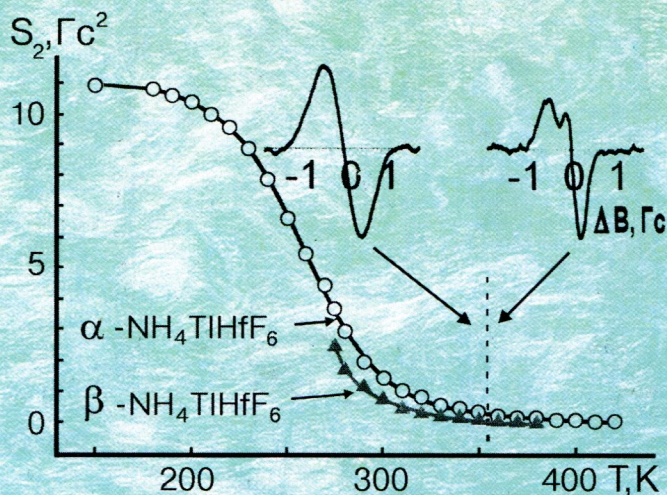


В.Я. КАВУН, В.И. СЕРГИЕНКО

ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОΡФНЫХ ФТОРИДАХ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И СУРЬМЫ(III)



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ХИМИИ

В.Я. КАВУН, В.И. СЕРГИЕНКО

ДИФФУЗИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ
И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АМОΡФНЫХ ФТОРИДАХ
ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ
И СУРЬМЫ(III)



Владивосток
Дальнаука
2004

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. 298 с. ISBN 5-8044-0452-0.

Монография посвящена систематизации экспериментальных и литературных данных по ориентационной и трансляционной диффузии ионов (молекул) и установлению взаимосвязи между характером ионных движений, фазовыми переходами, структурой и величиной ионной (суперионной) проводимости в комплексных фторидах элементов IV группы, фторидных соединениях сурьмы(III) и ряде фторидных стекол. Результаты могут быть использованы в качестве справочных данных о физических свойствах нового класса неорганических фторидов элементов IV группы с гетероатомной катионной подрешеткой, комплексных фторидов сурьмы(III), а также для поиска новых веществ и материалов с высокой подвижностью ионов фтора.

Книга адресована химикам, работающим в области синтеза, изучения физических свойств и строения неорганических фторидов в кристаллическом и аморфном состояниях, а также специалистам, ведущим исследования твердых тел с помощью спектроскопии ЯМР. Может быть полезной для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов химических и физических факультетов университетов.

Ил. 166, табл. 49, библиограф. 365.

Kavun V.Ya., Sergienko V.I. Diffusive mobility and ionic transport in crystal and amorphous fluorides of IV groups elements and antimony(III). Vladivostok: Dalnauka, 2004. 298 p. ISBN 5-8044-0452-0.

The monograph is devoted to systematization of the experimental and literature data on orientational and translational diffusion of ions (molecules) and to correlation between the nature of the ionic motions, phase transitions, structure and magnitude of ionic (super-ionic) conductivity in the complex fluorides of the group IV, fluoride compounds of antimony (III) and some fluoride glasses. The results may be used as information on the physical properties of a new class of inorganic fluorides of the group IV elements with heteroatomic cation sublattice, complex fluorides of antimony (III) as well as to find new substances and materials with high-mobility fluoride ions.

The book is assigned to the chemists working in the sphere of synthesis, investigation of physical properties and structure of inorganic fluorides in crystal and amorphous state and to specialists studying solids by the NMR spectroscopy method. It may be also useful for lecturers, post graduate and senior-year students of chemical and physical faculties.

Ill. 166, tabl. 49, bibl. 365.

