

УДК 541.49:546.831:543.429.23

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ГЕПТАФТОРОЦИРКОНАТЕ АММОНИЯ—РУБИДИЯ  
(NH<sub>4</sub>)<sub>2,4</sub>Rb<sub>0,6</sub>ZrF<sub>7</sub> ПО ДАННЫМ ЯМР (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F)**

© 2008 В.Я. Кавун\*, И.А. Ткаченко, Н.А. Диденко, В.И. Сергиенко

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 22 января 2008 г.*

Методами ЯМР (<sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H) исследована ионная подвижность в гептафтороцирконате (NH<sub>4</sub>)<sub>2,4</sub>Rb<sub>0,6</sub>ZrF<sub>7</sub> в диапазоне температур 150—430 К. Установлены виды ионных движений и оценена энергия их активации. В результате фазового перехода образуется модификация, в которой наблюдаются диффузия в аммонийной подрешетке и изотропные реориентации комплексных анионов ZrF<sub>7</sub><sup>3-</sup>. По предварительным данным за счет диффузии ионов аммония соединение обладает относительно высокой ионной проводимостью ( $\sigma \approx 8,3 \times 10^{-5}$  См/см при 423 К).

**Ключевые слова:** спектры ЯМР (<sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H), гептафтороцирконат аммония—рубидия, ионная подвижность, ионная проводимость.

**ВВЕДЕНИЕ**

Анализ данных по исследованию соединений с высокой ионной подвижностью и проводимостью показывает, что к их числу могут быть отнесены фтороцирконаты, характеризующиеся как цепочечным, так и островным строением комплексного аниона [1—11]. Существенным различием между соединениями с разным строением аниона является диапазон температур, в котором реализуется та или иная форма ионных движений. Варьирование состава катионной подрешетки может существенным образом изменять характер динамических процессов в кристаллической решетке комплексных соединений циркония при изменении температуры [5, 10]. В частности, замещение одного из внешнесферных катионов M в M<sub>2</sub>Zr(Hf)F<sub>6</sub> на другой катион M зачастую приводит к образованию соединений, отличающихся строением, характером и энергетикой ионных движений [10]. Так, например, во многих гексафторокомплексах металлов IV группы с гетероатомными катионами происходит понижение энергии активации локальных движений комплексных анионов по сравнению с соединениями с однородными катионами. Поэтому не исключено, что если в комплексах циркония (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub>, обладающих высокой ионной проводимостью [5, 7], заместить один из ионов аммония катионом другой природы, то получится соединение, в котором высокая ионная подвижность будет развиваться при более низких температурах, чем в исходном соединении. Для проверки этого предположения и поиска соединений с высокими транспортными свойствами ионов был синтезирован ряд гептафтороцирконатов, катионная подрешетка которых содержит ионы аммония и рубидия, и изучен характер динамических процессов в одном из этих соединений в диапазоне температур 150—430 К.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Поликристаллы (NH<sub>4</sub>)<sub>2,4</sub>Rb<sub>0,6</sub>ZrF<sub>7</sub> (I) как индивидуальная фаза выделены при последовательной кристаллизации осадков при комнатной температуре из системы, содержащей раствор

---

\* E-mail: kavun@ich.dvo.ru

ZrO<sub>2</sub> в 40%-й фтористоводородной кислоте и смеси фторидов аммония и рубидия с мольным отношением к диоксиду циркония соответственно 2 и 1 ( $\text{NH}_4^+/\text{Rb}^+ = 2,0$ ). Поликристаллы  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  (**II**) получены по методике, описанной в [12]. Химический анализ соединений **I** и **II** проводили согласно методикам, описанным в работе [13].

Спектры ЯМР <sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H записывали на спектрометрах фирмы "Bruker" SWL 3-100 (84,66 МГц) и AVANCE-300 (282,404 МГц — для ядер фтора) в диапазоне температур  $(150—430) \pm 2$  К. Методики измерения второго момента спектров ЯМР  $S_2$  (Гс<sup>2</sup>), ширины интегральной линии  $\Delta H$  (на половине высоты в кГц), химического сдвига  $\delta$  <sup>19</sup>F (ХС, м.д. относительно сигнала от C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>) и оценки энергии активации ионных движений  $E_a$  (кДж/моль) описаны в работах [13, 14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерные трансформации формы и величины второго момента ( $S_2$ ) спектров ЯМР <sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H исследуемого соединения при вариациях температуры показаны на рис. 1 и 2. Изменение формы, ширины и второго момента спектров ЯМР твердых тел при вариациях температуры, как правило, обусловлено изменением динамического состояния резонирующих ядер, вызванного, например, появлением реориентационных или диффузионных движений ионов или их группировок [1, 2, 10, 15, 16].

