

Обзорная статья

УДК 546.831'185:548.75:543.429.23:544.016.2'034

DOI: 10.31857/S0869769824060119

EDN: HRCBXN

## Строение, спектры ЯМР, ионная подвижность и фазовые переходы в комплексных фторидоцирконатах

А. Б. Слободюк✉, Н. А. Диденко

*Арсений Борисович Слободюк*

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

amru@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

*Нина Алексеевна Диденко*

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ndidenko@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0009-0007-4663-4702>

**Аннотация.** В кратком обзоре приведены результаты исследований ионно-транспортных свойств фторидных комплексов циркония с щелочными катионами и аммонием. Рассмотрена связь между строением (размерностью) соединения, степенью допирования и природой металла допанта, наличием и характером фазовых переходов, формой спектров ЯМР, ионной подвижностью и проводимостью этих соединений.

**Ключевые слова:** фториды циркония(IV), ионная подвижность, ионная проводимость, термические свойства, ЯМР

**Для цитирования:** Слободюк А.Б., Диденко Н.А. Строение, спектры ЯМР, ионная подвижность и фазовые переходы в комплексных фторидоцирконатах // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 159–186. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060119>

**Финансирование.** Работа была выполнена в рамках государственного задания FWFN (0205)-2022-0004 Института химии ДВО РАН.

# Structure, NMR spectra, ionic mobility and phase transitions in complex fluoride zirconates

A. B. Slobodyuk, N. A. Didenko

*Arseny B. Slobodyuk*

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
ampy@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

*Nina A. Didenko*

Researcher  
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia  
ndidenko@ich.dvo.ru  
<http://orcid.org/0009-0007-4663-4702>

**Abstract.** The brief review presents the results of ion-transport properties studies of zirconium fluoride complexes with alkali cations and ammonium. The relationship between the structure (dimensionality) of the compound, the degree of doping and the nature of the dopant metal, the presence and nature of phase transitions, the shape of the NMR spectra, ionic mobility and conductivity of these compounds is considered.

**Keywords:** zirconium(IV) fluorides, ionic mobility, ionic conductivity, thermal behavior, NMR

**For citation:** Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Structure, NMR spectra, ionic mobility and phase transitions in complex fluoride zirconates. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):159–186. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060119>

**Funding.** The work was carried out within the framework of state assignments to the Institute of Chemistry, FEB RAS. Project no. FWFN(0205)-2022-0004.

## Введение

Поиск материалов, предназначенных для применения в первичных и вторичных химических источниках тока (ХИТ), является одним из наиболее востребованных направлений исследования на сегодняшний день. Согласно термодинамическим расчетам, твердотельные фторидные ХИТ могут обладать большей удельной энергоемкостью, чем оксидные или сульфидные [1], являясь в некотором смысле антиподами гальванических элементов на основе лития, обладающего наименьшим стандартным электродным потенциалом. В этой связи сохраняется интерес к поиску фторид-ионных проводников, которые могут быть использованы в конструкции химических источников тока, химических сенсоров, суперконденсаторов и других устройств [1]. Интересными и редкими исключениями среди ионных проводников являются координационные соединения, в которых перенос ионов осуществляется вдоль цепи ковалентных связей. Как отмечается, например, в [2, 3], фтор, образующий ковалентную связь, зачастую менее активно участвует в диффузионном движении. Для  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  был предложен механизм такого переноса, заключающийся в сочетании конформационных переходов, происходящих в координационных полиэдрах соединения, и обмене фторид-лигандом между соседними полиэдрами. Эффект приводит к появлению ионной электропроводности, достигающей  $1,3 \cdot 10^{-2}$  См/см при 420 К. Поскольку элемент,

участвующий в ковалентной связи, как правило, обладает высокой анизотропией магнитного экранирования, развитие конформационных движений и трансляционной диффузии сопровождается характерными изменениями вида спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ .

Цирконий, взаимодействуя со фтором, образует целую гамму различных комплексов мономерного и полимерного строения [4]. Координационное число (КЧ) циркония во фторидах принимает значения от 6 до 8, причем последнее встречается наиболее часто [5]. Геометрия координационного полиэдра циркония в большинстве случаев может быть отнесена к одной из 8 характерных предельных форм [5] или быть некоторой промежуточной.

Атом фтора во фторидоцирконатах может выступать в качестве связующего или «мостикового» и образовывать две связи  $\text{Zr-F-Zr}$ , близкие по длине. Встречаются также и тройные мостиковые связи, когда атом фтора является общим для трех полиэдров циркония. Объединение полиэдров циркония происходит по общим вершинам, ребрам или граням. Степень связи полиэдров между собой зависит от состава соединения – отношения числа атомов фтора к числу атомов циркония в комплексном анионе, которое может быть положено в основу систематики кристаллических структур фтороцирконатов и фторогафнатов [6]. В большинстве этих структур фтор входит в координацию атомов циркония, и отношение  $\text{F:Zr}$ , взятое по брутто-формуле, совпадает с отношением, положенным в основу классификации в [6], однако имеется и ряд исключений. Катион в структуре выступает как агент, приводящий к деполимеризации соединения, и, таким образом, с увеличением отношения  $\text{F:Zr}$  имеется тенденция к переходу от каркасных структур к слоистым, цепочечным, олигомерным и, наконец, к островным [6–8]. Интересно, что тот же эффект наблюдается и для смешанно-лигандных соединений – введение в структуру ионов фтора приводит к понижению ее размерности [9]. Можно заметить, что полностью размерность структуры указанными отношениями не определяется – так, структуры  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  являются цепочечными, а структуры гексафторидоцирконатов лития, рубидия и цезия – островными. Структура фтороцирконата, несомненно, определяется количеством и ионными радиусами внешнесферных катионов, приходящихся на один атом циркония, а также наличием гетеролигандов, в качестве которых могут выступать кислород или молекулы воды.

В данном обзоре приведены сведения об известных на сегодня ионпроводящих кристаллических фтористых соединениях циркония. Внимание в основном было направлено на описание строения, наличия и особенностей фазовых переходов, характера ионной подвижности и электропроводности, достигнутой для данных соединений.

## Островные соединения

Фторидоцирконаты островного строения могут представлять интерес как модельные соединения для экспериментального изучения химической связи в комплексном анионе (методами ЯМР и колебательной спектроскопии) с целью получения данных, которые могут быть использованы при анализе кристаллических и аморфных соединений более сложного строения. Определенную ценность представляет анализ условий для развития реориентационных движений комплексных анионов, проделанный в [10]. Описаны особенности динамики октаэдрических ионов в  $\text{M}_2\text{AF}_6$ , где  $\text{M}$  – щелочной металл, а  $\text{A}$  –  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Zr}$ . Результаты подобного анализа могут быть использованы для выбора направления синтеза новых суперионных проводников, поскольку условия для вращения аниона представляются более слабыми по сравнению с условиями для анионной диффузии и могут рассматриваться как необходимые для последней. Одним из направлений поиска новых проводников может являться получение соединений с органическими азотсодержащими катионами, энергия активации реориентаций комплексных анионов в которых значительно понижена. Так, в работе [11] при помощи РСА, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , ЯМР-релаксометрии исследовались строение и ионная подвижность гептафтороцирконата гуанидиния. Было установлено, что ионы  $\text{ZrF}_7^{3-}$  переходят к изотропному вращению при 200 К, что соответствует энергии активации этого движения 0,32 эВ. Значение, определенное из релаксационных измерений, составляет 0,40 эВ. Вращение характерно

также и для ионов гуанидиния – соответствующая энергия активации равна 0,50 кДж/моль. Ранее в аналогичном исследовании гексафтороцирконата гуанидиния соответствующие энергии составили 0,47 и 0,42 эВ [12].

Следует отметить, что диссоциация  $ZrF_6^{2-}$  (отщепление от него  $F^-$ ) представляется достаточно маловероятной, учитывая результаты квантово-механического расчета устойчивости фторцирконатных ионов [13]. В соответствии с расчетами  $ZrF_6^{2-}$  является наиболее устойчивым из ионов этого типа, тогда как в соединениях  $M_3ZrF_7$  ( $M = (NH_4), K, Rb, Tl$ ) диссоциации менее устойчивого иона  $ZrF_7^{3-}$  не наблюдается как минимум до 500 К (см. ниже). Вместе с тем переход в твердых растворах в системе  $PbF_2-ZrF_4$  всех фторид-ионов к диффузии [14] указывает на то, что при определенных условиях такая диссоциация является возможной. Другим аргументом о возможности диссоциации фтороцирконатных ионов могут служить результаты изучения скорости лигандного обмена от вида химической связи, полученные при помощи ЯМР растворов [15].

Гексафтороцирконат рубидия относится к тригональной сингонии [16] и изоструктурен  $Cs_2ZrF_6$ ,  $Rb_2TiF_6$ ,  $Cs_2TiF_6$ . Координационным полиэдром циркония в структуре  $Rb_2ZrF_6$  является искаженный октаэдр. Октаэдры отделены друг от друга ионами рубидия, таким образом, эта структура представляет собой пример предельной деполимеризации [17] во фтороцирконате. При температурах 743 и 773 К в  $Rb_2ZrF_6$  и  $Cs_2ZrF_6$  соответственно имеется полиморфный фазовый переход [18–21] в кубическую модификацию, ионная проводимость которой в случае соединения рубидия выше  $10^{-2}$  См/см, хотя тригональная фаза при 420 К имеет проводимость лишь  $1,8 \times 10^{-6}$  См/см [22]. Плавление  $Rb_2ZrF_6$  происходит при температуре 888 К (968 К для  $Cs_2ZrF_6$ ), таким образом, соединение можно отнести к высокотемпературным суперионным проводникам.

Характер температурной трансформации спектров ЯМР  $^{19}F$   $Rb_2ZrF_6$  и  $Cs_2ZrF_6$  в температурном интервале 350–440 К [23] указывает на развитие изотропных реориентаций октаэдрических анионов. Интересно, что переход к этому типу движений происходит при близких температурах у обоих соединений, хотя энергия активации вращения комплексных ионов в них различна (более высока у соединения цезия) [24]. После участка с постоянной шириной линии ЯМР  $^{19}F$ , при температуре 490–560 и 650 К в соединениях рубидия и цезия соответственно начинается сужение и переход к лоренцевой форме линии ЯМР  $^{19}F$ , интерпретируемые как проявление трансляционно-диффузионных анионных движений, хотя вид подвижных анионов ( $F^-$  или  $ZrF_6^{2-}$ ) в работе не определен. По температуре начала сужения линии в соответствии с формулой Уо–Федина определена энергия активации трансляционной диффузии анионов, равная 0,90 и 1,08 эВ. Радиус комплексного аниона  $ZrF_6^{2-}$  или  $ZrF_7^{3-}$  представляется слишком большим для его движения как целого. Диффузия ионов рубидия и цезия при температурах выше 650 К наблюдалась в их гексафторотитанатах [25]. Поэтому не исключено, что второй этап сужения линии ЯМР  $^{19}F$  в [23] обусловлен, как и в случаях гексафтороцирконатов и гексафторотитанатов, движением катионов. В таком случае становится легко объяснима более высокая температура второго этапа сужения линии ЯМР у соединения цезия, обладающего более высокой поляризуемостью, но большим радиусом.

Кривые температурной зависимости  $T_{1c}$  соединений  $M_2ZrF_6$ ,  $M_2HfF_6$  ( $M = Rb, Cs$ ) имеют два минимума, отнесенных в [22] к реориентационному движению комплексных анионов и трансляционному движению ионов фтора. Кривая спин-решеточной релаксации  $T_1$  имеет один минимум, соответствующий реориентации комплексных анионов. На основании близких значений энергии активации вращения октаэдров  $ZrF_6^{2-}$ , определенной при помощи ЯМР, и энергии активации диффузии, полученной из электрофизических измерений, был предложен следующий механизм диффузии ионов фтора: ион совершает перескок в соседний полиэдр, в котором имеется вакансия. Затем полиэдр с образовавшейся вакансией совершает поворот. Процесс повторяется, и таким образом происходит вакансионная диффузия по всему кристаллу. Существенной разницы в температурном поведении соответствующих соединений циркония и гафния в работе не выявлено. Влияние внешнесферного катиона, напротив, значительно и заключается в появлении диффузионных движений у соединений рубидия при более низких температурах, чем у соединений цезия. К улучшению диффузионных свойств у  $Rb_2Zr(Hf)F_6$  приводит изменение обоих

параметров активационного процесса –  $\tau_0$  и  $E_a$ , определенных из соответствующего участка релаксационной кривой ( $T_{1c}$ ). Аналогичная картина наблюдается и при анализе значений электропроводности этих соединений, вероятно, являясь проявлением правила Мейера–Нелделя [26].

Из соединений циркония островного строения наиболее перспективны как ионные проводники соединения структуры  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ , включающие кроме аммонийной соли калия, рубидия [27] и таллия [28]. Комплексный анион представляет собой пентагональную бипирамиду, а симметрия соединения относится к группе Fm3m [29] или F23 [30]. По данным [29], одна из двух неэквивалентных позиций аммония в структуре  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  ориентационно разупорядочена. Также разупорядочена и позиция циркония. В работах [31–33] предпринимались попытки изучить природу этой разупорядоченности. При помощи РФА было показано, что  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  и  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  претерпевают фазовые переходы из низкотемпературной орторомбической в высокотемпературную кубическую модификацию при  $-60$  и  $-19$  °C (213 и 254 К) соответственно, причем температурная область, соответствующая переходу, является довольно широкой, занимая 20–30 °C [34]. В работе [35] в интервале 238–280 К было выявлено пять различных полиморфных модификаций соединения. Особенности фазовых переходов в гексафтороцирконатах продолжают являться объектом исследований [30, 35, 36].