Рецензенты: д.х.н. Л.А. Земнухова, д.х.н. С.Е. Одинокоев

Утверждено к печати Ученым советом Института химии ДВО РАН

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Перечень сокращений, условных обозначений, символов, единиц и терминов	8
Глава 1. Возможности метода ЯМР в изучении внутренних движений и строения твердых тел. Спектроскопия ЯМР кристаллических фторидов с октаэдрическими анионами AF_6.....	9
1.1. Основные понятия и характеристики спектров ЯМР	9
1.1.1. Влияние диполь-дипольных взаимодействий на ширину, второй момент и форму спектров ЯМР кристаллических и стеклообразных фаз...	11
1.1.2. Влияние химического сдвига и его анизотропии на форму спектров ЯМР твердых тел	21
1.2. Внутренняя подвижность в твердом теле и спектроскопия ЯМР.....	25
1.2.1. Изучение внутренних движений в кристаллах методом ЯМР	26
1.2.2. Молекулярная диффузия и спектры ЯМР.....	36
1.2.3. Исследование внутренней подвижности в стеклах методом ЯМР	38
1.3. Методики сужения резонансных линий в твердых телах	40
1.4. Ионная подвижность в комплексных фторидах с октаэдрическими анионами (по данным ЯМР).....	43
Глава 2. Строение, ионная подвижность и фазовые переходы в гексафторокомплексах кремния, германия и олова с щелочными катионами и аммонием	47
2.1. Структурные аспекты гексафторокомплексов кремния, германия и олова с щелочными катионами и аммонием	47
2.2. Ионные движения и фазовые переходы в соединениях M_2AF_6 ($M =$ катион щелочного металла, аммония; $A = Si, Ge, Sn$)	50
2.2.1. Внутренняя подвижность и полиморфные превращения в гексафторосиликатах щелочных металлов и аммония	51
2.2.2. Ионные движения в гексафторогерманатах щелочных металлов и аммония.....	55
2.2.3. Ионная подвижность в гексафторостаннатах щелочных металлов и аммония	58
2.3. Особенности внутренней подвижности октаэдрических ионов $[SiF_6]^{2-}$ и фазовые переходы в соединениях $LiM'SiF_6$ ($M' = Na, K, Rb, Cs, NH_4$).....	61
2.3.1. Ионная подвижность в соединениях $KMSiF_6$ ($M = Na, Rb, NH_4$)	66
2.4. Спектры ЯМР, строение и ионные движения в гексафторогерманатах с гетероатомными катионами: $NaMGeF_6$ ($M = Li, K, Rb, Cs$), $KCsGeF_6$ и NH_4LiGeF_6	69
2.4.1. Строение и ионные движения в гексафторогерманатах со смешанными катионами щелочного металла: $NaMGeF_6$ ($M = Li, K, Rb, Cs$)	69
2.4.2. Ионные движения в соединении $KCsGeF_6$	74

2.4.3. Внутренняя подвижность комплексных ионов и кристаллическая структура фторогерманата аммония–лития: $\text{NH}_4\text{LiGeF}_6$	75
2.5. Влияние природы внешнесферных катионов на строение, динамику и энергетику ионных движений в комплексных фторидах олова(IV): $\text{MM}'\text{SnF}_6$ (M, M' – ион щелочного металла, аммония)	77
2.5.1. ЯМР и ИК исследования внутренних движений в комплексных фторидах олова состава NaMSnF_6 (M = K, Rb, Cs)	78
2.5.2. Внутренняя подвижность в соединениях LiMSnF_6 (M = K, Rb, Cs)	82
2.6. Уточнение кристаллической структуры $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с использованием данных РСА и ЯМР ^1H для монокристаллов. Динамика молекул воды и комплексных анионов в кристаллах $\text{K}_2\text{SnF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	83
2.7. Строение гексафторостаннат-иона SnF_6^{2-} по данным MAS-спектроскопии ЯМР ^{119}Sn и ^{19}F и квантовой химии	87
2.8. Влияние зарядового состояния комплексных ионов на их подвижность в кристаллической решетке	91
Основные результаты исследований ионной подвижности в гексафторокомплексах Si, Ge и Sn с щелочными катионами и аммонием	94
Глава 3. Структура, динамика и энергетика ионных движений в комплексных фторидах титана с щелочными катионами и аммонием	97
3.1. Структурные аспекты гексафторокомплексов титана с щелочными катионами и аммонием	97
3.2. Ионные движения и фазовые переходы в соединениях M_2TiF_6 (M = катион щелочного металла, аммония)	98
3.3. Строение и ориентационная диффузия в гексафторотитанатах состава: $\text{MM}'\text{TiF}_6$ (M, M' = Li, K, Rb, Cs, NH_4 ; M \neq M'). Структуры кристаллов LiCsTiF_6 , $\text{LiNH}_4\text{TiF}_6$ и $\text{NaNH}_4\text{TiF}_6$	103
3.3.1. Ионная подвижность в комплексах LiMTiF_6 . Структура соединения LiCsTiF_6	104
3.3.2. Ионные движения во фторокомплексах NaMTiF_6 (M = K, Rb, Cs)	106
3.3.3. Ориентационная диффузия и кристаллическая структура гексафторотитаната аммония–лития: $\text{LiNH}_4\text{TiF}_6$	108
3.3.4. Кристаллическая структура и ионная подвижность комплексных ионов в гексафторотитанате аммония–натрия: $\text{NaNH}_4\text{TiF}_6$	109
3.4. Структура и внутренняя подвижность комплексных ионов в пентафторотитанате аммония: NH_4TiF_5	111
Основные результаты исследований ионной подвижности в гексафторотитанатах с щелочными катионами и аммонием	115
Глава 4. Внутренняя подвижность, фазовые переходы, структурные превращения и ионная проводимость во фторокомплексах циркония и гафния с одновалентными катионами	116
4.1. Структурная химия гексафторокомплексов циркония и гафния с катионами щелочных металлов, аммония и таллия(I)	116
4.2. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и электропроводность в гексафторокомплексах циркония (гафния) состава M_2AF_6 (M = катионы щелочного металла, аммония и таллия)	119

4.3. Ионные движения, фазовые переходы и проводимость во фторокомплексах циркония (гафния) с однородными катионами	124
4.3.1. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и суперионная проводимость в соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HfF}_6$	124
4.3.2. Ионная подвижность и фазовые переходы в гексафтороцирконатах (гафнатах) таллия: Tl_2ZrF_6 и Tl_2HfF_6	132
4.3.3. Особенности внутренней подвижности, фазовые переходы и ионная проводимость в гексафтороцирконате калия – K_2ZrF_6	134
4.3.4. Ионная подвижность во фтороцирконатах лития, натрия и рубидия.....	136
4.4. Внутренняя подвижность, фазовые переходы, строение и ионная проводимость во фторокомплексах циркония (гафния) с гетероатомной катионной подрешеткой	138
4.4.1. Строение, ионная подвижность, фазовые переходы и проводимость во фторокомплексах циркония (гафния) с катионами лития, натрия и аммония.....	138
4.4.2. Ионные движения и фазовые переходы в гексафтороцирконатах калия – аммония	148
4.4.3. Спектры ЯМР (^{19}F , ^1H), ионная подвижность и фазовые переходы в гексафтороцирконатах (гафнатах) аммония–таллия.....	155
4.5. Структурные превращения и суперионная проводимость во фторокомплексах циркония и гафния с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой..	158
4.6. Ионная проводимость в гексафторокомплексах циркония и гафния с катионами таллия и аммония–таллия	165
4.7. Внутренняя подвижность и строение гидрофторидных фтороцирконатов и фторогафнатов состава $\text{MCs}_4\text{A}_3\text{F}_{17} \cdot \text{HF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$)	166
Основные результаты исследований ионной подвижности и фазовых переходов во фторокомплексах циркония и гафния с щелочными катионами, аммонием и таллием	170
Глава 5. Ионные движения, строение, фазовые переходы и электрофизические свойства комплексных фторидов сурьмы(III) с катионами щелочных металлов, аммония и таллия.....	171
5.1. Структурные аспекты комплексных фторидов сурьмы(III)	172
5.2. Спектроскопия комплексных фторидов сурьмы(III)	178
5.3. Спектры ЯМР, внутренняя подвижность, полиморфные превращения и ионная проводимость в гептафтородиантимонатах щелочных металлов: MSb_2F_7 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	183
5.4. Особенности ионных движений, полиморфные превращения и ионная проводимость в тетрафтороантимонатах щелочных металлов: MSbF_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	188
5.5. Ионная подвижность и температурное поведение параметров спектров (ИК и ЯМР) пентафтороантимонатов щелочных металлов, аммония и таллия с гомо- и гетероатомной катионной подрешеткой.....	194
5.5.1. Связь между параметрами ИК и ЯМР спектров и характером динамических процессов в пентафтороантимонатах: M_2SbF_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Tl}$)	195

5.5.2. Структура и внутренняя подвижность комплексных анионов и молекул воды в кристаллах $\text{NaKSbF}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaRbSbF}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SbF}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	198
5.6. Внутренняя подвижность, полиморфные превращения и ионная проводимость во фтороантимонатах аммония: $\text{NH}_4\text{Sb}_4\text{F}_{13}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_3\text{F}_{10}$, $\text{NH}_4\text{Sb}_2\text{F}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$, $(\text{NH}_4)_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и NH_4SbF_4	204
5.7. Особенности ионных движений, полиморфные превращения и ионная проводимость во фтороантимонатах таллия: $\text{TlSb}_4\text{F}_{13}$, $\text{TlSb}_3\text{F}_{10}$, TlSb_2F_7 и TlSbF_4	213
5.8. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость во фтороантимонатах $\text{K}_2\text{Sb}_3\text{F}_{11}$, $\text{K}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$ и $\text{Cs}_3\text{Sb}_4\text{F}_{15}$	221
Основные результаты по исследованию ионных движений и ионной проводимости в комплексных фторидах трехвалентной сурьмы.....	225
Глава 6. Спектры ЯМР, строение и динамика ионных движений в стеклах на основе фторидов циркония, олова(II, IV) и индия	227
6.1. Исследования фтороцирконатных и фтороиндатных стекол методом ЯМР (краткий литературный обзор)	228
6.2. Строение и подвижность ионов фтора в бинарных стеклах на основе тетрафторида циркония: $\text{MF}_2\text{-ZrF}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$).....	232
6.3. Анионный транспорт в стеклах, содержащих дифторид олова	238
6.3.1. Спектры ЯМР, подвижность ионов фтора и строение стекол состава $x\text{SnF}_2\text{-(100-x)ZrF}_4$ и $x\text{SnF}_2\text{-35ZrF}_4\text{-(65-x)PbF}_2$	238
6.3.2. Динамика ионных движений в стеклах $\text{SnF}_2\text{-GaF}_3$ и $\text{SnF}_2\text{-ZrF}_4\text{-GaF}_3$	242
6.3.3. Строение и диффузионное движение фтора в стеклах, образующихся в системах $\text{SnF}_2\text{-ZrF}_4\text{-NaX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).....	246
6.3.4. Ионная подвижность в оловофтороцирконатных стеклах, содержащих LiF	248
6.3.5. Ионная подвижность в стеклах в системах $\text{SnF}_2\text{-ZrF}_4\text{(HfF}_4\text{)-SbF}_3$	249
6.3.6. Влияние стабилизирующих добавок на подвижность и структуру оловофтороцирконатных стекол.....	251
6.4. Ионный транспорт в стеклах на основе тетрафторида олова.....	253
6.5. Ионная подвижность в стеклах на основе фторидов индия и галлия.....	255
6.5.1. Ионное движение и строение стекол в системах $\text{MF}_3\text{-PbF}_2\text{-MeF}_2$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$; $\text{Me} = \text{Ba}, \text{Zn}$).....	256
6.5.2. Ионная подвижность, электропроводность и строение стекол, содержащих трифториды индия и висмута.....	260
6.5.3. Влияние трифторидов индия и галлия на динамику ионов фтора и строение барийфтороцирконатных стекол	264
Основные результаты по исследованию ионной подвижности и строения фторидных стекол.....	266
Заключение	267
Литература	270