В области температур 150—300 К спектры ЯМР <sup>1</sup>H соединения  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  состоят из одиночной линии, описываемой сверткой гауссовой функции и прямоугольника, параметры которой характерны для изотропных реориентаций тетраэдрических ионов аммония [10]. Наблюдаемое увеличение ширины линии  $\Delta H$  (23,5 → 26 кГц) и второго момента  $S_2$  (4,2 → 5,8 Гс<sup>2</sup>) ниже 170 К, как и в случае  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [2, 7], вероятнее всего, связано с некоторой стабилизацией водородных связей H...F, вызванной уменьшением тепловых колебаний ионов в решетке при низких температурах, что и отражается на значениях  $S_2(\text{H})$  и  $S_2(\text{F})$ . Учитывая данные работы [5], наиболее вероятной причиной наблюдаемого резкого сужения линии и уменьшения величины  $S_2(\text{H})$  в области температур 310—360 К (см. рис. 1, 2) является переход ионов аммония от изотропных реориентаций к диффузии. Оценка энергии активации этого процесса со-

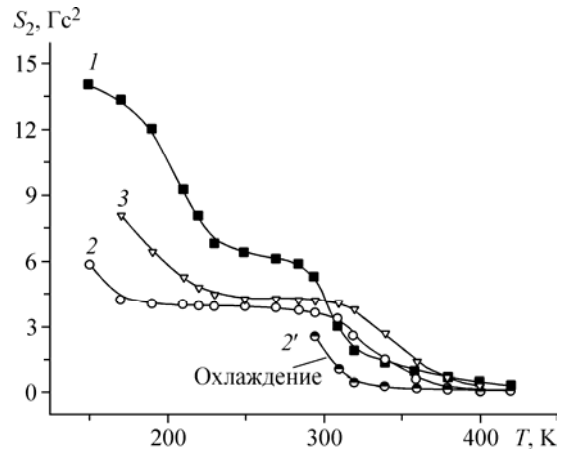
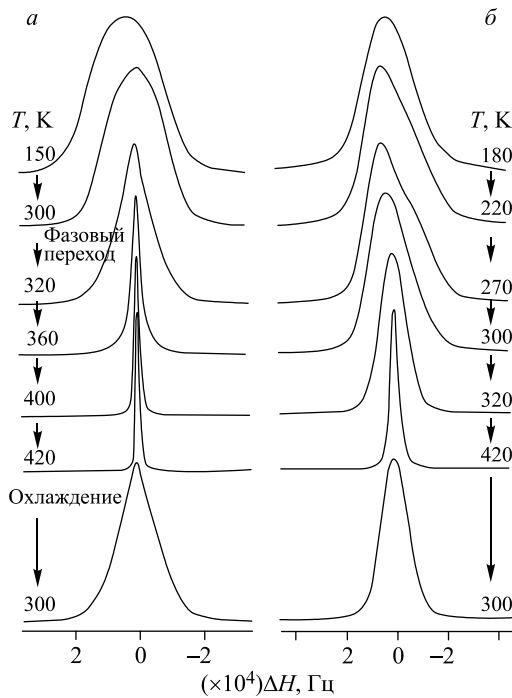


Рис. 1 (слева). Трансформация спектров ЯМР <sup>1</sup>H (а) и <sup>19</sup>F (б) соединения  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  при вариациях температуры

Рис. 2 (справа). Температурная зависимость второго момента спектров ЯМР <sup>1</sup>H (2, 2', 3) и <sup>19</sup>F (1) соединений  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  (1, 2, 2') и  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  (3)

ставляет  $\approx 48,5$  кДж/моль. Выше 400 К спектр ЯМР  $^1\text{H}$  состоит из одиночной симметричной, практически лоренцевой линии с шириной  $\approx 1,2$  кГц и вторым моментом менее  $0,05$  Гс<sup>2</sup>, что свидетельствует о том, что диффузия ионов  $\text{NH}_4^+$  становится доминирующей формой ионных движений в соединении  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$ . Отметим, что аналогичное заключение было сделано ранее и для гептафтороцирконата аммония [5, 7], но при этом энергия активации диффузионного движения ионов аммония, оцененная из температурной зависимости  $S_2(\text{H})$  по уравнению Уо—Федина, несколько выше:  $\approx 53,5$  кДж/моль [7], что довольно близко к величине  $E_a$  (54 кДж/моль), полученной позже в [5] при измерении ионной проводимости этого соединения. По мнению авторов [5], хорошее соответствие между энергиями активации, полученными из данных ЯМР и измерений ионной проводимости, а также значений параметров спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений  $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{K}_x\text{ZrF}_7$  ( $x = 0, 1, 2$ ) выше 300 К ( $S_2(\text{H}) \rightarrow 0$ ), являются убедительными аргументами в пользу диффузии групп  $\text{NH}_4$  по механизму "гребного колеса" ("paddle-wheel mechanism") [17].

При охлаждении соединения I от 420 до 300 К наблюдается гистерезис параметров спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  (см. рис. 1, 2), что свидетельствует о наличии фазового перехода (ФП), при котором образуется  $\beta$ -модификация гептафтороцирконата аммония—рубидия. По данным термogravиметрических исследований полиморфное превращение в этом соединении происходит в области температур 313—318 К, т.е. в том диапазоне температур, когда начинается изменение формы ионных движений в аммонийной подрешетке: изотропные реориентации  $\rightarrow$  диффузия ионов  $\text{NH}_4^+$ . Высокотемпературная фаза  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  не стабильна и по истечении нескольких часов переходит в исходную модификацию.

Наблюдаемые трансформации формы и второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  при переходе от низких температур к высоким (см. рис. 1, 2) отражают изменение характера ионной подвижности во фторидной подрешетке при вариациях температуры. Ниже 160 К параметры спектра ЯМР отвечают жесткой решетке (в терминах ЯМР [15, 16]). Судя по изменению величины  $S_2(\text{F})$  в области температур 160—420 К (см. рис. 1), переход ионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  от жесткой решетки к конечной форме ионных движений происходит в два этапа. На первом этапе (160—240 К) второй момент спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  уменьшается от  $\sim 14$  до  $6,5$  Гс<sup>2</sup>, и при дальнейшем повышении температуры (до 290 К) параметры спектра ЯМР остаются практически неизменными. При этом спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоит из асимметричной линии (см. рис. 2) с ХС = 151 м.д. ( $T = 295$  К). Трансформация спектра ЯМР на втором этапе (295—420 К) связана не только с уменьшением величины  $S_2(\text{F})$ , но и с изменением в области температур 300—320 К формы линии и величины ХС, что обусловлено, как отмечено выше, наличием ФП. Выше 320 К спектр ЯМР состоит из практически симметричной линии, ширина которой  $\Delta H$  и  $S_2(\text{F})$  уменьшается по мере увеличения температуры. При максимально высокой температуре в эксперименте (425 К) спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  исследуемого соединения представлен симметричной одиночной линией ( $\delta \approx 143$  м.д.,  $\Delta H \approx 4,2$  кГц и  $S_2 = 0,4$  Гс<sup>2</sup>), форма которой описывается суперпозицией гауссовой (50 %) и лоренцевой функций. Отметим, что подобный характер температурной зависимости величины  $S_2(\text{F})$  наблюдали ранее для соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [2, 7], но при этом интервалы температур, в которых происходили изменения этого параметра, и значения второго момента и ширины были несколько иными.