При исследовании методом ЯМР широких линий [37–39] было обнаружено, что второй момент спектров  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  начинает уменьшаться при 150–180 К, что связано с реориентациями полиэдров  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{ZrF}_7^{3-}$ . Из температурной зависимости изменения второго момента с применением варианта формулы Гутовского–Пейка была определена энергия активации вращения анионов, оказавшаяся равной 0,20 и 0,19 эВ для  $\text{ZrF}_7^{3-}$  и  $\text{HfF}_7^{3-}$  соответственно [39]. Из приводимого в [39] рисунка видно, что температурные интервалы, в которых происходят основные изменения второго момента, разнесены не менее чем на 100 °C, что соответствует разнице энергий активации 0,16 эВ. В публикации [40] отмечается, что температуры начала сужения протонных спектров  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  слишком высоки для того, чтобы отнести их к реориентации ионов аммония, и спектральные изменения ниже 125 К связываются со стабилизацией водородных связей. В качестве альтернативного объяснения двухэтапного изменения ширины спектров рассматриваемых соединений можно предположить, что первый этап изменения спектров обусловлен развитием реориентаций ионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$ , а на втором этапе ионы начинают испытывать конформационные («флюкциональные» [41, 42]) переходы, при которых ион фтора последовательно занимает все позиции в комплексном анионе.

Наиболее низкой энергией активации движения фтора в этой группе соединений обладает гексафтороцирконат таллия [28]. При температуре 270 К полуширина спектра фтора сужается до 100 Гц, а его форма становится лоренцевой, что соответствует возникновению трансляционной диффузии фтора. Энергия активации этого процесса, определенная из температуры сужения линии ЯМР  $^{19}\text{F}$ , составила 0,47 эВ.

Анализ значений проводимости соединений  $\text{M}_3\text{ZrF}_7$ , проделанный в [26], показывает, что наибольшее влияние на нее оказывает соотношение ионного радиуса и поляризуемости щелочного катиона или аммония. В соответствии с этим наибольшая электропроводность получена у соединения таллия ( $6,8 \cdot 10^{-4}$  См/см при 415 К [26] или  $3,5 \cdot 10^{-3}$  См/см при 200 °C [43]), а наименьшая – для соединения калия ( $3,1 \cdot 10^{-9}$  См/см при 415 К).

В соответствии с гипотезой о механизме «гребного колеса» вращение комплексного аниона  $\text{ZrF}_7^{3-}$  в рассматриваемой группе соединений способствует повышению подвижности в катионной подрешетке. Для проверки этой гипотезы в работе [26] были рассмотрены твердые растворы состава  $\text{K}_{3-x}\text{M}_x\text{ZrF}_7$  ( $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$ ;  $0 \leq x \leq 3$ ;  $x$  – целое), изоструктурные  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ . Возможность трансляционной анионной диффузии в работе исключалась. Для соединений с аммонием отмечены широкие минимумы релаксационных кривых фтора и водорода в области 190 К. Более выраженный минимум, связываемый в [26] с вращением иона  $\text{ZrF}_7^{3-}$ , наблюдается на кривых спин-решеточной релаксации фтора соединений с аммонием и калием при 250–270 К, а у  $\text{Tl}_3\text{ZrF}_7$  в этой области температур наблюдается резкое изменение величин релаксации. Таким образом, совпадение температур минимумов на релаксационных кривых указывает на то, что релаксации  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  коррелированы

и обусловлены наиболее быстрым движением, т.е. вращением катиона  $\text{NH}_4$  и, по мнению авторов, доказывает существование предлагаемого механизма катионной диффузии. Более ранняя интерпретация [44] связывает изменение угла наклона релаксационной кривой с фазовым переходом.

Результаты исследований изоструктурных  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  твердых растворов  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_{2,7}\text{Rb}_{0,3}\text{ZrF}_7$  и  $(\text{NH}_4)_{2,75}\text{Cs}_{0,25}\text{ZrF}_7$  указывают на заметные отличия в динамическом состоянии ионов в последних по сравнению с исходным соединением [45, 46]. Как можно видеть из рис. 1, этап развития реориентаций ионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  завершается для твердых растворов раньше по сравнению с исходным соединением. Аналогично начало трансляционных движений иона аммония и переход спектров к диффузионному сужению происходит для твердых растворов при более низких температурах.

При охлаждении соединений от 420 до 300 К наблюдается гистерезис формы, ширины и второго момента спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Это свидетельствует о том, что при фазовом переходе (выше 380 К) образуется метастабильная  $\beta$ -модификация гептафтороцирконата аммония–рубидия (цезия). Модификация характеризуется пониженными температурами начала соответствующих этапов диффузионных движений. Высокотемпературные фазы исследованных соединений нестабильны и по истечении максимум суток переходят в исходную модификацию.

Только для стехиометрического гептафтороцирконата аммония наблюдается выход температурных зависимостей второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  на плато ниже 160 К, что свидетельствует о существенном положительном влиянии замещений в катионной подрешетке на подвижность комплексных анионов. Переход ионов  $\text{ZrF}_7^{3-}$  от жесткой решетки к конечной форме ионных движений условно можно разделить на два этапа. На первом этапе (160–230 К) происходит сужение резонансной линии и уменьшение второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  до промежуточной величины  $\sim 9\text{--}5,5 \text{ Гс}^2$ , сохраняющейся при дальнейшем

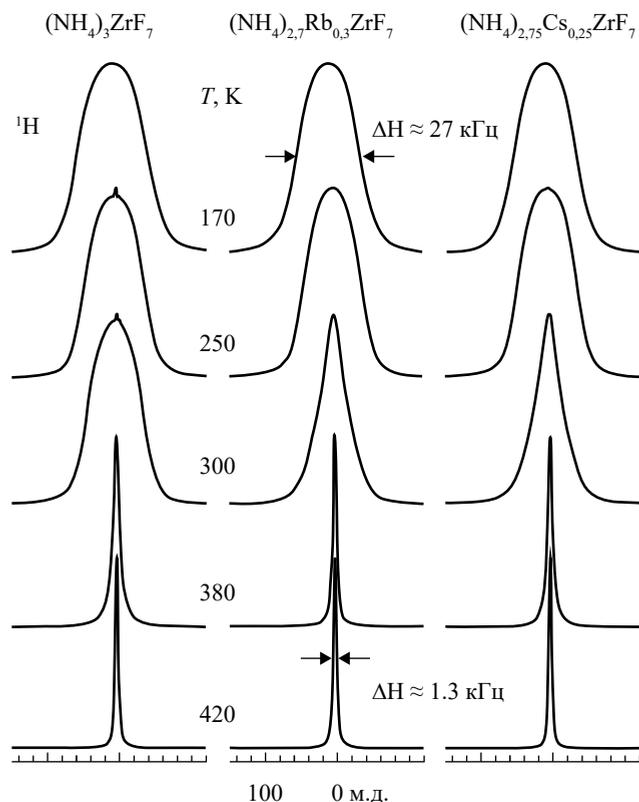


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  исходного и допированного гептафтороцирконата аммония при вариациях температуры

повышении температуры до 270–300 К. Одним из объяснений наличия этого плато на температурной зависимости второго момента является предположение о том, что промежуточным этапом развития реориентаций полиэдров  $ZrF_7^{3-}$  является этап реориентаций вокруг оси пятого порядка. Трансформация спектра ЯМР  $^{19}F$  на втором этапе (300–420 К) связывается с переходом ионов  $ZrF_7^{3-}$  от анизотропных реориентаций к изотропным ( $E_a \approx 0,47$  эВ) и представляет собой дальнейшее сужение резонансной линии (до 3,3–2,3 кГц).

Для соединения  $Cs_{0,25}(NH_4)_{2,75}ZrF_7$  форма линии ЯМР  $^{19}F$  изменяется практически непрерывно. Это позволяет предположить, что этап реориентаций комплексных анионов в этом соединении наступает раньше и развивается одновременно с трансляционной диффузией ионов аммония.

Хотя данные ЯМР указывают на значительное понижение энергии активации трансляционных движений ионов аммония в рассматриваемых твердых растворах, следует учитывать тот факт, что замещение в катионной подрешетке наряду с увеличением разупорядоченности может приводить и к уменьшению числа мобильных носителей заряда.

Установлено, что соединения состава  $(NH_4)_xRb_{3-x}ZrF_7$  обладают относительно высокой ионной проводимостью ( $\sigma \geq 5 \cdot 10^{-5}$  См/см при 420 К). Величина проводимости возрастает с ростом концентрации ионов аммония (рис. 2). Увеличение концентрации ионов рубидия приводит к исчезновению фазового перехода и падению проводимости. Добавление более крупных катионов цезия приводит к увеличению параметра решетки, и, несмотря на уменьшение числа носителей заряда, облегчает протекание ФП и ионного транспорта. Электропроводность соединений  $Cs_{0,25}(NH_4)_{2,75}ZrF_7$  и  $Rb_{0,3}(NH_4)_{2,7}ZrF_7$  при высоких температурах превосходит электропроводность  $(NH_4)_3ZrF_7$ .

Структура  $Li_4ZrF_8$  представляет собой бесконечные двойные цепи, состоящие из октаэдров  $LiF_6$ , связанных по ребру [10]. Цепи формируют гофрированные бесконечные плоские слои, между которыми находятся ионы циркония. Координационный полиэдр Zr имеет форму двухшапочной тригональной призмы (КЧ = 8). Полиэдры  $ZrF_8^{4-}$  выстроены в линейные каналы, в которых они чередуются с пустотами близкого объема. В работе [47] исследовались соединения стехиометрического состава  $Li_4ZrF_8$  и твердый раствор  $Li_{3,72}Mg_{0,14}ZrF_8$ . Согласно данным ЯМР  $^{19}F$  и спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) фтора движения во фторидной подрешетке с частотой выше  $10^4$  Гц, включая реориентации полиэдров  $ZrF_8$ , отсутствуют. В то же время ширина спектральной линии выше  $T = 320$  К и величина  $T_1$  лития в значительной мере зависят от температуры. Ход температурных зависимостей второго момента спектров ЯМР  $^7Li$  указывает на заметное снижение энергии активации диффузии лития в твердом растворе по сравнению с  $Li_4ZrF_8$ . Значения энергии активации, полученные из анализа ширины линии ЯМР  $^7Li$ , оказались равными 0,37 и 0,32 эВ соответственно. Значения, полученные на основании релаксационных измерений, несколько отличаются от полученных выше и составляют соответственно 0,22 и 0,21 эВ.

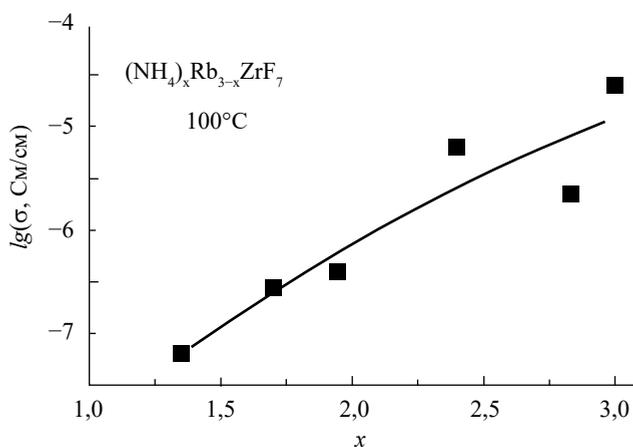


Рис. 2. Зависимость величины ионной проводимости  $\sigma$  от состава катионной подрешетки твердых растворов  $(NH_4)_xRb_{3-x}ZrF_7$

## Цепочечные соединения

Важнейшим примером ионпроводящего фтороцирконата является  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ . Структуру соединения (рис. 3) образуют параллельные бесконечные цепи, сформированные из восьмивершинников  $\text{ZrF}_8$ , объединенных по общей грани через три атома фтора в димеры, соединенные между собой, в свою очередь, по вершине [48]. Восьмивершинники имеют различную конфигурацию – один из них представляет собой двухшапочную тригональную призму, а другой имеет форму, промежуточную между двухшапочной тригональной призмой и додекаэдром Хорда. Бесконечные фтороцирконатные цепи разделены между собой ионами аммония, связанными со фтором водородными связями, причем аммоний также расположен линейно в сформированных анионными цепочками каналах.

Температурная зависимость второго момента спектров ЯМР  $^1\text{H}$   $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  [40, 49] содержит три участка, на которых его величина сравнительно неизменна:  $T < 270 \text{ K}$ ,  $340 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$  и  $T > 420 \text{ K}$ . Температурные интервалы изменения второго момента спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  хорошо соответствуют друг другу. В результате изучения трансформации спектров ЯМР  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  с учетом кристаллической структуры соединения авторами работ [40, 50] был предложен следующий механизм развития ионных движений в нем. Ниже  $200 \text{ K}$  фторидная подрешетка в терминах ЯМР является жесткой. При более высоких температурах наиболее вероятной формой движения, приводящей к трансформации спектральной линии, являются реориентации димеров  $\text{Zr}_2\text{F}_{12}$  вокруг мостиковых атомов, связывающих димеры по вершинам во фтороцирконатные цепочки, хотя не исключается также и возможность конформационных переходов. Сужение линии ЯМР  $^1\text{H}$  на данном этапе обусловлено частичным усреднением взаимодействий фтора и протонов аммонийных групп. При температурах  $370\text{--}400 \text{ K}$  в спектрах ЯМР начинают проявляться диффузионные движения ионов аммония. При этом происходит некоторое уменьшение «жесткости» анионных цепочек, становится возможен проворот полиэдров димера друг относительно друга и превращение мостиков «вершина» в мостик «грань», и наоборот, что приводит к трансляционной диффузии ионов фтора. Высокотемпературный спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  имеет характерную «палаткообразную» форму, определяющуюся аксиально-симметричным тензором магнитного экранирования [10], что свидетельствует о неполном

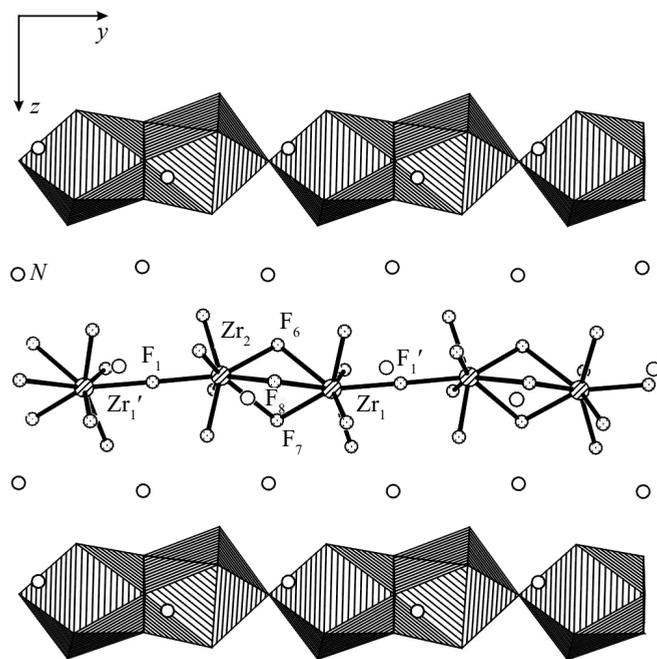


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$

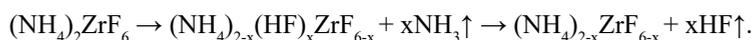
усреднении тензоров магнитного экранирования всех позиций, «пробегаемых» ионом фтора при его диффузии.

Формы движения анионов и катионов (реориентации, трансляционная диффузия) в этом веществе изучались также при помощи измерения времен релаксации в [51]. Изменение времени спин-решеточной релаксации  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  с температурой происходит по сложному закону, приблизительно от 1 с при 10–20 К до 1 мс при 400 К. По участкам релаксационной кривой 146–240 К и 300–400 К определены параметры реориентационной и трансляционной диффузии аммония соответственно. На основании низкотемпературных релаксационных данных  $^1\text{H}$  подробно проанализировано туннелирование протонов в ионе аммония. Релаксационные данные фтора обработаны менее подробно – указывается лишь на совпадение энергий активации движения протонов и фтора (13,6 и 13 кДж/моль соответственно) в температурном диапазоне реориентаций аммония (106–200 К) и на резкое увеличение скорости релаксации  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}$  выше 395 К, соответствующее диффузии в анионной и катионной подрешетках. Первое указывает на определяющую роль реориентаций  $\text{NH}_4$  в процессе релаксации фтора при данных температурах.

Фазовому переходу при 415 К соответствует переход к диффузии ионов фтора и аммония. Высокотемпературная модификация  $\beta\text{-(NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  метастабильна и характеризуется пониженными температурами перехода ионов аммония и фтора к локальным движениям и диффузии. Электропроводность соединения при температуре 420 К составляет  $1,5 \times 10^{-2}$  См/см.

Соединение  $\text{Ti}_2\text{ZrF}_6$  изоструктурно гексафтороцирконату аммония. На температурной зависимости ширины спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{Ti}_2\text{ZrF}_6$  температуры эффектов, соответствующие началу локальных реориентационно-конформационных движений в анионных цепочках и фазовому переходу, при котором и фторид-ионы и катионы таллия переходят к стадии диффузионных движений, значительно понижены по сравнению с  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  и равны 200 и 275 К соответственно [28]. Ионная проводимость  $\text{Ti}_2\text{ZrF}_6$  составляет  $1,1 \cdot 10^{-2}$  См/см при 200 °С [43].

Особенностью соединений аммония является то, что наряду с классическими вакансионными дефектами при нагревании аммонийных фтороцирконатов при температурах фазового перехода и выше имеет место частичное удаление из образца  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$  [52, 53] с образованием связанной, не рекомбинирующей при охлаждении образца пары дефектов в катионной и анионной подрешетках. Можно предположить, что механизм частичного термического разложения фтороцирконатов аммония имеет общие черты с разложением, например,  $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , в результате которого образуется кислый фосфат  $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_4$  [54]. При этом, поскольку безводные кислоты фтороцирконатов не существуют [4, 55], возникающая частично кислотная форма разлагается с выделением  $\text{HF}$  и формированием нестехиометрической соли дефектного строения:



Образующиеся нестехиометрические фазы  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$  ( $0 < x \leq 0,25$ ) обладают существенно отличающимся ходом трансформации спектров ЯМР с температурой. Отличия связаны в основном с развитием локальной подвижности при более низкой температуре [53]. При этом следующий этап – переход к трансляционным ионным движениям происходит приблизительно при тех же температурах, что и у исходной фазы  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , а ионная электропроводность имеет сопоставимые по порядку величины значения ( $4,3\text{--}8,2 \cdot 10^{-3}$  См/см при 413 К). Можно отметить, что фаза, получающаяся при  $x = 0,25$ , имеет состав  $(\text{NH}_4)_7\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  и может являться родоначальной для ряда соединений типа  $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

В системах  $\text{RbF-NH}_4\text{F-ZrF}_4$  и  $\text{KF-NH}_4\text{F-ZrF}_4$  обнаружены значительные области гомогенности твердых растворов со структурами гексафтороцирконатов  $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ . Согласно данным ЯМР и РФА структурный тип гексафтороцирконата аммония сохраняется до состава  $\text{Rb}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{ZrF}_6$ , а тип рубидиевого соединения – до  $\text{Rb}_{1,7}(\text{NH}_4)_{0,3}\text{ZrF}_6$  [56, 57]. Как и для фаз  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ , спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$  и ход их температурных трансформаций для нестехиометрических фаз на основе  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  с замещением иона аммония другим катионом близки к таковым для исходного соединения [50]. При этом наблюдаются опреде-

ленные изменения в форме спектров и температурах этапов развития ионной подвижности. Так, для соединений  $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$  с  $x = 1,5, 1,6$  и  $1,7$  изменение формы ионной подвижности аммония (от реориентаций к диффузии) происходит выше 375, 365 и 350 К соответственно, о чем свидетельствует появление в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  узкой компоненты с шириной менее 1 кГц выше 400 К. Доминирующим этот процесс становится (в зависимости от величины  $x$ ) в области температур 390–420 К. Форма спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в области температур, соответствующей развитию локальных ионных движений (220–350 К), содержит две компоненты, что свидетельствует о том, что на различных участках фтороцирконатной цепи локальные движения развиваются с различной энергией активации. По величине электропроводности при  $T = 420$  К указанные фазы незначительно уступают исходному соединению, причем скачок электропроводности, связанный с фазовым переходом образца с  $x = 1,5$  в высоко-температурную модификацию, оказывается выражен очень слабо.

В работах [58–60] был синтезирован и исследован ряд соединений состава  $\text{K}_{2-n}(\text{NH}_4)_n\text{ZrF}_6$  ( $0,2 \leq n \leq 1,7$ ). Было установлено, что соединения с  $n < 0,5$  изоструктурны  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . Резкое изменение структуры соединений происходит при  $n > 0,5$ . Исследование монокристалла  $\text{K}_{1,22}(\text{NH}_4)_{0,78}\text{ZrF}_6$  показало, что структура этого соединения имеет отличия и от гексафтороцирконата аммония, и от соединения калия [60]. При  $n \approx 1,5$  симметрия элементарной ячейки становится ромбической и соединения с  $n > 1,5$  изоструктурны  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  [58]. Во всем диапазоне составов катионы  $\text{NH}_4^+$  статистически замещают катионы  $\text{K}^+$ . Изучена динамика ионных движений, фазовые переходы, электрофизические свойства этих соединений и сопоставлены с характеристиками исходных фаз [58–60]. По данным ДТА фазовый переход в  $\text{K}_{0,35}(\text{NH}_4)_{1,65}\text{ZrF}_6$  наблюдается при  $\sim 418$  К. Образующаяся  $\beta$ -модификация достаточно стабильна и может быть охлаждена до комнатных температур. На дифференциальной кривой нагревания  $\beta$ -фазы наблюдается хорошо выраженный эндоэффект при 398 К. Рентгенограммы  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз соединения  $\text{K}_{0,35}(\text{NH}_4)_{1,65}\text{ZrF}_6$  при температурах 295–300 К различаются незначительно, что может говорить о близком строении обеих модификаций.

Температурные зависимости ширины спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и трансформация последних при вариациях температуры для соединения  $\text{K}_{0,35}(\text{NH}_4)_{1,65}\text{ZrF}_6$  сходны с рассмотренными выше. Заметные изменения формы линии и величины второго момента начинаются выше 250 К. Значительное уменьшение величины второго момента спектра  $S_2(\text{F})$  в переходной области (250–350 К) связано с переходом фторсодержащих группировок к реориентациям. В диапазоне 350–400 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  остается практически неизменным, представляя собой узкую симметричную линию. По данным ЯМР  $^1\text{H}$  процесс перехода ионов аммония от состояния изотропных реориентаций к трансляционной диффузии наступает в интервале температур 350–410 К. Как и в  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ , образовавшаяся после фазового перехода метастабильная модификация характеризуетсся более низкими температурами начала соответствующих трансформаций спектров ЯМР. Ионная электропроводность фазы  $\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{ZrF}_6$  составляет  $2,7 \cdot 10^{-5}$  См/см при 430 К [58], что меньше электропроводности  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  на два порядка.

В ту же группу соединений можно включить  $\text{NH}_4\text{TlZr}(\text{Hf})\text{F}_6$ , ионная подвижность в которых исследовалась методом ЯМР в работах [61, 62]. Поскольку гексафтороцирконаты(гафнаты) таллия и аммония изоструктурны и обладают суперионными свойствами, ожидалось, что соединение со смешанными катионами будет обладать более высокой электропроводностью за счет того, что катионная подрешетка в нем разупорядочена.

Заметные изменения формы и ширины линии ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{NH}_4\text{TlZr}(\text{Hf})\text{F}_6$  начинаются выше 225 К и вызваны появлением в решетке движений с частотами выше  $10^4$  Гц [61]. С повышением температуры происходит дальнейшее сужение резонансной линии фтора и уменьшение величины ее второго момента до  $\sim 0,3$  Гс<sup>2</sup>. Изменения параметров спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  на этом этапе связаны с началом диффузии ионов фтора в кристаллической решетке. Этот процесс становится доминирующим в области температур 340–350 К ( $E_a \approx 0,54$  эВ). Для сравнения можно отметить, что диффузионная подвижность в анионной подрешетке  $\text{Tl}_2\text{ZrF}_6$  проявлялась в этом же температурном интервале [63], тогда как в  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  диффузия ионов фтора становилась заметной лишь выше 390 К.

Движение в аммонийной подсистеме  $\text{NH}_4\text{TlZrF}_6$  в диапазоне температур 160–300 К представлено характерными для тетраэдрических ионов изотропными реориентациями. Наблюдаемое уменьшение величины  $S_2(\text{H})$  в диапазоне 250–300 К вызвано уменьшением

межмолекулярного вклада от взаимодействий протонов со фтором вследствие перехода фтороцирконатных цепочек к конформационно-реориентационным движениям. Выше 320 К в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  появляется узкая компонента, параметры которой свидетельствуют о возникновении диффузии в аммонийной подсистеме, и доминирующим этот процесс становится при  $T \geq 350$  К. В области температур 370–390 К  $\text{NH}_4\text{TiHfF}_6$  испытывает ФП, в результате которого образуется  $\beta$ -модификация, соответствующие этапы диффузионного движения для которой реализуются при более низких температурах.

Как следует из вышеизложенного, природа внешнесферного катиона оказывает существенное влияние на строение и свойства комплексных фторидов [6, 10, 61, 64]. В частности, замещение одного из внешнесферных катионов  $M$  в гексафторидокомплексах  $M_2\text{AF}_6$  на катион другой природы  $M'$  во многих случаях приводит к понижению энергии активации ионных движений в анионной и катионной подрешетках [10]. В рамках получения и исследования соединений со смешанной катионной подрешеткой на основе  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  было получено упорядоченное соединение  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$  [65], также характеризующееся цепочечным строением и высокой ионной проводимостью, обусловленной как катионным, так и анионным переносом [66]. В ходе систематического изучения фтороцирконатов этого типа были синтезированы упорядоченные фазы  $(\text{NH}_4)_6M\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6M\text{Hf}_4\text{F}_{23}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), изучены их строение, динамика комплексных ионов, термические и электрофизические свойства [65–69]. Было установлено, что соединения характеризуются более низкими энергиями активации движений в катионной и анионной подрешетках и более высокими значениями ионной проводимости по сравнению с гексафторидоцирконатом аммония. Кроме цирконатов и гафнатов были синтезированы и исследованы также соединения  $(\text{NH}_4)_6M\text{Zr}_3\text{HfF}_{23}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$ ) [70],  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  [71],  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$  [72] с замещениями в комплексном анионе.

Гексафторидоцирконат аммония, являющийся «родоначальником» рассматриваемых соединений, имеет обратимый фазовый переход вблизи 420 К, при котором у соединения имеет место потеря  $\text{NH}_3$  и  $\text{HF}$ . Образовавшаяся нестехиометрическая модификация метастабильна, характеризуется высокой фторид-ионной подвижностью и имеет уже собственный, обратимый фазовый переход при более низкой температуре. Аналогичным, но несколько более сложным и разнообразным термическим поведением отличаются соединения семейства  $(\text{NH}_4)_6AZr(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ . На кривых ДСК соединений  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$  наблюдаются тепловые эффекты с максимумами при 448 и 442 К соответственно, которые не воспроизводятся при охлаждении и повторном нагреве соединений. При охлаждении (473→300 К) высокотемпературные  $\beta$ -модификации сохраняются, и при повторном нагреве на кривых ДСК появляются новые эндоэффекты небольшой интенсивности с максимумами при 406 и 407 К, которые можно связать с ФП уже в этих  $\beta$ -модификациях. При повторном термодублировании температуры тепловых аномалий остаются неизменными.

Для соединений  $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  в ходе первого нагрева на кривой ДСК наблюдаются три тепловых эффекта с максимумами при температурах 358, 382 и 419 К (366, 392, 431 К в соединении  $\text{Hf}$ ). При повторных нагревах образцов на кривой ДСК сохраняется аномалия при 419 К (431 К), два эффекта в области низких температур не воспроизводятся, и, вероятно в результате размытого фазового перехода или частичного разложения соединения при 450–470 К, появляется тепловой эффект с максимумом при 431 К (445 К). Эффекты при 419 и 431 К (431 и 445 К) воспроизводятся при охлаждении с некоторым гистерезисом. Таким образом, пара низкотемпературных фазовых переходов, характерных для высокотемпературных модификаций  $\text{Li}(\text{Na})(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ , имеет место в низкотемпературной модификации  $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ , а пара воспроизводимых эффектов высокотемпературных модификаций смещается для соединений калия в область высоких температур.

Как можно видеть из табл. 1, температуры фазовых переходов несколько повышаются при переходе от соединений циркония к гафнатам и снижаются с увеличением атомного номера катиона, причем для соединений цезия вследствие гистерезиса область температур фазовых переходов  $\beta$ -модификации перекрывается с соответствующей областью низкотемпературной фазы.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  рассматриваемых соединений представляют собой широкие асимметричные линии, форма которых определяется анизотропией магнитного экранирования,

Температуры фазовых переходов в соединениях  $A(\text{NH}_4)_6\text{M}_4\text{F}_{23}$ 

| Катион А,<br>ссылка | M = Zr                |                             | M = Hf                |                             |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------------|
|                     | ФП при первом нагреве | ФП при последующих нагревах | ФП при первом нагреве | ФП при последующих нагревах |
| Li [66]             | 424                   | 360, 380                    | Нет данных            | Нет данных                  |
| Na [66]             | 413                   | 365, 380                    | Нет данных            | Нет данных                  |
| K [67]              | 358, 382, 419         | 419, 431                    | 366, 392, 431         | 431, 445                    |
| Rb [68]             | 354, 386              | 420, 446                    | 357, 388              | 425, 452                    |
| Cs [69]             | 349, 379              | 387, 397                    | 351, 379              | 389, 407                    |

неэквивалентностью позиций ионов фтора и диполь-дипольными взаимодействиями в основном ядер фтора между собой и с протонами ионов аммония. Необходимо отметить, что для соединений гафния и для соединений, содержащих гафний, характерны более узкие спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  при низкой температуре, что можно связать с меньшей величиной магнитной анизотропии фтора в этих соединениях. Отсутствие низкотемпературного плато на зависимостях ширины спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений указывает на то, что «жесткая решетка» реализуется ниже 150 К. Повышение температуры со 150 до 350 К приводит к общему сужению спектров ЯМР, изменению их формы – появлению расположенной в центре тяжести спектра узкой линии, росту ее интенсивности с повышением температуры и уменьшению величины  $S_2(\text{F})$ . Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ( $E_a \approx 0,32$  эВ). При 350 К спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  трикозафторотетрацирконатов(гафнатов) состоят из одиночных лоренцевых линий с шириной 18–17 кГц. Учитывая структуру соединений, можно предполагать, что выше 200 К в рассматриваемых соединениях начинаются реориентации тетрадерных фторидных фрагментов ( $-\text{[MF}_7\text{-MF}_8\text{-MF}_8\text{-MF}_7\text{]-}$ , M = Zr, Hf) вокруг мостиковых ионов фтора, объединяющих эти тетрамеры в бесконечные цепи. Подобные процессы предполагаются и для других фторидов циркония и гафния цепочечного строения –  $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  [40, 50],  $\text{Ti}_2\text{ZrF}_6$  [63] и др. Число реориентирующихся группировок растет по мере повышения температуры, и к 350 К практически все фторсодержащие группировки находятся в движении, о чем свидетельствуют форма спектров ЯМР (практически симметричная одиночная линия) и уменьшение величины второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  до  $\sim 15\text{--}11$  Гс<sup>2</sup>. Таким образом, можно предположить, что в области температур 200–350 К исходная цепочечная структура исследуемых соединений претерпевает переход в разупорядоченное состояние.

Выше 350 К начинается новая трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , связанная с началом диффузионных движений ионов фтора: относительно симметричная линия в спектре ЯМР трансформируется в две компоненты, одна из которых представляет собой линию, соответствующую аксиальной анизотропии тензора химического сдвига, а другая – лоренцеву линию с интегральной интенсивностью, достигающей 6 и 19% от общей площади спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  соединений  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$  соответственно. Значения параметров тензоров равны:  $\delta_{\parallel} \approx 178$  м.д.,  $\delta_{\perp} \approx 131$  м.д. и  $\delta_{\text{iso}} \approx 146$  м.д. для  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$ ,  $\delta_{\parallel} \approx 162$  м.д.,  $\delta_{\perp} \approx 117,5$  м.д. и  $\delta_{\text{iso}} \approx 132$  м.д. для  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$  (сдвиги приведены относительно  $\text{C}_6\text{F}_6$ ). Охлаждение образцов  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  и  $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  (нагретого до 440 К) до 330 К указывает на наличие гистерезиса в изменении величины второго момента и формы спектров ЯМР, что с учетом данных ДСК свидетельствует образовании метастабильных разупорядоченных  $\beta$ -фаз с высокой ионной подвижностью (диффузией) в аммонийной и фторидной подсистемах.

Температурная трансформация спектров ЯМР соединений  $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{KHf}_4\text{F}_{23}$  аналогична рассмотренной выше, однако температуры начала развития локальной подвижности и трансляционной диффузии в аммонийной и фторидной подсистемах несколько

отличаются. Так, температура трансформации спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$  к характерной палаткообразной форме, свидетельствующей о переходе ионов фтора к диффузии, составляет 370 К [67]. Параметры тензора магнитного экранирования фтора при 400 К для этого соединения равны:  $\delta_{11} = 180$  м.д.,  $\delta_{22} = \delta_{33} = 135,5$  м.д. и  $\delta_{\text{iso}} = 155$  м.д. Развитие локальной подвижности и трансляционной диффузии в аммонийной и фторидной подсистемах соединения  $(\text{NH}_4)_6\text{KNHf}_4\text{F}_{23}$  начинается при несколько более низких температурах, чем в  $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ . Кроме того, форма спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $(\text{NH}_4)_6\text{KNHf}_4\text{F}_{23}$  описывается более узкой палаткообразной кривой с параметрами ТМЭ равными:  $\delta_{\parallel} = 148$  м.д.,  $\delta_{22} = \delta_{33} = 109$  м.д. и  $\delta_{\text{iso}} = 122$  м.д. ( $T = 460$  К). Схожие характеристики имеет  $\text{Rb}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ , температура перехода ионов фтора к диффузии в котором также составляет 370 К [68], а параметры тензора магнитного экранирования при  $T = 450$  К равны:  $\delta_{\parallel} = 180$  м.д.,  $\delta_{\perp} = 137$  м.д. и  $\delta_{\text{iso}} = 152$  м.д. Форма спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{Rb}(\text{NH}_4)_6\text{Hf}_4\text{F}_{23}$  выше 400 К описывается более «узкой» палаткообразной кривой с параметрами ТМЭ равными:  $\delta_{\parallel} = 147$  м.д.,  $\delta_{\perp} = 110$  м.д. и  $\delta_{\text{iso}} = 122$  м.д. ( $T = 420$  К).

Так же как и для  $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  [10, 40, 50], в соединениях рассматриваемого типа наблюдается диффузия ионов аммония, проявляющаяся в изменении спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с температурой. В области температур 150–320 К для всех соединений имеет место некоторое сужение спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и уменьшение величины второго момента, вызванное появлением локальной подвижности во фторидной подрешетке этих соединений, приводящим к уменьшению диполь-дипольных взаимодействий Н–F. При более высоких температурах на вид спектров начинает оказывать влияние характер динамических процессов в аммонийной подрешетке соединений  $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{M}_x\text{M}'_{4-x}\text{F}_{23}$ , зависящий от природы катиона А и комплексообразователя М, М', а также термической предыстории образца. В соответствии с изменениями энергии активации меняются диапазоны температур, в которых реализуются те или иные виды ионных движений. Так, спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{ZrHf}_3\text{F}_{23}$  при 350 К [66] состоит из относительно широкой гауссовой линии  $\approx 18,7$  кГц, свидетельствующей о наличии в аммонийной подрешетке соединения только изотропных реориентаций ионов  $\text{NH}_4^+$ . При тех же условиях в аммонийной подрешетке  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_3\text{HfF}_{23}$  наблюдаются два разных вида ионных движений, о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этого соединения узкой компоненты ( $\Delta\text{H}_{1/2} \approx 6$  кГц), соответствующей мобильным ионам аммония, и широкой ( $\Delta\text{H}_{1/2} \approx 16$  кГц) компоненты, отвечающей ионам, движения которых ограничены изотропными реориентациями. Появление высокоподвижных ионов аммония в соединении  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{ZrHf}_3\text{F}_{23}$  наблюдается только выше 360 К. Оценка энергии активации локальных движений  $E_a$  в аммонийной подрешетке рассмотренных соединений составляет соответственно 0,54 и 0,59 эВ. С повышением температуры площадь узкой компоненты растет, а широкой падает, и выше 420 К данные ЯМР  $^1\text{H}$  свидетельствуют о доминирующей роли диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  во всех соединениях состава  $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{MF}_{23}$ .

Наиболее вероятным механизмом диффузии ионов  $\text{NH}_4^+$  для рассматриваемых соединений является вакансионный, т.е. прыжки катионов, расположенных в каналах межслоевого пространства [48], по образующимся в процессе нагревания образца «собственным» аммонийным вакансиям [10, 73].

Электропроводность рассматриваемых соединений до и после фазового перехода подчиняется аррениусовской зависимости:  $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, значение которого определяется механизмом проводимости,  $E_a$  – энергия активации переноса заряда, рассчитываемая из тангенса угла наклона прямолинейных участков. В результате фазового перехода в области 378–393 К происходит резкое увеличение значений проводимости на порядок и уменьшение энергии активации переноса заряда. При охлаждении и повторном нагреве, как правило, наблюдался гистерезис значений электропроводности, причем как величина гистерезиса, так и вообще детали температурной зависимости электропроводности имели индивидуальные особенности для разных соединений. Так, хотя величина ионной электропроводности  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  при 420 К совпадает с электропроводностью  $(\text{NH}_4)_6\text{NaZr}_4\text{F}_{23}$ , ход температурной зависимости электропроводности последнего отличается намного меньшим гистерезисом [66]. Для  $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  и  $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Hf}_4\text{F}_{23}$  при повторных прогревах низкотемпературный участок был линейным только при охлаждении (рис. 4).

Сравнивая величины ионной электропроводности соединений общей формулы  $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$  (табл. 2) при 420 К, можно сделать вывод о том, что электрофизиче-

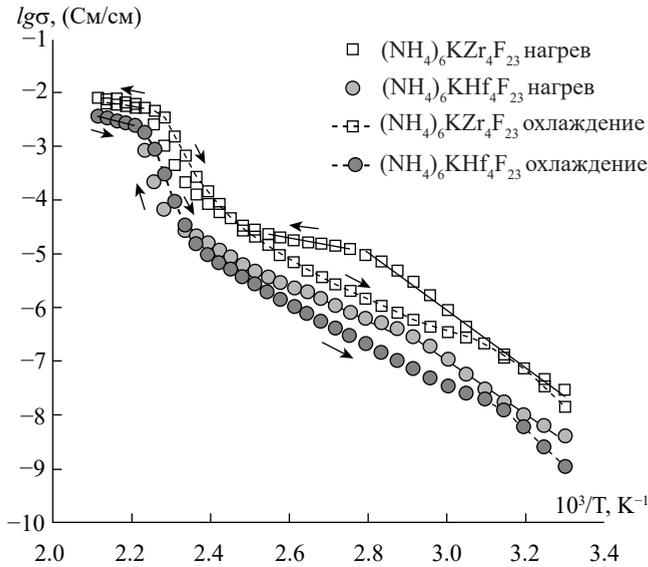


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости для образцов  $(\text{NH}_4)_6\text{KHF}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$

ские свойства слабо зависят от природы катиона А, несколько ухудшаясь с увеличением его атомного номера, несмотря на сопутствующее увеличение параметра решетки. Также имеется незначительная связь электропроводности с природой металла-комплексобразователя. В этом случае уменьшение параметра ячейки при переходе от соединений циркония к гафнатам, как правило, ожидаемо сопровождается уменьшением электропроводности соединения. Исключением является  $(\text{NH}_4)_6\text{RbZr}_4\text{F}_{23}$ , низкая электропроводность которого может объясняться плохими свойствами конкретного образца.

Анионный комплекс  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  представляет собой бесконечную вдоль оси z зигзагообразную цепь из восьмивершинников циркония, связанных между собой по ребру [74, 75]. Строение анионной цепи в этом фтороцирконате более регулярное по сравнению с  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ . Координационным полиэдром атома  $\text{Zr}^{4+}$  является слегка искаженная квадратная антипризма с атомами фтора в вершинах. Цепи окружены со всех сторон катионами калия и образуют бесконечные анионные каналы. В области температур 513–518 К соединение

Таблица 2

**Величины электропроводности соединений  $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$**

| Соединение   | Область температур, К | $E_a$ , эВ | $\lg(A)$ , $\text{Cm/cm}\cdot\text{K}$ | Проводимость, $\text{Cm/cm}$ | T, К | Ссылка |
|--|-----------------------|------------|--|------------------------------|------|--------|
| $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ | 385–420               | 0,33       | 4,2                                    | $4 \cdot 10^{-3}$            | 420  | [66]   |
| $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ | 385–420               | 0,46       | 5,7                                    | $4 \cdot 10^{-3}$            | 420  | [66]   |
| $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$         | 388–323               | 0,69       | 7,1                                    | $3,8 \cdot 10^{-3}$          | 423  | [67]   |
| $(\text{NH}_4)_6\text{KHF}_4\text{F}_{23}$         | 428–453               | 0,77       | 9,5                                    | $1,1 \cdot 10^{-3}$          | 423  | [67]   |
| $(\text{NH}_4)_6\text{RbZr}_4\text{F}_{23}$        | 438–463               | 0,49       | 4,1                                    | $2,7 \cdot 10^{-5}$          | 423  | [68]   |
| $(\text{NH}_4)_6\text{RbHF}_4\text{F}_{23}$        | 438–463               | 0,22       | 2,9                                    | $2,3 \cdot 10^{-3}$          | 423  | [68]   |
| $\text{Cs}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ | 378–463               | 0,39       | 3,57                                   | $1,8 \cdot 10^{-4}$          | 423  | [69]   |
| $\text{Cs}(\text{NH}_4)_6\text{Hf}_4\text{F}_{23}$ | 418–453               | 0,54       | 0,54                                   | $1,3 \cdot 10^{-4}$          | 423  | [69]   |

$K_2ZrF_6$  претерпевает полиморфное превращение из  $\alpha$ -модификации в  $\beta$ -фазу [22], структура которой неизвестна.

Исследования при помощи ЯМР  $^{19}F$  не выявили ионной диффузии в  $K_2ZrF_6$  при температурах до 420 К [76], а значение электропроводности при 430 К составляет лишь  $2,6 \times 10^{-9}$  См/см [59]. Сравнительно высокой электропроводностью ( $1,2 \times 10^{-4}$  См/см при 540 К) соединение начинает обладать лишь после фазового перехода в  $\beta$ -модификацию при 513 К. Согласно данным [77] активация ионных движений во фторидной подрешетке этого соединения (реориентации полиэдров фторцирконатных цепочек вокруг направления цепей) начинается выше 465 К. Резкое уменьшение величины  $S_2(F)$  спектров ЯМР (до  $\sim 0,8$  Гс<sup>2</sup>) происходит в сравнительно узкой области температур 490–505 К, при этом резонансная линия становится узкой и симметричной. Выше 515 К спектр ЯМР трансформируется в односкатную палатку с  $S_2(F) \rightarrow 0$ .

Высокопроводящая модификация, образующаяся после фазового перехода, метастабильна, что следует из данных по измерению электропроводности образца при его охлаждении и повторном нагреве [77]. В частности, проводимость при 420 К в  $\beta$ -фазе  $K_2ZrF_6$  более чем на три порядка превышает аналогичную величину в  $\alpha$ -фазе при той же температуре, составляя  $2,1 \cdot 10^{-6}$  См/см. Значение энергии активации электропроводности  $\beta$ - $K_2ZrF_6$  в диапазоне 312–550 К составляет 0,76 эВ.

Факт отсутствия высокой электропроводности  $\alpha$ - $K_2ZrF_6$  может служить иллюстрацией необходимости наличия структурной разупорядоченности [78] в соединении для осуществления фторид-ионной диффузии. Вследствие регулярности строения фтороцирконатной цепи  $\alpha$ - $K_2ZrF_6$  возможность для реализации механизма переноса вдоль нее фторид-иона, предложенного в [40] для  $(NH_4)_2ZrF_6$ , по-видимому, отсутствует (в отличие от высокотемпературной модификации соединения).

Как и для  $(NH_4)_2ZrF_6$ , предпринимались исследования твердых растворов  $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$  с замещением части внешнесферных катионов катионами другой природы. Ожидалось, что вследствие разупорядоченности катионной подрешетки, изменения параметра решетки и увеличения средней поляризуемости катиона, получится твердый раствор, в котором диффузионные процессы будут развиваться при более низких температурах, чем в исходном соединении.

Как упоминалось выше, в работах [58–60] были исследованы твердые растворы состава  $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$  ( $0,2 \leq n \leq 1,7$ ), причем соединения с  $n < 0,5$  изоструктурны  $K_2ZrF_6$ . Катионы  $NH_4^+$  статистически замещают ионы калия в решетке. Структура  $K_{1,22}(NH_4)_{0,78}ZrF_6$  отлична от структуры  $K_2ZrF_6$ , однако строение фтороцирконатных цепей этих соединений схоже, и имеет смысл рассмотреть  $K_{1,22}(NH_4)_{0,78}ZrF_6$  как твердого раствора на основе  $K_2ZrF_6$ .

Как можно видеть из табл. 3, с увеличением степени замещения калия на аммоний существенно снижаются температура фазового перехода в ионпроводящую модификацию, начала развития конформационно-реориентационных движений в анионной цепи по данным ЯМР, начала диффузионных движений ионов аммония. Вместе с тем следует отметить, что присутствие ионов аммония в составе соединения снижает его термическую устойчивость.

В области температур 200–390 К спектр ЯМР  $^{19}F$  соединения  $K_{1,8}(NH_4)_{0,2}ZrF_6$  отвечает жесткой решетке в терминах ЯМР. Локальные движения во фторидной подрешетке начинаются при 390 К, и при максимальной температуре нагрева образца (460 К) доля высокоподвижных ионов фтора в решетке не превышает 25%. Согласно данным ЯМР  $^1H$  переход ионов аммония к диффузии наблюдается в области 410–420 К. Число диффундирующих ионов аммония при повышении температуры от 425 до 460 К увеличивается с  $\sim 8,5$  до 34%. Дальнейшее нагревание образца приводит к его разложению. Для образца  $K_{1,3}(NH_4)_{0,7}ZrF_6$  состояние жесткой решетки по данным ЯМР  $^{19}F$  сохраняется в области температур 200–290 К. Заметные изменения формы линии происходят выше 295 К.

Трансформация спектров ЯМР  $^{19}F$  соединений  $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$  с температурой заключается в сужении спектров вследствие развития локальной ионной подвижности до температуры, приблизительно соответствующей фазовому переходу. Для соединений с  $n \leq 0,85$  выше этой температуры спектр ЯМР  $^{19}F$  состоит из узкой компоненты, отвечающей локальным диффузионным движениям ионов фтора, и широкой компоненты, соответствующей участкам фтороцирконатных цепей, движения в которых ограничиваются конформационно-реориента-

Составы, температуры полиморфных превращений ( $T_{\text{ФП}}$ ) и перехода фторидных группировок и ионов аммония ( $T_c$ ) соответственно к конформационному и диффузионному движению в гексафтороцирконатах калия–аммония.  
 $E_a$  – оценочные значения энергии активации этих движений (эВ)

| Состав соединения                                 | $T_{\text{ФП}}$ , К | Конформации анионов |       | Диффузия ионов $\text{NH}_4^+$ |       |
|---|---------------------|---------------------|-------|--------------------------------|-------|
|   |                     | $T_c$ , К           | $E_a$ | $T_c$ , К                      | $E_a$ |
| $\text{K}_2\text{ZrF}_6$                          | 513–518             | 470                 | 0,76  | –                              | –     |
| $\text{K}_{1,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{ZrF}_6$   | 458                 | 400                 | 0,64  | 415                            | 0,66  |
| $\text{K}_{1,3}(\text{NH}_4)_{0,7}\text{ZrF}_6$   | ≈420                | 290                 | 0,47  | 400                            | 0,64  |
| $\text{K}_{1,15}(\text{NH}_4)_{0,85}\text{ZrF}_6$ | 410–415             | 280                 | 0,45  | 395                            | 0,63  |
| $\text{K}_{1,1}(\text{NH}_4)_{0,9}\text{ZrF}_6$   | 408–418             | 272                 | 0,44  | 385                            | 0,61  |
| $\text{K}(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$               | 393–398             | 260                 | 0,41  | 375                            | 0,60  |

ционными переходами [59]. Для соединений с  $n > 0,85$  выше температуры перехода широкая компонента спектра отсутствует, а спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  трансформируется в асимметричную полосу, напоминающую односкатную палатку и характерную для соединений, в которых резонирующие ядра обладают аксиальной анизотропией тензора магнитного экранирования. Данное изменение осуществляется в области фазового перехода при температурах от ~393 до 420 К, в зависимости от состава катионной подрешетки.

По мере увеличения числа ионов аммония в составе соединения уменьшается энергия активации конформационно-реориентационного и диффузионного движения соответственно в комплексном анионе и катионной подрешетке [59]. Переход ионов аммония к диффузии в соединениях с  $n = 0,85, 0,9$  и  $1,0$  начинается при ~395, ~385 и ~375 К соответственно. В области температур 430–410 К практически все ионы  $\text{NH}_4^+$  участвуют в диффузионном движении. Характер трансформации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  всех соединений со смешанными катионами свидетельствует о динамической неоднородности аммонийной подсистемы.

Аналогичным образом возрастает по мере увеличения числа ионов  $\text{NH}_4^+$  в решетке и ионная проводимость рассматриваемых твердых растворов [59]. Так, удельная проводимость  $\text{K}_{1,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{ZrF}_6$  при ~450 К равна  $\sim 3,2 \times 10^{-7}$  См/см, тогда как у исходного  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  она не превышает  $\sim 1,6 \times 10^{-8}$  См/см при тех же условиях. Наибольшие значения электропроводности соединений рассматриваемого ряда, составляющие  $3,0 \times 10^{-6}$  и  $2,7 \times 10^{-5}$  См/см, были получены для  $\text{KNH}_4\text{ZrF}_6$  и  $\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{ZrF}_6$  соответственно. Таким образом, явно прослеживается процесс «размягчения» решетки при введении в состав калиевого образца ионов аммония.

Строение фтороцирконатных цепей низкотемпературных модификаций изоструктурных соединений  $\text{KSnZrF}_7$  и  $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$  аналогично таковому у  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  [79]. Кажущееся существенное нарушение систематики [6, 8] (цепочечное строение при отношении  $\text{F}:\text{Zr} = 7$ ) объясняется наличием в структуре некоординированного к цирконии атома фтора. Согласно данным ДТА и ЯМР соединения калия и аммония при 568 и 583 К соответственно испытывают фазовый переход в метастабильные модификации, характеризующиеся повышенной фторид-ионной подвижностью. При температурах 663 и 668 К происходит плавление, сопровождающееся пиролизом первого и частичным разложением второго из соединений.

Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$  свидетельствуют об отсутствии во фторидной подрешетке рассматриваемых соединений в диапазоне 290–370 К движений с частотами выше  $10^4$  Гц. Трансформация спектров ЯМР начинается выше ~380 К для  $\text{KSnZrF}_7$  и ~410 К для  $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$  и сопровождается постепенным исчезновением асимметрии линии, ее сужением и уменьшением величины второго момента, что свидетельствует о возникновении ионных движений во фторидной подрешетке. Протекание фазового перехода приводит к трансформации спектра выше 520 К

в асимметричную узкую линию с тонкой структурой, форма которой напоминает «односкатную палатку» и свидетельствует о наличии трансляционной диффузии ионов фтора.

Несмотря на наличие высокополяризуемых катионов аммония в  $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$ , вид его спектров при 500 К не указывает на наличие трансляционной диффузии ионов фтора. Авторами [79] сделан вывод о том, что различие диффузионных свойств соединений обусловлено влиянием водородных связей, присутствующих в соединении аммония. Исследования методом ЯМР  $^1\text{H}$  не выявили и диффузии ионов аммония в  $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$ . Поскольку диффузия фтора была выявлена методом ЯМР только для калиевого соединения, только для него были проведены и импедансные измерения. Вероятно, благодаря наличию легко поляризуемых ионов Sn электропроводность  $\text{KSnZrF}_6$  несколько выше, чем у  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  ( $\sim 6,6 \cdot 10^{-4}$  См/см при 540 К), хотя энергия активации электропроводности довольно высока и равна 0,70 эВ. Фазовый переход приводит к увеличению ионной электропроводности, существенно не изменяя энергию активации диффузионной подвижности фтора.

Структура  $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  построена из бесконечных цепей  $[\text{Zr}_6\text{F}_{35}]^{11-}$ , молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , катионов K и Li [80]. Из шести кристаллографически независимых атомов циркония один (Zr(6)) имеет координационным полиэдром слегка искаженный тригональный додекаэдр (CN = 8), а остальные – искаженные одношапочные октаэдры (CN = 7). Zr-полиэдры связаны в цепи по общим ребрам и вершинам. Атомы лития соединяют бесконечные циркониевые цепочки в трехмерный каркас, координируя шесть атомов фтора от трех соседних цепей. В полученном каркасе можно выделить два сорта полостей, которые заполнены катионами K и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .

Процесс дегидратации соединения протекает в широкой области температур 453–543 К. Убыль массы соответствует удалению из структуры двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . После дегидратации соединения на кривой ДТА регистрируются два эндоэффекта при 458 и 578 К (без изменения массы), которые соответствуют обратимым фазовым переходам. По данным РФА продукт после дегидратации имеет индивидуальную рентгенограмму.

При температурах ниже 270 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет собой широкую асимметричную линию с полушириной  $\sim 80$  кГц (рис. 5). В интервале температур 270–370 К в спектре появляется сравнительно узкая компонента с полушириной 18 кГц. При 420 К полуширина спектра уменьшается до 14 кГц и при дальнейшем повышении температуры до 520 К спектр принимает характерную форму «односкатной палатки», соответствующую аксиально-симметричному тензору магнитного экранирования иона фтора. Форма спектра свидетельствует о том, что и в этом случае перенос ионов фтора осуществляется вдоль фтороцирконатной цепи. При температуре 570 К после дегидратации и фазового перехода спектр состоит из двух компонент – симметричной лоренцевой и асимметричной «односкатной палатки». Каждая из компонент соответствует отдельному пути диффузии ионов фтора. Ход температурной трансформации спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  дегидратированного образца напоминает таковой для исходного соединения, однако соответствующие этапы ионной подвижности наступают при температурах, пониженных на  $\sim 20$  К.

Измерения ионной проводимости  $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не проводились, однако, учитывая данные ЯМР, следует ожидать для этого соединения величин, сопоставимых с проводимостью  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ .

## Слоистые соединения

Несмотря на высказанное в ряде работ мнение о том, что цепочечное строение фтороцирконата необходимо для наличия в нем фторид-ионной проводимости, известен пример оксофторида циркония таллия, обладающего заметной величиной электропроводности, обусловленной диффузией ионов фтора и таллия ( $2,3 \cdot 10^{-6}$  См/см при 420 К) [81]. Структура  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  построена из двойных фтороцирконатных слоев, между которыми находятся слои катионов таллия [82]. Часть катионов  $\text{Tl}^+$  также расположена в пустотах анионных блогов. Кислород образует тройную мостиковую связь, объединяя три атома Zr. В работе были исследованы изоструктурные фазы  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  и твердые растворы  $\text{Tl}_2\text{Zr}_{3-x}\text{M}_x\text{OF}_{12-x}$  ( $\text{M} = \text{Y}^{3+}$ ,  $x \leq 0,1$ ;  $\text{In}^{3+}$ ,  $x \leq 0,35$ ). Допирование трехвалентным элементом

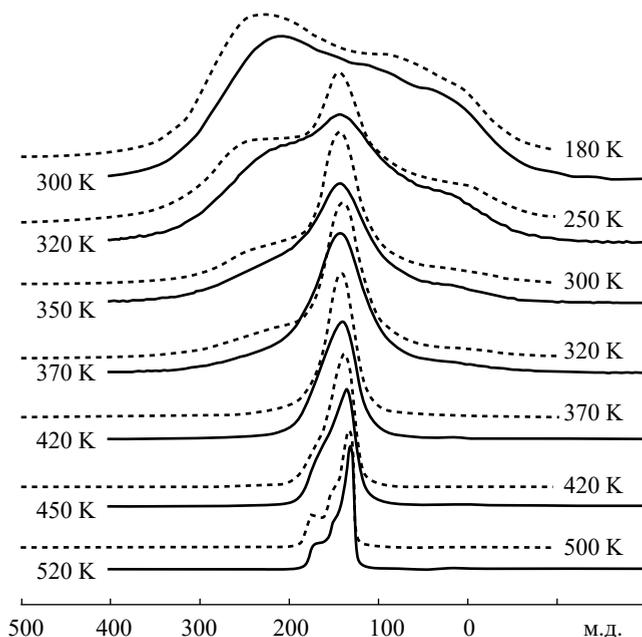


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{K}_{10}\text{LiZr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (сплошные линии) и  $\text{K}_{10}\text{LiZr}_6\text{F}_{35}$  (пунктир) при различных температурах

позволило увеличить ионную электропроводность до  $1,5 \cdot 10^{-5}$  См/см. Электропроводность  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  приблизительно на порядок ниже, чем у соединения таллия, что на основании результатов измерения спин-решеточной релаксации и релаксации во вращающейся системе координат объяснено наличием диффузионного движения ионов таллия в  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ . На температурных зависимостях электропроводности  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  и  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  имеются изломы, по всей видимости, объясняющиеся наличием фазовых переходов, тогда как на зависимостях допированных соединений изломов нет. Можно отметить, что фазовый переход в  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  происходит при более высокой температуре, чем у  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ , и наличие катионной диффузии может быть не единственной причиной различия в электропроводности рассматриваемых соединений.

Структуры  $\text{TlZrF}_5$  и  $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$  принадлежат моноклинной сингонии (пр.гр.  $\text{P2}_1/\text{c}$ ) и состоят из чередующихся катионных и анионных слоев [83]. Последние образованы додекаэдрами  $\text{ZrF}_8$ , близкими к правильным. Каждый полиэдр соединен с пятью другими полиэдрами четырьмя вершинными и одной реберной связью, при этом все атомы циркония эквивалентны. Кроме указанных фаз такой способ соединения полиэдров встречается в  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [84] и отличается от того, который имеет место в  $\text{KZrF}_5$  [85]. Катионы располагаются в узлах квадратной сетки, образуя гофрированные слои. Ионная электропроводность  $\text{TlZrF}_5$  при 420 К составляет  $2,5 \cdot 10^{-4}$  См/см [83]. Как показали исследования методом ЯМР релаксации на ядрах  $^{205}\text{Tl}$  и  $^{19}\text{F}$ , электропроводность соединения обеспечивается исключительно ионами таллия [86]. В работе [87] на основании данных ЯМР  $^{203,205}\text{Tl}$  было установлено наличие необычной химической связи внутри катионного слоя  $\text{TlZrF}_5$ , характеризующейся высокими значениями скалярного взаимодействия между атомами таллия. Обнаруженная аномалия может объяснять высокую ионную проводимость  $\text{TlZrF}_5$  и других соединений таллия.

Ионные движения в  $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$  были исследованы методом ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  в работе [88]. Было установлено, что спектры ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{NH}_4\text{ZrF}_5$  при температуре ниже 370 К имеют форму функции Абрагама, а их полуширина составляет 25 кГц, это свидетельствует о том, что движения в катионной подрешетке ограничены реориентациями ионов аммония. Выше 370 К спектры испытывают сужение вследствие начала локальных движений катионов. Трансформация спектров продолжается до максимально достигнутой в эксперименте

температуры 520 К. Лоренцева форма спектра с полушириной  $\Delta\nu_{1/2} \approx 3$  кГц указывает на наличие трансляционной диффузии ионов аммония. Широкий температурный диапазон сужения линии ЯМР (более 100 К) свидетельствует о том, что развитие диффузии включает несколько этапов. Как и для  $\text{TlZrF}_5$ , данные ЯМР не указывают на наличие трансляционной диффузии ионов фтора, однако при нагревании  $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$  выше 420 К и до 520 К имеют место некоторое сужение и трансформация линии ЯМР  $^{19}\text{F}$ , которые главным образом связаны с усреднением диполь-дипольных взаимодействий  $^{19}\text{F}\text{-}^1\text{H}$  вследствие начала диффузии ионов аммония, но могут быть частично обусловлены и локальными движениями ионов фтора (конформациями в анионном слое). Можно также отметить, что в исследованных в [88]  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющем цепочечное строение, и  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ , фтороцирконатный анион в котором построен из больших десятичленных циклов, по данным ЯМР отсутствуют как катионные, так и анионные движения до начала разложения соединений (350 и 360 К соответственно).

## Заключение

Представленный обзор позволяет заключить, что наряду с подробно изученными ионпроводящими фтороцирконатами, такими как  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ ,  $\text{A}_3\text{ZrF}_7$ , включая твердые растворы, синтезированные на основе данных фаз, имеются малоизученные ионные проводники, принадлежащие к семейству фторидоцирконатов, такие как  $\text{Li}_4\text{ZrF}_8$ , а также неисследованные в рассматриваемом отношении соединения, строение которых позволяет предполагать возможность ионной проводимости, такие как  $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$ ,  $\text{NaPbZr}_2\text{F}_{11}$ ,  $\text{M}_5\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ),  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ,  $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ) и др. Можно заметить, что число работ, посвященных определенной группе проводников, до некоторой степени коррелирует с величиной полученного для них значения ионной электропроводности. С точки зрения достижения высокой подвижности анионов перспективными представляются слоистые и цепочечные соединения. Поскольку для этих структур расстояния катион–катион уменьшены по сравнению с островными, не исключена в них и высокая катионная подвижность. Последняя может наблюдаться также и в соединениях островного строения, таких как  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  или  $\text{Rb}_2\text{ZrF}_6$ . Примеры же ионпроводящих каркасных фтороцирконатов, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Вместе с этим каркасные соединения составляют большую группу среди катионных проводников и ионообменных соединений, включающую, например, NASICON и цеолиты. Это свидетельствует о том, что в рамках поиска новых ионпроводящих материалов и этот класс фтороцирконатов не может быть исключен из рассмотрения.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design, and applications // *J. Phys. Condens. Matter*. 2023. Vol. 35 (29). DOI: 10.1088/1361-648X/accb32.
2. Физика электролитов / под ред. Дж. Хладика. М.: Мир, 1978. 555 с.
3. Reau J.M., Grannec J., Lucat C., Chartier C., Matar S., Portier J., Hagenmuller P. Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1982. Vol. 19, N 3/6. P. 363–368. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83138-3.
4. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. 115 с.
5. Герасименко А.В. Кристаллохимия фтороцирконатов с водородсодержащими катионами и геометрические параметры N–H...F связи: дис. ... канд. хим. наук / ИХ ДВО АН СССР. Владивосток, 1989. 190 с.
6. Давидович Р.Л. Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния. Координационная химия. 1998. Т. 24, № 11. С. 803–821.
7. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. Stereochemistry of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of zirconium and hafnium // *Coordination Chemistry Reviews*. 2013. Vol. 257, N 21. P. 3074–3088. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.06.016.

8. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония(IV) // Вестник ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49–62. DOI: 10.37102/0869-7698\_2022\_222\_02\_4.
9. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A solid-state route to molecular clusters: access to the solution chemistry of  $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$  (Q = S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction // Journal of the American Chemical Society. 1996. Vol. 118, N 19. P. 4603–4616. DOI: 10.1021/ja960216u.
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. 298 с.
11. Grottel M., Kozak A., Pajak Z.  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR study of ion dynamics in tris-guanidinium heptafluorozirconate  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{ZrF}_7$  // Physica Status Solidi (B). 1998. Vol. 207, N 2. P. 333–339. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199806)207:2<333::AID-PSSB333>3.0.CO;2-#.
12. Grottel M., Kozak A., Pajak Z.  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR study of cation and anion motions in guanidinium hexafluorozirconate // Zeitschrift für Naturforschung. 1996. Bd 51a. S. 991–996.
13. Войт Е.И. Особенности электронного и геометрического строения фторидов циркония, ниобия и молибдена по данным неэмпирических квантово-химических исследований : дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 1999. 145 с.
14. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Гончарук В.К., Котенков А.Ю., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и суперионная проводимость в твердых растворах  $(100-x)\text{PbF}_2-x\text{ZrF}_4$  и кристаллах  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{KSnZrF}_6$  и  $\text{M}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  (M = Li, Na) // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 573–582.
15. Щербаков В.А. Исследование водных растворов фторидов титана-IV и некоторых других переходных элементов методом ядерного магнитного резонанса фтора: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ленинград: Радиевый институт им. В.Г.Хлопина, 1967. 24 с.
16. Bode H., Teufer G. Überstrukturen von hexafluorozirconaten und hexafluorohafnaten // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1956. Bd 283. S. 18–25.
17. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов металлов. Современные неорганические фториды // III Международный сибирский семинар ISIF-2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов: сборник трудов. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 2008.
18. Тананаев И.В., Гузеева Л.С. Термическая устойчивость фторцирконатов и фторгафнатов щелочных металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4, № 2. С. 207–212.
19. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1975. 284 с.
20. Robbins G.D., Thoma R.E., Insley H. Phase equilibria in the system  $\text{CsF-ZrF}_4$  // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1965. Vol. 27, N 3. P. 559–568.
21. Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor: scientific report. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2006. 70 p.
22. Черкасов Б.И., Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Давидович Р.Л. Исследование движений в новом семействе суперионных кристаллов  $\text{M}_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{M}_2\text{HfF}_6$  методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 6. P. 1652–1661.
23. Москвич Ю.Н., Черкасов Б.И., Давидович Р.Л. Исследование анионного движения в гексафторцирконатах и гексафторгафнатах рубидия и цезия // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах: сб. науч. тр. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1978. С. 112–121.
24. Черкасов Б.И., Москвич Ю.Н., Давидович Р.Л. Анионное движение в гексафторцирконатах рубидия и цезия // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах: сб. науч. тр. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1981. С. 117–132.
25. Москвич Ю.Н., Черкасов Б.И., Суховский А.А., Давидович Р.Л. Ионные движения и проводимость в гексафтортитанатах рубидия и цезия // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 2. С. 504–511.
26. 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, N 1/2. P. 29–35. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90433-2.
27. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972.

28. Габуда С.П., Давидович Р.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. Фазовые переходы и ионная подвижность во фтороцирконатах таллия // *Журнал структурной химии*. 1996. Т. 37, № 2. С. 388–390.
29. Hurst H.J., Taylor J.C. The crystal structure of ammonium heptafluorozirconate and the disorder of the heptafluorozirconate ion // *Acta Crystallographica*. 1970. Vol. B26. P. 417–421.
30. Удовенко А.А., Лапташ Н.М. Ориентационный беспорядок в кристаллических структурах  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$  // *Журнал структурной химии*. 2008. Т. 49, № 3. С. 500–506.
31. Dova M.T., Caracoché M.C., Rodríguez A.M., Martínez J.A., Rivas P.C., López García A.R., Viturro H.R. Time-differential perturbed-angular-correlation study of phase transitions and molecular motions in  $\text{K}_3(\text{Hf,Zr})\text{F}_7$  // *Physical Review B*. 1989. Vol. 40, N 16. P. 11258–11263. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11258.
32. Boyer P., de Damasceno O., Fabris J.D., Ferreira J.R.F., de Oliveira A.L., de Oliveira J. Etude par corrélation angulaire  $\gamma$ - $\gamma$  perturbée des aspects statiques et dynamiques de la structure du heptafluorohafniate de sodium // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1976. Vol. 37, N 11. P. 1019–1029. DOI: 10.1016/0022-3697(76)90125-6.
33. Krylov A.S., Krylova S.N., Laptash N.M., Vtyurin A.N. Raman scattering study of temperature induced phase transitions in crystalline ammonium heptafluorozirconate,  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  // *Vibrational Spectroscopy*. 2012. Vol. 62. P. 258–263.
34. Buslaev Y., Pachomov V.I., Tarasov V.P., Zege V.N.  $F^{19}$  spin-lattice relaxation and X-ray study of phase transition in solid  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  // *Physica Status Solidi (B)*. 1971. Vol. 44, N 1. P. K13–K15. DOI: 10.1002/pssb.2220440150.
35. Мисюль С.В., Мельникова С.В., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Оптические и рентгеновские исследования симметрии искаженных фаз кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$  // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50, № 10. С. 1871–1876.
36. Bogdanov E.V., Molokeev M.S., Gorev M.V., Kartashev A.V., Laptash N.M., Flerov I.N. Phase transition in  $\text{RbCdZrF}_7$ : Structure and thermal properties // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021. Vol. 245. P. 109748. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109748.
37. Lahajnar G., Pintar M., Slivnik J. Preliminary NMR data of ammonium heptafluorozirconate // *Croatica Chemica Acta*. 1966. Vol. 38. P. 63–64.
38. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. Молекулярное движение и конфигурация  $\text{ZrF}_7^{3-}$  // *Журнал структурной химии*. 1969. Т. 10, № 5. С. 930–932.
39. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. Заторможенное вращение тяжелых ионов в аммонийных фторокомплексах циркония и гафния // *Известия АН СССР. Неорган. материалы*. 1969. № 5 (6). С. 1150–1151.
40. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышов Б.Н., Буквецкий Б.В., Диденко Н.А., Бакеева Н.Г., Игнатъева Л.Н. Особенности внутренней подвижности атомных группировок и суперионная проводимость в гексафтороцирконатах (гафнатах) аммония по данным ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  // *Журнал неорганической химии*. 1991. Т. 36, № 4. С. 1004–1010.
41. McKee M.L. Fluxional molecules // *WIREs Computational Molecular Science*. 2011. Vol. 1, N 6. P. 943–951. DOI: 10.1002/wcms.47.
42. Udoenko A., Slobodyuk A., Emelina T., Laptash N. Fluxional seven-coordinated fluoro- and oxofluorotantalates // *Acta Crystallographica Section B*. 2019. Vol. 75. P. 1115–1125. DOI: 10.1107/S2052520619013465.
43. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C. Study of the ionic conductivity of some fluorides of monovalent and tetravalent elements // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1980. Vol. 16, N 7. P. 592–593. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)84101-9.
44. Reynhardt E.C., Pratt J.C., Watton A., Petch H.E.. NMR study of molecular motions and disorder in  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  and  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1981. Vol. 14, N 31. P. 4701–4715.
45. Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Сергиенко В.И. Ионная подвижность в гексафтороцирконатах со смешанной катионной подрешеткой по данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55, № 8. С. 1253–1257.
46. Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Сергиенко В.И. Ионная подвижность в гексафтороцирконате аммония–рубидия  $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$  по данным ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) // *Журнал структурной химии*. 2008. Т. 49, № 6. С. 1081–1085.
47. Слободюк А.Б., Кавун В.Я., Диденко Н.А. Ионная подвижность и спектры MAS ЯМР  $^{19}\text{F}$  октафтороцирконата лития  $\text{Li}_4\text{ZrF}_8$  // *Журнал структурной химии*. 2013. Т. 54 (Прил.). С. S167–S172.

48. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллические структуры фтороцирконатов аммония  $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 1. С. 35–43.
49. Войт Е.И., Войт А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Квантово-химическое исследование гексафтороцирконатов калия и аммония // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45, № 4. С. 644–650.
50. 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.
51. Mallikarjunaiah K., Ramesh K., Damle R.<sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR relaxation time studies in  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  superionic conductor // Applied Magnetic Resonance. 2009. Vol. 35, N 3. P. 449–458. DOI: 10.1007/s00723-009-0176-2.
52. Гордиенко П.С., Васильев А.М., Эпов Д.Г. Полиморфные превращения в гексафтороцирконате аммония // Журнал физической химии. 1982. Т. 56, № 3. С. 542–545.
53. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Didenko N.A., Polyantsev M.M. Synthesis, thermal properties, ion mobility, and conductivity in non-stoichiometric phases  $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$  ( $0 < x \leq 0.25$ ) // Journal of Solid State Chemistry. 2021. Vol. 296. P. 122025. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122025.
54. Clearfield A. Structural concepts in inorganic proton conductors // Solid State Ionics. 1991. Vol. 46, N 1. P. 35–43. DOI: 10.1016/0167-2738(91)90126-V.
55. Войт Е.И., Диденко Н.А. Строение кристаллогидратов пентафторидоциркониевой кислоты по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130, № 9. С. 1355–1365. DOI: 10.21883/OS.2022.09.53295.3042-22.
56. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Синтез, строение, ионная подвижность, фазовые переходы и ионный транспорт в гексафтороцирконатах рубидия–аммония // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52 (5). С. 778–791.
57. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Диденко Н.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность и строение фтороцирконатов  $\text{Rb}_{(2-x)}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$  ( $x > 1,5$ ) по данным ЯМР, РСА и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 5. С. 563–570.
58. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионный транспорт в гексафтороцирконатах калия–аммония // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46, № 5. С. 869–878.
59. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия–аммония. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях  $\text{K}_{2-n}(\text{NH}_4)_n\text{ZrF}_6$  по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 4. С. 565–572.
60. Герасименко А.В., Ткаченко И.А., Кавун В.Я., Диденко Н.А., Сергиенко В.И. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия–аммония. I. Синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов  $\text{K}_{(2-x)}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$  ( $0 < x < 2$ ) // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 1. С. 15–28.
61. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л., Габуда С.П. Внутренняя подвижность и фазовые переходы в гексафтороцирконатах аммония–таллия по данным ЯМР // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41, № 1. С. 186–190.
62. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Габуда С.П., Давидович Р.Л. Спектры ЯМР (<sup>19</sup>F, <sup>1</sup>H), ионная подвижность и фазовые переходы в гексафторогафнатах аммония–таллия(I) // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41, № 4. С. 730–736.
63. Габуда С.П., Давидович Р.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. Фазовые переходы и ионная подвижность во фтороцирконатах таллия // Журнал структурной химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 388–390.
64. Hagenmuller P. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics. New York: Academic Press, 1985. 628 p.
65. 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.
66. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф., Антохина Т.Ф. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях  $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  и  $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 464–471.
67. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях  $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$  // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 5. С. 681–690. DOI: 10.7868/S0044457X15050098.

68. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. Фазовые переходы, ионная подвижность и проводимость во фторокомплексах  $(\text{NH}_4)_6\text{RbZr}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{RbHf}_4\text{F}_{23}$  // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 776–786. DOI: 10.7868/S0044457X16060118.
69. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Полянцев М.М., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. Термические и транспортные свойства, ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях  $(\text{NH}_4)_6\text{CsZr}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{CsHf}_4\text{F}_{23}$  // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 83–93. DOI: 10.7868/S0044457X18010129.
70. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. Синтез и характеристика новых фторокомплексов элементов IV группы состава  $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_4\text{F}_{23}$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_3\text{A}'\text{F}_{23}$  (M = Li, Na; A, A' = Zr, Hf) // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 9. С. 1425–1431.
71. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Полянцев М.М., Бровкина О.В. Синтез, ионная подвижность и фазовый переход в соединении  $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$  // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59, № 8. С. 1888–1895. DOI: 10.26902/JSC20180810.
72. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Podgorbunskii A.B. Ion mobility, phase transitions and conductivity in the fluorides  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$  and  $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_2\text{F}_{23}$  // Journal of Solid State Chemistry. 2019. Vol. 270. P. 524–530. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.12.024.
73. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
74. Hoppe V.R., Mehlhorn D. Die Kristallstruktur von  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1976. Bd 425, N 3. S. 200–208.
75. Ткаченко И.А. Особенности строения и динамики ионных движений в комплексных фторидах циркония, гафния и ниобия(V) с гетероатомной катионной подрешеткой: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 2005. 183 с.
76. Тарасов В.П. Динамические состояния комплексных гекса- и гептафтороанионов в кристаллах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1969. 115 с.
77. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф. Ионная подвижность и электрофизические свойства гексафтороцирконата калия  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  // Журнал структурной химии. 2003. Т. 44, № 5. С. 865–870.
78. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1976. 312 с.
79. Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Меркулов Е.Б., Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Синтез, строение, внутренняя подвижность и ионная проводимость в соединениях  $\text{NH}_4\text{SnZr}_7$  и  $\text{KSnZrF}_7$  // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 8. С. 1322–1330.
80. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis, crystal structure, NMR data and thermogravimetric properties of novel zirconium fluoride  $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. Vol. 132, N 12. P. 1159–1164. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.07.007.
81. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C., Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H. NMR study of ionic motions in both  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  and  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  oxyfluorides // Materials Research Bulletin. 1982. Vol. 17, N 9. P. 1103–1109. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90057-5.
82. Mansouri I., Avignant D. Crystal structure of a new oxyfluoride:  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  // Journal of Solid State Chemistry. 1984. Vol. 51, N 1. P. 91–99. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90319-0.
83. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. Crystal structure and fast ionic conduction of  $\text{TlZrF}_5$  // Journal of Solid State Chemistry. 1981. Vol. 38, N 1. P. 121–127.
84. Gao Y., Guery J., Le Bail A., Jacoboni C. Synthesis, X-ray single crystal structure determination, and dehydration study of  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by X-ray powder thermodiffraction // Journal of Solid State Chemistry. 1992. Vol. 98, N 1. P. 11–24. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90065-4.
85. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignant D. Crystal Structure of  $\text{KZrF}_5$  // Eur. J. Solid State Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 34. P. 283–293. DOI: 10.1002/chin.199738010.
86. Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H., Mansouri I., Avignant D. NMR study of both  $^{19}\text{F}$  and  $^{205}\text{Tl}$  motions in  $\text{TlZrF}_5$  // Solid State Communications. 1983. Vol. 47, N 12. P. 969–972. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90980-8.
87. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L. Unexpected chemical bonding in quantum confined layers in  $\text{TlZrF}_5$  // Chemical Physics Letters. 1996. Vol. 254. P. 89–93. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00281-3.
88. Войт Е.И., Слободюк А.Б., Диденко Н.А. Исследование строения, ионной, молекулярной подвижности и термических свойств гидратов пентафторидоцирконата аммония // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 146, № 2. С. 147–155. DOI: 10.21883/OS.2019.02.47196.233-18.

## REFERENCES

1. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design, and applications. *J Phys Condens Matter*. 2023;35(29). DOI: 10.1088/1361-648X/accb32.
2. Hladik J. (ed.). *Physics of Electrolytes*. New York: Academic Press; 1972. Vol. 1.
3. Reau J.M., Grannec J., Lucat C., Chartier C., Matar S., Portier J., Hagenmuller P. Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure. *Journal of Fluorine Chemistry*. 1982;19(3/6):363–368. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83138-3.
4. Godneva M.M., Motov D.L. *Khimiya foristykh soedinenii tsirkoniya i gafniya*. Leningrad: Nauka; 1971. (In Russ.).
5. Gerasimenko A.V. *Kristallohimiya fluorocirkonotov s vodorodosoderzhaschimi kationami i geometricheskiye parametryi N-H..F svyazi*: diss. ... kand. him. nauk., Vladivostok: IH DVO AN SSSR; 1989. 190 p. (In Russ.).
6. Davidovich R.L. Stereokhimiya kompleksnykh ftoridov tsirkoniya i gafniya. *Koordinatsionnaya Himiya*. 1998;24(11):803–821. (In Russ.).
7. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. Stereochemistry of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of zirconium and hafnium. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013;257(21):3074–3088. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.06.016.
8. Davidovich R.L. Strukturnaya depolimerizatsiya kompleksnykh ftoridov tsirkoniya(IV) = [Structural depolymerization of zirconium(IV) fluoride complexes]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022(2):49–62. DOI: 10.37102/0869-7698\_2022\_222\_02\_4. (In Russ.).
9. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A solid-state route to molecular clusters: access to the solution chemistry of  $[Re_6Q_8]^{2+}$  (Q = S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(19):4603–4616. DOI: 10.1021/ja960216u.
10. Kavun V.Ya., Sergienko V.I. *Diffuzionnaya podvizhnost' i ionnyy transport v kristallicheskih i amorfnykh ftoridah elementov IV gruppy i sur'my(III) = [Diffusive Mobility and Ion Transport in Crystalline and Amorphous Group IV Element and Antimony(III) Fluorides]*. Vladivostok: Dal'nauka; 2004. (In Russ.).
11. Grottel M., Kozak A., Pajak Z.  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR study of ion dynamics in tris-guanidinium heptafluorozirconate  $[C(NH_2)_3]_3ZrF_7$ . *Physica Status Solidi (B)*. 1998;207(2):333–339. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199806)207:2<333::AID-PSSB333>3.0.CO;2-#.
12. Grottel M., Kozak A., Pajak Z.  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR study of cation and anion motions in guanidinium hexafluorozirconate. *Zeitschrift fur Naturforschung*. 1996;51a:991–996.
13. Voit E.I. Osobennosti elektronogo i geometricheskogo stroyeniya ftoridov tsirkoniya, niobiya i molibdena po dannym neyempiricheskikh kvantovo-himicheskikh issledovaniy = [Peculiarities of electronic and geometric strictures of zirconium, niobium and molibdenum fluorides according to on-empirical quantum chemical studies]. Vladivostok: IKH DVO RAN; 1999. (In Russ.).
14. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Goncharuk V.K., Kotenkov A.Yu., Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I. Ionic mobility, phase transitions, and superionic conduction in solid solutions  $(100-x)PbF_{2-x}ZrF_4$  and crystals  $K_2ZrF_6$ ,  $(NH_4)_2ZrF_6$ ,  $KSnZrF_7$ , and  $M(NH_4)_6Zr_4F_{23}$  (M = Li, Na). *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005;41(5):501–509. DOI: 10.1007/s11175-005-0096-x.
15. Scherbakov V.A. *Issledovaniye vodnykh rastvorov ftoridov titana(IV) i nekotorykh drugikh perekhodnykh elementov metodom yadernogo magnitnogo rezonansa ftora = [Study of water solutions of titanium(IV) fluorides and some other transition elements by method of fluorine nuclear magnetic resonance]*: avtoreferat dis. ... kand. him. nauk. Leningrad: Radiyevy Institutim. V.G. Hlopina; 1967. (In Russ.).
16. Bode H., Teufer G. *Uberstrukturen von hexafluorozirconaten und hexafluorohafnaten*. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1956;283:18–25.
17. Davidovich R.L. Structural depolymerization of complex metal fluorides. In: *Third International Siberian Workshop on Advanced Inorganic Fluorides INTERSIBFLUORINE-2008*. Vladivostok: ICH DVO RAN; 2008. (In Russ.).
18. Tananaev I.V., Guzeeva L.S. *Termicheskaya ustoychivost' ftorocirkonotov i ftorgafnatov shelochnykh metallov = [Thermal stability of fluorozirconates and fluorohafnates of alkalimetal]*. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye Materialy*. 1968;4(2):207–212. (In Russ.).
19. Davidovich R.L. *Atlas derivatogramm kompleksnykh ftoridov metallov III–V grupp = [Atlas of derivatograms of complex metal III–V group fluorides]*. Moscow: Nauka; 1975. 284 p. (In Russ.).
20. Robbins G.D., Thoma R.E., Insley H. Phase equilibria in the system  $CsF-ZrF_4$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1965;27(3):559–568.

21. Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor: scientific report. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory; 2006. 70 p.
22. Cherkasov B.I., Moskvich Yu.N., Sukhovskoi A.A., Davidovich R.L. F-19 NMR—study of internal motions in the new family of superionic crystals  $M_2ZrF_6$  and  $M_2HfF_6$ . *Solid State Phys.* 1988;30:1652–1661. (In Russ.).
23. Moskvich Yu.N., Cherkasov B.I., Davidovich R.L. Investigation of anion motions in rubidium and cesium hexafluorozirconates and hexafluorohafnates. In: *Nuclear Magnetic Resonance in Crystals*. Krasnoyarsk: IF SO AN SSSR; 1978. P. 112–121. (In Russ.).
24. Cherkasov B.I., Moskvich Yu.N., Davidovich R.L. Anionnoe dvizhenie v geksaftortsirkonatakh rubidiya i tseziya = [Anionic motion in rubidium and cesium hexafluorozirconates]. In: *Nuclear Magnetic Resonance in Crystals*. Krasnoyarsk: IF SO AN SSSR; 1981. P. 117–132. (In Russ.).
25. Moskvich Yu.N., Cherkasov B.I., Sukhovskoi A.A., Davidovich R.L. Ionnye dvizheniya i provodimost' v geksaftorotitanatakh rubidiya i tseziya = [Ionic motions and conductivity in rubidium and cesium hexafluorotitanates]. *Solid State Phys.* 1988;30:504–511. (In Russ.).
26. 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;74(1/2):29–35. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90433-2.
27. Davidovich R.L., Kaidalova T.A., Levchishina T.F., Sergienko V.I. Atlas of Infrared Absorption Spectra and X-ray Diffraction Data for Group IV and V Metal Fluoride Complex. Moscow: Nauka; 1972. 250 p. (In Russ.).
28. Gabuda S.P., Davidovich R.L., Kozlova S.G., Moroz N.K. Phase transitions, and ionic mobility in thallium fluorozirconates. *J. Structur. Chem.* 1996;37:340–342.
29. Hurst H.J., Taylor J.C. The crystal structure of ammonium heptafluorozirconate and the disorder of the heptafluorozirconate ion. *Acta Crystallographica*. 1970;B26:417–421.
30. Udovenko A.A., Laptash N.M. Orientational disorder in crystal structures of  $(NH_4)_3ZrF_7$  and  $(NH_4)_3NbOF_6$ . *J. Struct. Chem.* 2008;49(3):482–488.
31. Dova M.T., Caracoche M.C., Rodriguez A.M., Martinez J.A., Rivas P.C., Lopez Garcia A.R., Vitorro H.R. Time-differential perturbed-angular-correlation study of phase transitions and molecular motions in  $K_3(Hf,Zr)F_7$ . *Physical Review B*. 1989;40(16):11258–11263. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11258.
32. Boyer P., de Damasceno O., Fabris J.D., Ferreira J.R.F., de Oliveira A.L., de Oliveira J. Etude par correlation angulaire  $\gamma$ - $\gamma$  perturbee des aspects statiques et dynamiques de la structure du heptafluorohafniate de sodium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1976;37(11):1019–1029.
33. Krylov A.S., Krylova S.N., Laptash N.M., Vtyurin A.N. Raman scattering study of temperature induced phase transitions in crystalline ammonium heptafluorozirconate,  $(NH_4)_3ZrF_7$ . *Vibrational Spectroscopy*. 2012;62:258–263.
34. Buslaev Y., Pachomov V.I., Tarasov V.P., Zege V.N.  $F^{19}$  spin-lattice relaxation and X-ray study of phase transition in solid  $K_3ZrF_7$  and  $(NH_4)_3ZrF_7$ . *Physica Status Solidi (B)*. 1971;44(1):K13–K15.
35. Misyl S.V., Mel'nikova S.V., Bovina A.F., Laptash N.M. Optical and X-ray diffraction studies of the symmetry of distorted phases of the  $(NH_4)_3ZrF_7$  crystal. *Physics of the Solid State*. 2008;50(10):1951–1956. DOI: 10.1134/S1063783408100272.
36. Bogdanov E.V., Molokeev M.S., Gorev M.V., Kartashev A.V., Laptash N.M., Flerov I.N. Phase transition in  $RbCdZrF_7$ ; Structure and thermal properties. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021;245:109748. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109748.
37. Lahajnar G., Pintar M., Slivnik J. Preliminary NMR data of ammonium heptafluorozirconate. *Croatica Chemica Acta*. 1966;38:63–64.
38. Tarasov V.P., Buslaev Yu.A. Molecular motion and configuration of  $ZrF_7^{3-}$ . *Journal of Structural Chemistry*. 1969;10(5):930–932. (In Russ.).
39. Tarasov V.P., Buslaev Yu.A. Hindered motion of heavy ions in ammonium fluorocomplexes of zirconium and hafnium. *Izvestiya AN SSSR. Inorganic Materials*. 1969;5(6):1150–1151. (In Russ.).
40. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Chernyshov B.N., Bukveckiy B.V., Didenko N.A., Bakeeva N.G., Ignatyeva L.N. Osobennosti vnutrennei podvizhnosti atomnykh gruppirovok i superionnaya provodimost' v geksaftorotsirkonatakh (gafnatakh) ammoniya po dannym YAMR  $^1H$ ,  $^{19}F$  = [Peculiarities of the internal mobility of atomic groups and superionic mobility in hexafluorozirconates (hafnates) based on  $^1H$ ,  $^{19}F$  NMR data]. *Zhurnal Neorganicheskoy Himii*. 1991;36(4):1004–1010. (In Russ.).
41. McKee M.L. Fluctuational molecules. *WIREs Computational Molecular Science*. 2011;1(6):943–951. DOI: 10.1002/wcms.47.

42. Udovenko A., Slobodyuk A., Emelina T., Laptash N. Fluxional seven-coordinated fluoro- and oxofluorotantalates. *Acta Crystallographica Section B*. 2019;75:1115–1125. DOI: 10.1107/S2052520619013465.
43. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C. Study of the ionic conductivity of some fluorides of monovalent and tetravalent elements. *Journal of Fluorine Chemistry*. 1980;16(7):592–593.
44. Reynhardt E.C., Pratt J.C., Watton A., Petch H.E. NMR study of molecular motions and disorder in  $K_3ZrF_7$  and  $K_2TaF_7$ . *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1981;14(31):4701–4715.
45. Kavun V.Y., Tkachenko I.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Sergienko V.I. Ionic mobility in heptafluorozirconates with a mixed cationic sublattice as probed by  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55(8):1179–1183. DOI: 10.1134/S0036023610080048.
46. Kavun V.Ya., Tkachenko I.A., Didenko N.A., Sergienko V.I. Ionic mobility in ammonium-rubidium heptafluorozirconate  $(NH_4)_{2.4}Rb_{0.6}ZrF_7$  by ( $^1H$ ,  $^{19}F$ ) NMR data. *Journal of Structural Chemistry*. 2008;49(6):1042–1047. DOI: 10.1007/s10947-008-0176-3.
47. Slobodyuk A.B., Kavun V.Y., Didenko N.A. Ionic mobility and  $^{19}FMAS$  NMR spectra of lithium octafluorozirconate  $Li_4ZrF_8$ . *Journal of Structural Chemistry*. 2013;54(Suppl. 1):168–173. DOI: 10.1134/S0022476613070172.
48. Bukvetskiy B.V., Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. Kristallicheskiye strukturyi fotocirkonатов ammoniya  $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$  ( $(NH_4)_2ZrF_6$  = [Crystal structures of  $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$  and  $(NH_4)_2ZrF_6$  ammonium fluorozirconates]. *Koordinatsionnaya Himiya*. 1991;17(1):35–43. (In Russ.).
49. Voit E.I., Voit A.V., Kavun V.Ya., Sergienko V.I. Quantum-chemical study of potassium and ammonium hexafluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 2004;45(4):610–616. DOI: 10.1007/s10947-005-0035-4.
50. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I., Davidovich R.L., Sorokin N.I. O mekhanizme voznikoveniya superionnoy provodimosti vo ftorokompleksah tsirkoniya s kationami ammoniya, talliya(I) i schelochnykh metallov = [About the mechanism of superionic conduction onset in zirconium and hafnium fluoro complexes with ammonium, thallium(I) and alkali metal cations]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*. 2000;73(6):966–970. (In Russ.).
51. Mallikarjunaiiah K., Ramesh K., Damle R.  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR relaxation time studies in  $(NH_4)_2ZrF_6$  superionic conductor. *Applied Magnetic Resonance*. 2009;35(3):449–458. DOI: 10.1007/s00723-009-0176-2.
52. Gordienko P.S., Vasilyev A.M., Epov D.G. Polimorfnyie prevrascheniya v geksaftorotsirkonate ammoniya = [Polymorphic transformations in ammonium hexafluorozirconate]. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 1982;56(3):542–545. (In Russ.).
53. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Didenko N.A., Polyantsev M.M. Synthesis, thermal properties, ion mobility, and conductivity in non-stoichiometric phases  $(NH_4)_{2-x}ZrF_{6-x}$  ( $0 < x \leq 0.25$ ). *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;296:122025. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122025.
54. Clearfield A. Structural concepts in inorganic proton conductors. *Solid State Ionics*. 1991;46(1):35–43. DOI: 10.1016/0167-2738(91)90126-V.
55. Voit E.I., Didenko N.A. Stroyeniye kristallogidratov pentaftoridocirkonievoy kisloty po dannym kolebatel'noy spektroskopii = [Structure of pentafluorozirconic acid hydrates according to vibrational spectroscopy data]. *Optics and Spectroscopy*. 2022;130(9):1355–1365. DOI: 10.21883/OS.2022.09.53295.3042-22. (In Russ.).
56. Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Synthesis, structure, ion mobility, phase transitions, and ion transport in rubidium ammonium hexafluorozirconates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2007; 52(5):713–726. DOI: 10.1134/S0036023607050117.
57. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B., Didenko N.A., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Ionic mobility and structure of fluorozirconates  $Rb_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$  ( $x > 1.5$ ) by NMR, X-ray structure analysis, and impedance spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2007;43(5):537–544. DOI: 10.1134/S1023193507050060.
58. Kavun V.Ya., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Ion mobility, phase transitions, and ion transport in potassium-ammonium hexafluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 2005;46(5):839–847. DOI: 10.1007/s10947-006-0208-9.
59. Kavun V.Ya., Didenko N.A., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Synthesis and complex study of potassium ammonium hexafluorozirconates: ion mobility, phase transitions, and ionic conductivity in  $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$  compounds as probed by NMR, DTA, and impedance

spectroscopy. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006;51(4):513–520.

DOI: 10.1134/S0036023606040012.

60. Gerasimenko A.V., Tkachenko I.A., Kavun V.Ya., Didenko N.A., Sergienko V.I. Synthesis and complex investigation of potassium ammonium hexafluorozirconates: I. Synthesis and X-ray diffraction study of  $K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$  ( $0 < x < 2$ ) crystals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006;51(1):9–22. DOI: 10.1134/S0036023606010037.

61. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Davidovich R.L., Gabuda S.P. NMR studies of internal mobility and phase transitions in ammonium-thallium hexafluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 2000;41(1):153–156. DOI: 10.1007/BF02684741.

62. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Gabuda S.P., Davidovich R.L.  $^{19}F$  and  $^1H$  NMR spectra, ionic mobility, and phase transitions in thallium(I)/ammonium hexafluorohafnates. *Journal of Structural Chemistry*. 2000;41(4):597–602. DOI: 10.1007/BF02683921.

63. Gabuda S.P., Davidovich R.L., Kozlova S.G., Moroz N.K. Phase transitions and ionic mobility in thallium fluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 1996;37(2):340–342. DOI: 10.1007/bf02591066.

64. Hagemuller P. *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*. New York: Academic Press; 1985.

65. Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Antokhina T.F. Crystal structure, phase transition, and ion dynamics in  $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ . *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1999;25(8):562–568.

66. Kavun V.Y., Sergienko V.I., Antokhina T.F., Uvarov N.F. Internal mobility, phase transitions, and ionic conductivity in  $Na(NH_4)_6Zr_4F_{23}$  and  $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ . *Journal of Structural Chemistry*. 2002;43(3):429–435. DOI: 10.1023/A:1020333031445.

67. Kavun V.Ya., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Podgorbunsky A.B., Kaidalova T.A. Internal mobility, phase transitions, and ionic conductivity in  $(NH_4)_6KZr_4F_{23}$  and  $(NH_4)_6KHf_4F_{23}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(5):610–618. DOI: 10.1134/S0036023615050095.

68. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Podgorbunskii A.B., Kaidalova T.A. Phase transitions, ion mobility, and conductivity in fluoro complexes  $(NH_4)_6RbZr_4F_{23}$  and  $(NH_4)_6RbHf_4F_{23}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;61(6):740–749. DOI: 10.1134/S0036023616060115.

69. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Podgorbunskii A.B., Kaidalova T.A. