-108.
68. Земнухова, Л.А., Давидович, Р.Л., Федорищева, Г.А. *$^{121,123}Sb$ ЯКР исследование твердых фаз, образующихся в системах $(MF)_{1-x}(M'F)_xSbF_3 \cdot H_2O$ ($M, M' = Na, K, Rb, Cs$ и NH_4)* // Известия Академии наук. Серия химическая. 1999. Т. 48, № 1. С. 109-112.
69. Hagenmuller, P., Reau, J.M., Lucat, C., Matar, S., Villeneuve, G. *Ionic conductivity of fluorite-type fluorides* // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3-4. P. 341-345.

70. Reau, J.M., Grannec, J., Lucat, C., Chartier, C., Matar, S., Portier, J., Hagemuller, P. *Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure* // Journal of Fluorine Chemistry. 1982. Vol. 19, № 3-6. P. 363-368.

71. Reau, J.M., Matar, S., Villeneuve, G., Soubeyrou, J.L. *Conduction mechanisms in fluorides and oxide fluorides with the fluorite structure : ionic conductivity, N.M.R. and neutron diffraction* // Solid State Ionics. 1983. Vol. 9-10, Part 1. P. 563-570.

72. Reau, J.M., Portier, J., Levasseur, A., Villeneuve, G., Pouchard, M. *Characteristic properties of new solid electrolytes* // Materials Research Bulletin. 1978. Vol. 13, № 12. P. 1415-1423.

73. Трновцова, В., Федоров, П.П., Фурар, И. *Фторидные твердые электролиты* // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 6. С. 668-678.

74. Сорокин, Н.И., Федоров, П.П., Соболев, Б.П. *Суперионные материалы на основе дифторида свинца* // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 1. С. 5-16.

75. Сорокин, Н.И. *Твердые электролиты на основе SnF₂* // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 9. С. 1128-1136.

76. Hull, S. *Superionics: crystal structures and conduction processes* // Rep. Prog. Phys. 2004. Vol. 67, № 7. P. 1233-1314.

77. Reau, J.M., Hagemuller, P. *Fast ionic conductivity of fluorine anions with fluorite -or tysonite-type structures* // Reviews in Inorganic Chemistry. 1999. Vol. 19, № 1-2. P. 45-77.

78. Berastegui, P., Hull, S. *Structure and conductivity of some fluoride ion conductors* // Solid State Ionics. 2002. Vol. 154-155. P. 605-608.

79. Patro, L.N., Hariharan, K. *Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview* // Solid State Ionics. 2013. Vol. 239. P. 41-49.

80. Ito, Y., Koto, K., Yoshikado, S., Ohachi, T. *Anion disorder and its resulting ionic conductivity of $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ ($x \leq 0.30$) and $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$* // Solid State Ionics. 1986. Vol. 18-19, Part 2. P. 1202-1207.

81. Jin Kim, K., Yoshimura, M., Sōmiya, S. *Tentative phase diagram of the system PbF_2 - BiF_3* // Solid State Ionics. 1991. Vol. 44, № 3–4. P. 281-285.
82. Hull, S., Verastegui, P. *Superionic phases in the $(PbF_2)_{1-x}(MF)_x$, $M=K, Rb$ and Cs , systems* // Journal of Physics: Condensed Matter. 1999. Vol. 11. P. 5257-5272.
83. Бучинская, И.И., Федоров, П.П. *Дифторид свинца и системы с его участием* // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 4. С. 404-434.
84. Кавун, В.Я., Слободюк, А.Б., Тарарако, Е.А., Михтеева, Е.Ю., Гончарук, В.К., Уваров, Н.Ф., Сергиенко, В.И. *Синтез, ионная подвижность и суперионная проводимость в твердых растворах $(1-x)PbF_2-xMF_n$ ($M Li, Na, K, Rb, Cs, Zr$)* // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 11. С. 1388-1396.
85. Kennedy, J.H., Miles, R.C. *Ionic conductivity of doped beta-lead fluoride* // Journal of Electrochemical Society. 1976. Vol. 123, № 1. P. 47-51.
86. Зимина, Г.В., Федоров, П.П., Заманская, А.Ю., Соболев, Б.П. *Твердофазное взаимодействие в системе BiF_3 - KF* // Журнал неорганической химии. 1984. Т. 29, № 5. С. 1300-1304.
87. Matar, S., Reau, J.M., Lucat, C., Grannec, J., Hagenmuller, P. *Synthesis and study of the ionic conductivity of the phases of the potassium tetrafluorobismuthate(III)-bismuth trifluoride and rubidium tetrafluorobismuthate(III)-bismuth trifluoride* // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15, № 9. P. 1295-1301.
88. Darbon, P., Reau, J.M., Hagenmuller, P. *Development of transport properties in $M_{1-x}M'_x F_{2+x}$ ($M = strontium, lead; M' = antimony, bismuth$) and $M_{1-x}M''_x F_{2+2x}$ ($M'' = zirconium, thorium$) solid solutions for slow rate of substitution* // Solid State Ionics. 1981. Vol. 2, № 2. P. 131-138.
89. Shafer, M.W., Chandrashekar, G.V. *Fluoride ion conductivity - composition relationships in the fluorite phase region of the potassium fluoride-bismuth trifluoride system* // Solid State Ionics. 1981. Vol. 5. P. 629-632.
90. Matar, S., Reau, J.M., Grannec, J., Rabardel, L. *On a low-temperature form of potassium bismuth fluoride ($KBiF_4$)* // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 50, № 1. P. 1-6.

91. Rhandour, A., Reau, J.M., Matar, S.F., Tian, S.B., Hagenmuller, P. *New fluorine ionic conductors with tysonite-type structure* // Mater. Res. Bull. 1985. Vol. 20, № 11. P. 1309-1327.
92. Shafer, M.W., Chandrashekhar, G.V., Figat, R.A. *New fluoride ion conductor potassium bismuth fluoride ($K_xBi_{1-x}F_{3-2x}$) ($.02 \leq x \leq .12$), with the tysonite structure* // Solid State Ionics. 1981. Vol. 5. P. 633-635.
93. Grannec, J., Chartier, C., Reau, J.M., Hagenmuller, P. *Synthesis and ionic conduction of phases in the silver fluoride-bismuth(III) fluoride system* // Solid State Ionics. 1983. Vol. 8, № 1. P. 73-76.
94. Lucat, C., Sorbe, P., Portier, J., Reau, J.M., Hagenmuller, P., Grannec, J. *Synthesis and study of the anionic conductivity of new $MBiF_4$ ($M = K, Rb, Tl$) electrolytes* // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12, № 2. P. 145-149.
95. Soo, S.K., Senegas, J., Reau, J.M., Wahbi, M., Hagenmuller, P. *Fluorine-19 NMR investigation of quenched strontium bismuth fluoride ($Sr_{1-x}Bi_xF_{2+x}$) solid solutions: correlations between short range ordering and ionic conductivity* // J. Solid State Chem. 1993. Vol. 104, № 2. P. 215-225.
96. Suh, K.S., Senegas, J., Reau, J.M., Hagenmuller, P. *Diffusion and clustering in the cadmium bismuth fluoride ($Cd_{1-x}Bi_xF_{2+x}$) solid solution: a fluorine NMR study* // J. Solid State Chem. 1991. Vol. 93, № 2. P. 469-484.
97. Serov, T.V., Dombrovski, E.N., Ardashnikova, E.I., Dolgikh, V.A., El Omari, M., El Omari, M., Abaouz, A., Senegas, J., Chaban, N.G., Abakumov, A.M., Van Tendeloo, G. *Fluorite-like phases in the BaF_2 - BiF_3 - Bi_2O_3 system - synthesis, conductivity and defect clustering* // Mater. Res. Bull. 2005. Vol. 40, № 5. P. 821-830.
98. Kavun, V.Y., Uvarov, N.F., Merkulov, E.B., Polyantsev, M.M., Ulihin, A.S., Goncharuk, V.K., Sergienko, V.I. *Ion mobility and conductivity in fluorite-type solid solutions in the KF - MF_2 - BiF_3 systems ($M = Ba, Cd$) according to ^{19}F NMR and conductivity data* // Solid State Ionics. 2015. Vol. 274. P. 4-7.
99. Kavun, V.Y., Uvarov, N.F., Goncharuk, V.K., Merkulov, E.B., Ulikhin, A.S., Telin, I.A., Kharchenko, V.I. *Ion mobility and transport properties of fluorite-type*

solid solutions in the PbF_2 - BiF_3 - MF systems ($M = Rb, Cs$) according to NMR and conductivity data // Solid State Ionics. 2014. Vol. 257. P. 17-22.

100. Сорокин, Н.И., Федоров, П.П., Никольская, О.К., Никеева, О.А., Раков, Э.Г., Ардашникова, Е.И. *Электрофизические свойства $PbSnF_4$, полученного различными методами // Неорганические материалы. 2001. Т. 37, № 11. С. 1378-1382.*

101. Uno, M., Onitsuka, M., Ito, Y., Yoshikado, S. *Synthesis and evaluation of $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ by mechanical milling // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 2493-2498.*

102. Senegas, J., Chartier, C., Grannec, J. *Nuclear magnetic resonance study of diffusive phenomena in phases of the sodium fluoride-bismuth trifluoride system // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 49, № 1. P. 99-106.*

103. El Omari, M., Hafidi, E., El Omari, M., Abaouz, A., Yacoubi, A., Reau, J.M., Senegas, J. *Short-range order and diffusion processes in the $Na_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ anion-excess solid solution // Mater. Lett. 2002. Vol. 53, № 3. P. 138-144.*

104. Serov, T.V., Zakirov, R.Y., Ardashnikova, E.I., Dolgikh, V.A., El Omari, M., Senegas, J., Reau, J.M. *Investigation by impedance and ^{19}F -NMR spectroscopies of a new oxyfluoride solid solution range in the NaF - BiF_3 - Bi_2O_3 system // Solid State Ionics. 2001. Vol. 138. P. 233-242.*

105. Laborde, P., Villeneuve, G., Reau, J.M., Hagemuller, P. *Study on the fluorine-19 NMR of the solid solution $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ and the ordered phase potassium bismuth fluoride (KBi_3F_{10}) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. Vol. 537. P. 40-52.*

106. Кавун, В.Я., Слободюк, А.Б., Войт, Е.И., Синебрюхов, С.Л., Меркулов, Е.Б., Гончарук, В.К. *Ионная подвижность и строение стекол в системах ZrF_4 - BiF_3 - MF_2 ($M = Sr, Ba, Pb$) по данным ЯМР, ИК- и КР-спектроскопии // Журнал структурной химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 896-902.*

107. Кавун, В.Я., Меркулов, Е.Б., Логовеев, Н.А., Слободюк, А.Б., Гончарук, В.К. *Ионная подвижность в стеклах в системах ZrF_4 - BiF_3 - MF ($M = Li, Na, K$) по данным ЯМР ($^7Li, ^{19}F, ^{23}Na$) // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 3. С. 467-473.*

108. Вопилов, В.А., *Подвижность ионов фтора в твердых электролитах со структурой гагаринита* / В.А. Вопилов, А.И. Лившиц, В.М. Бузник, и др. // *Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов*; [отв. ред. Э.П. Зеер]. – Красноярск: ИФСО, 1984. – С. 158-164.
109. Reau, J.M., Hagenmuller, P. *Correlations between clusterization and electrical properties within fluorite-type anions excess solutions: setting a model* // *Applied Physics A*. 1989. Vol. 49, № 1. P. 3-12.
110. Furukawa, K., Ono, H., Mochinaga, J., Igarashi, K. *Phase diagram of ternary rubidium fluoride-lead difluoride-bismuth trifluoride system as target salt in accelerator molten-salt breeder reactor* // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1980. Vol. 17, № 7. P. 562-563.
111. Федоров, П.П., Андреев, А.В., Зимина, Г.В., Соболев, Б.П. *Фазовые равновесия в системе NaF-PbF₂-BiF₃* // *Журнал неорганической химии*. 1992. Т. 37, № 8. С. 1880-1881.
112. Réau, J.M., Wahbi, M., Sénégas, J., Hagenmuller, P. *New F⁻ anionic conductors within the PbF₂-InF₃-BiF₃ and PbF₂-M'F₃-ZrF₄ (M'=In,Bi) ternary systems : correlations between defect clustering and electrical properties* // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1991. Vol. 54, № 1. P. 169.
113. Wahbi, M., Reau, J.M., Senegas, J., Hagenmuller, P. *Optimization of fluoride ion conduction in new fluorite-type anion excess solid solutions involving two substitutional cations* // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 59, № 1-2. P. 83-92.
114. Бородин, П.М., *Ядерный магнитный резонанс* / П.М. Бородин, В.В. Москалев, А.А. Морозов, и др., под ред. П.М. Бородина. – Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1982. – 344 с.
115. Абрагам, А., *Ядерный магнетизм* / А. Абрагам. – М.: Иностранная литература, 1963. – 552 с.
116. Сликтер, Ч., *Основы теории магнитного резонанса* / Ч. Сликтер, [под ред. Г.В. Скродского]. – М.: Мир, 1981. – 448 с.
117. Габуда, С.П., *Ядерный магнитный резонанс в неорганической химии* / С.П. Габуда, Р.Н. Плетнев, М.А. Федотов. – М.: Наука, 1988. – 216 с.

118. Гагаринский, Ю.В., Габуда, С.П. *Химические сдвиги в ионных фторидах* // Журнал структурной химии. 1970. Т. 5, № 11. С. 955-976.

119. Bloembergen, N., Rowland, T.J. *Nuclear spin exchange in solids: Tl^{203} and Tl^{205} magnetic resonance in thallium and thallic oxide* // Physical Review. 1955. Vol. 97, № 6. P. 1679-1698.

120. Габуда, С.П., *ЯМР в неорганических фторидах* / С.П. Габуда, Ю.В. Гагаринский, С.А. Полищук. – М.: Атомиздат, 1978. – 208 с.

121. Pake, G.E. *Nuclear resonance absorption in hydrated crystals: fine structural of the proton line* // Journal of Chemical Physics. 1948. Vol. 16, № 4. P. 327-336.

122. Andrew, E.R., Bersohn, R. *Nuclear magnetic resonance line shape for triangular configuration of nuclei* // Journal of Chemical Physics. 1950. Vol. 18, № 2. P. 159-161.

123. Фалалеева, Л.Г., *Спектры ЯМР ^{19}F правильных октаэдрических группировок в поликристаллах. (Часть I. Атлас теоретических спектров)* / Л.Г. Фалалеева, О.В. Фалалеев, Э.П. Зеер. – Красноярск: АН СССР, Сиб. отделение, Институт физики, 1985. – 48 с.

124. Габуда, С.П., *Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях* / С.П. Габуда, С.В. Земсков. – Новосибирск: Наука, 1976. – 88 с.

125. Габуда, С.П., *Внутренняя подвижность в твердом теле* / С.П. Габуда, А.Г. Лундин. – Новосибирск: Наука, 1986. – 176 с.

126. Эндрю, Э., *Ядерный магнитный резонанс* / Э. Эндрю. – М.: ИЛ, 1957. – 300 с.

127. Lalowicz, Z.T., McDowell, C.A., Raghunathan, P. *An analysis of the NMR line shapes of the ammonium ion undergoing composite tunneling and reorientational motions at low temperatures* // Journal of Chemical Physics. 1978. Vol. 68, № 3. P. 852-863.

128. Гуревич, Ю.Я., *Твердые электролиты* / Ю.Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 174 с.

129. Bloembergen, N., Purcell, E.M., Pound, R.V. *Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption* // Physical Review. 1948. Vol. 73, № 7. P. 679-712.
130. Gutowsky, H.S., Kistikowsky, G.B., Pake, G.E., Pursell, E.M. *Structural investigations by means of nuclear magnetism. I. Rigid crystal lattices* // Journal of Chemical Physics. 1949. Vol. 17, № 10. P. 972-981.
131. Gutowsky, H.S., Pake, G.E. *Structural investigations by means of nuclear magnetism. II. Hindered rotation in solids* // Journal of Chemical Physics. 1950. Vol. 18, № 2. P. 162-170.
132. Andrew, E.R., Eades, R.G. *A nuclear magnetic resonance investigation of solid cyclohexane* // Proceedings of the Royal Society. 1953. Vol. 216A, № 1126. P. 398-412.
133. Габуда, С.П., *Исследование слабых взаимодействий в кристаллах методом ядерного магнитного резонанса : дис. ... д-ра ф.-м. наук.*, 1969. – 334 с.
134. Дмитриева, Л.В., Москалев, В.В. *Вычисление второго момента линии ядерного магнитного резонанса при изотропном вращении молекул* // Физика твердого тела. 1963. Т. 5, № 8. С. 2230-2231.
135. Москалев, В.В. *О вычислении второго момента линии ЯМР при наличии в молекуле вращающихся групп* // Физика твердого тела. 1961. Т. 3, № 10. С. 3046-3049.
136. Сергеев, Н.А., Рябушкин, Д.С., Сапига, А.В., Максимова, С.Н. *Исследование формы линии ЯМР в твердых телах с внутренней подвижностью методом "моментов"*. // Известия вузов. Физика. 1989, № 11. С. 15-20.
137. Уо, Д., Федин, Э.И. *О вычислении барьеров заторможенного вращения в твердых телах* // Физика твердого тела. 1962. Т. 4, № 8. С. 2233-2237.
138. Зеер, Э.П., *Новые эффекты в ЯМР поликристаллов* / Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
139. Powles, J.G., Gutowsky, H.S. *Proton magnetic resonance of the CH₃ group. I. Investigation of six tetrasubstituted metanes* // Journal of Chemical Physics. 1953. Vol. 21, № 10. P. 1695-1703.

140. Бузник, В.М., *Ядерная спектроскопия неорганических фторидов* / В.М. Бузник. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 156 с.

141. Бузник, В.М., *Исследование строения стекол фторидов тяжелых металлов. II. Общие вопросы ЯМР - спектроскопии топологически неупорядоченных стекол.* / В.М. Бузник, В.Я. Кавун, С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова. - Красноярск: РАН, Сиб. отделение, Институт физики, 1992. – 34 с.

142. Makarenko, N.V., Udovenko, A.A., Zemnukhova, L.A., Kavun, V.Y., Polyantsev, M.M. *Synthesis, crystal structure and ion mobility in the complex fluorides of antimony (III) with the lithium cation* // Journal of Fluorine Chemistry. 2014. Vol. 168. P. 184-188.

143. Кавун, В.Я., Слободюк, А.Б., Тарарако, Е.А., Гончарук, В.К., Уваров, Н.Ф., Сергиенко, В.И. *Ионная подвижность и проводимость в PbF_2 , легированном фторидами щелочноземельных элементов* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 3. С. 352-361.

144. Кавун, В.Я., Уваров, Н.Ф., Слободюк, А.Б., Полянцев, М.М., Улихин, А.С., Меркулов, Е.Б., Гончарук, В.К. *Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системе $KBiF_4-ZrF_4$* // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 6. С. 589-594.

145. Макаренко, Н.В., Удовенко, А.А., Земнухова, Л.А., Полянцев, М.М. *Синтез, строение и свойства комплексных фторидов сурьмы(III) с катионом лития* // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Казань, Россия: Издательство Казанского университета, 2014. С. 276.

146. Макаренко, Н.В., Кавун, В.Я., Удовенко, А.А., Земнухова, Л.А., Полянцев, М.М. *Синтез, структура и ионная подвижность в гептафтородиантимонате(III) лития* // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, Россия: Уральское отделение РАН, 2016. С. 251.

147. Edwards, A.J. *Fluoride crystal structures. Part XIV. Antimony trifluoride: a redetermination* // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1970, 0. P. 2751-2753.

148. Kavun, V.Y., Gerasimenko, A.V., Uvarov, N.F., Polyantsev, M.M., Zemnukhova, L.A. *Ion mobility, conductivity, structure, and phase transitions in $K_{0.7}M_{0.3}SbF_4$ compounds with $M=Rb, NH_4$* // Journal of Solid State Chemistry. 2016. Vol. 241. P. 9-17.

149. Кавун, В.Я., Герасименко, А.В., Макаренко, Н.В., Полянцев, М.М., Земнухова, Л.А. *Ионная подвижность, фазовые переходы, структура фтороантимонатов(III) $K_{0.7}Rb_{0.3}SbF_4$ и $K_{0.7}(NH_4)_{0.3}SbF_4$* // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, Россия: Уральское отделение РАН, 2016. С. 208.

150. Shannon, R.D., Fischer, R.X. *Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides* // Physical Review B. 2006. Vol. 73, № 23. P. 235111.

151. Кавун, В.Я., Герасименко, А.В., Сергиенко, В.И., Давидович, Р.Л., Сорокин, Н.И. *О механизме возникновения суперионной проводимости во фторокомплексах циркония и гафния с катионами аммония, таллия (I) и щелочных металлов* // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 6. С. 966-970.

152. Кавун, В.Я., Антохина, Т.Ф., Савченко, Н.Н., Подгорбунский, А.Б., Кайдалова, Т.А. *Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях $(NH_4)_6KZr_4F_{23}$ и $(NH_4)_6KHf_4F_{23}$* // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 5. С. 681-690.

153. Кавун, В.Я., Габуда, С.П., Козлова, С.Г., Давидович, Р.Л. *ЯМР ^{19}F , $^{203,205}Tl$ и структурные превращения в цепочечных гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония и таллия* // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40, № 4. С. 664-672.

154. Watton, A., Reynhardt, E.C., Petch, H.E. *NMR investigation of ammonium ion motions in two ammonium bisulfates* // The Journal of Chemical Physics. 1976. Vol. 65, № 11. P. 4370-4374.

155. Gaumet, V., Latouche, C., Avignant, D., Dupuis, J. *Enhancement of cationic conductivity in some heptafluorozirconates due to a paddle-wheel mechanism* // Solid State Ionics. 1994. Vol. 74, № 1-2. P. 29-35.

156. Mallikarjunaiah, K., Ramesh, K., Damle, R. *^1H and ^{19}F NMR relaxation time studies in $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ superionic conductor* // Applied Magnetic Resonance. 2009. Vol. 35, № 3. P. 449-458.

157. Кавун, В.Я., Ткаченко, И.А., Диденко, Н.А., Слободюк, А.Б., Сергиенко, В.И. *Ионная подвижность в гектафтороцирконатах со смешанной катионной подрешеткой по данным ЯМР (^1H , ^{19}F)* // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 8. С. 1253-1257.

158. Кавун, В.Я., Полянцев, М.М., Земнухова, Л.А., Бровкина, О.В., Сергиенко, В.И. *Ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях $\text{K}_{0,65}\text{Rb}_{0,35}\text{SbF}_4$ и $(\text{NH}_4)_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{SbF}_4$ по данным ЯМР и ДСК* // Журнал структурной химии. 2014. Т. 55, № 5. С. 962-965.

159. Герасименко, А.В., Кавун, В.Я., Сергиенко, В.И., Антохина, Т.Ф. *Кристаллическая структура, фазовые переходы и динамика ионов в соединении $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$* // Координационная химия. 1999. Т. 25, № 8. С. 604-610.

160. Полянцев, М.М., Слободюк, А.Б., Ярошенко, Р.М., Кавун, В.Я. *Ионная подвижность в твердых растворах, образующихся в системах $\text{MF}-\text{M}'\text{F}-\text{SbF}_3$ и $\text{MF}-\text{PbF}_2-\text{BiF}_3$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) по данным ЯМР ^{19}F* // Spinus. Магнитный резонанс и его приложения. 11-я Зимняя молодежная школа-конференция. С.-Петербург, Россия: Институт химии СПбГУ, 2014. С. 145-148.

161. Кавун, В.Я., Полянцев, М.М., Земнухова, Л.А. *Ионная подвижность и фазовый переход в гектафтородиантимонате (III) $\text{Cs}_{0,4}\text{Rb}_{0,6}\text{Sb}_2\text{F}_7$* // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56, № 4. С. 804-806.

162. Zemnukhova, L.A., Udovenko, A.A., Makarenko, N.V., Fedorishcheva, G.A., Polyantsev, M.M., Kavun, V.Y. *Synthesis, crystal structure, and properties of pentadecafluorotetraantimonate(III) $\text{CsRb}_2\text{Sb}_4\text{F}_{15}$* // Journal of Fluorine Chemistry. 2015. Vol. 178. P. 131-135.

163. Уваров, Н.Ф., Кавун, В.Я., Земнухова, Л.А. *Проводимость и внутренняя подвижность во фтороантимонатах калия и цезия* // Первый международный сибирский семинар по современным неорганическим фторидам

INTERSIBFLUORINE-2003 (ISIF-2003). Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2003. С. 236–242.

164. Agrawal, R.C., Gupta, R.K. *Superionic solid: composite electrolyte phase – an overview* // Journal of Materials Science. 1999. Vol. 34, № 6. P. 1131-1162.

165. Kavun, V.Y., Goncharuk, V.K., Merkulov, E.B., Kharchenko, V.I., Polyantsev, M.M., Yaroshenko, R.M. *Ion mobility, phase transitions and conductivity in the solid solutions $K_{0.41}M_{0.09}Bi_{0.5}F_{2.09}$ ($M = Ba, Cd$)* // *International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology. ISIF-2014*. Tomsk, Russia, 2014. P. 52-55.

166. Кавун, В.Я., Меркулов, Е.Б., Полянцев, М.М., Ярошенко, Р.М., Гончарук, В.К. *Фазовые переходы и ионная подвижность в твердых растворах в системе BiF_3 — KF — ZrF_4* // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56, № 4. С. 698-701.

167. Kavun, V.Y., Uvarov, N.F., Slobodyuk, A.B., Polyantsev, M.M., Merkulov, E.B., Ulihin, A.S., Goncharuk, V.K. *Ion mobility and conductivity in the $M_{0.5-x}Pb_xBi_{0.5}F_{2+x}$ ($M=K, Rb$) solid solutions with fluorite structure* // Journal of Solid State Chemistry. 2017. Vol. 249. P. 204-209.

168. Funke, K. *Jump relaxation in solid electrolytes* // Progress in Solid State Chemistry. 1993. Vol. 22, № 2. P. 111-195.

169. Kumar, M., Yamada, K., Okuda, T., Sekhon, S.S. *Temperature dependence of ^{19}F NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors SnF_2 - PbF_2 and $2SnF_2$ — NH_4F prepared by mechanical milling* // Physica Status Solidi (b). 2003. V. 239, No. 2. P. 432-438.