Динамика изменений параметров спектров ЯМР соединения  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  в целом близка рассмотренной ранее динамике для  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [2, 7], что позволяет говорить об одинаковом структурном мотиве этих соединений. Анализ литературных данных об  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [1, 2, 5, 7, 18], оценок расчетных значений второго момента различных форм движений иона  $\text{ZrF}_7^{3-}$  (координационный полиэдр — пентагональная бипирамида,  $R(\text{Zr}-\text{F}_{\text{эquat}}) = 2,00$  Å;  $R(\text{Zr}-\text{F}_{\text{аксил}}) = 2,07$  Å, [19]; внутримолекулярный вклад  $S_2^{\text{внутр}}$  для жесткой решетки равен  $5,9$  Гс<sup>2</sup>) и полученных результатов позволяет утверждать, что наблюдаемые изменения параметров спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в диапазоне температур 160—400 К, как и в случае  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  [2, 5, 7, 18],

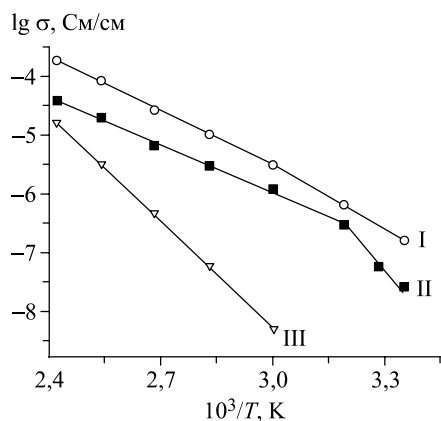


Рис. 3. Температурная зависимость величины ионной проводимости  $\sigma$  в соединениях  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  (I)  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  (II) и  $(\text{NH}_4)_3\text{K}_2\text{ZrF}_7$  (III); последнее — по данным [ 5 ]

вызваны переходом ионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  от жесткой решетки к изотропным реориентациям ( $S_2^{\text{внутр}} \rightarrow 0$ , и второй момент определяется только межмолекулярными взаимодействиями F—F, F—H). При этом на первом этапе (160—240 К), судя по значениям  $S_2(\text{F})$ , вероятнее всего, реализуются реориентации комплексного аниона вокруг одной из осей симметрии, которые являются основной формой движений в интервале температур 240—290 К. Оценочное значение энергии активации этого процесса равно 25 кДж/моль. И только при дальнейшем повышении температуры происходит переход от анизотропных реориентаций ионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  к изотропным ( $E_a \approx 45,5$  кДж/моль). Сравнительно маленькая экспериментальная величина  $S_2(\text{F})$  для изотропного вращения комплексного аниона (0,4 Гс<sup>2</sup> при  $T = 425$  К) может быть обусловлена полным усреднением диполь-дипольных взаимодействий F—H, которое происходит из-за диффузии ионов аммония. Отметим, что рассчитанный межмолекулярный вклад во второй момент при изотропном вращении иона  $\text{ZrF}_7^{3-}$  в  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  (изоструктурном  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ) при использовании ранних структурных данных составляет 0,7 Гс<sup>2</sup> [ 2 ], но при этом диффузии в калиевой подрешетке не наблюдается [ 5 ].

Наличие диффузионных движений в  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  предполагает высокую ионную проводимость в этом соединении. Из анализа полученных ранее значений  $\sigma$  при 415 К для соединений  $(\text{NH}_4)_{3-x}\text{K}_x\text{ZrF}_7$  ( $x = 0 - 3$ ) [ 5 ] следует, что по мере уменьшения числа ионов  $\text{NH}_4$  в составе соединения ионная проводимость уменьшается более чем на 4 порядка (от  $6,4 \times 10^{-5}$  См/см для  $x = 0$  до  $3,1 \times 10^{-9}$  См/см для  $x = 3$ ). Ионная проводимость в  $\text{Rb}_3\text{ZrF}_7$  почти на три порядка меньше, чем в  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  при 200 °С [ 5 ]. Учитывая данные ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , это свидетельствует о том, что в переносе заряда принимают участие только ионы аммония, хотя при этом и наблюдается высокая разупорядоченность во фторидной подрешетке соединений I, II и  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$ , связанная с быстрыми реориентациями комплексных анионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  [ 2, 5, 7 ]. Тогда следует ожидать, что при замещении части ионов аммония более крупным щелочным катионом, не принимающим участие в диффузионных движениях, ионная проводимость соединения с гетероатомной катионной подрешеткой, в общем, должна уменьшаться. В целом, предварительные данные электрофизических измерений указывают на то, что такая тенденция действительно наблюдается при переходе от  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  к  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$ .

Температурная зависимость удельной проводимости  $\sigma$  имеет излом при  $\sim 315$  К (рис. 3), т.е. в области температуры фазового перехода, когда по данным ЯМР  $^1\text{H}$  начинается диффузия ионов аммония. Энергия активации ионной проводимости по данным импедансной спектроскопии составляет 0,51 эВ (49,3 кДж/моль), что достаточно близко по величине энергии активации диффузионного движения ионов аммония (48,5 кДж/моль), оцененной по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . В области температур 315—425 К линейная зависимость  $\lg \sigma = f(10^3/T)$  для высокотемпературной фазы  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  хорошо описывается уравнением Аррениуса—Френкеля, а сама фаза имеет более высокую проводимость при охлаждении образца от 425 до 400 К (см. рис. 3). Сравнение значений величины  $\sigma$  для соединений II и I показывает, что с уменьшением числа ионов аммония в катионной подрешетке соединения ионная проводимость уменьшается (с  $\sim 1,2 \times 10^{-4}$  [ 7 ] до  $3,0 \times 10^{-5}$  См/см), хотя энергия активации диффузионного движения при замещении части ионов  $\text{NH}_4^+$  ионами  $\text{Rb}^+$  понижается. Учитывая близость (идентичность) структурных мотивов соединений I и II, можно утверждать, что переносчиками заряда являются

ся ионы аммония, а ионы рубидия, как, по-видимому, и ионы фтора (см. выше), в ионном транспорте участия не принимают.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что замещение в соединении  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  части ионов аммония ионами рубидия в целом не меняет характера ионных движений в аммонийной и фторидной подрешетках в соединении со смешанными катионами, хотя переход ионов  $\text{NH}_4^+$  от изотропных реориентаций к диффузии начинается при более низких температурах, чем в исходном соединении. Во фторидной подрешетке с повышением температуры (150  $\rightarrow$  425 К) происходит смена формы ионных движений: жесткая решетка  $\rightarrow$  анизотропные реориентации  $\rightarrow$   $\rightarrow$  изотропное вращение. При этом промежуточный этап, на котором реализуется вращение комплексного аниона вокруг одной из осей симметрии, занимает больший интервал температур, чем в соединении II. В соединении с гетероатомной катионной подрешеткой происходит понижение величины ионной проводимости, что связано с уменьшением числа носителей заряда, которыми являются ионы аммония. Регулируя состав катионной подрешетки, можно получить набор соединений, на основе которых могут быть созданы электрохимические устройства с разной ионной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-33298).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. – 1969. – **5**. – С. 1150 – 1151.
2. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. // Журн. структур. химии. – 1969. – **10**. – С. 930 – 932.
3. Avignand D., Mansouri I., Cousseins J.C. // J. Fluor. Chem. – 1980. – **16**. – P. 592 – 593.
4. Avignand D., Djuardo D., Cousseins J.C. // Ibid. – 1983. – **23**. – P. 439.
5. Gaumet V., Latouche C., Avignand D., Dupuis J. // Solid State Ionics. – 1994. – **74**. – P. 29 – 35.
6. Черкасов Б.И., Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Давидович Р.Л. // Физика тв. тела. – 1988. – **30**. – С. 1652 – 1661.
7. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышов Б.Н. и др. // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**. – С. 1004 – 1010.
8. Габуда С.П., Давидович Р.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**. – С. 388 – 390.
9. Grottel M., Kozak A., Pajak Z. // Z. Naturforsch. – 1996. – **51a**. – S. 991 – 996.
10. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
11. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. – 2007. – **43**. – С. 563 – 570.
12. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. – Л.: Наука, 1971.
13. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Диденко Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**. – С. 778 – 791.
14. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. – 2005. – **41**. – С. 573 – 582.
15. Абрагам А. Ядерный магнетизм. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Габуда С.П., Плетнев Р.Н. Применение ЯМР в химии твердого тела. – Екатеринбург: Изд-во Екатеринбурга, 1996.
17. Lunden A. // Solid State Commun. – 1988. – **65**. – P. 1237 – 1240.
18. Pinter M., Lahajnar G., Slivnik J. // Croat. Chem. Acta. – 1966. – **38**. – P. 63 – 65.
19. Hurst H.J., Taylor J.C. // Acta Crystallogr. – 1970. – **B26**. – P. 417 – 421.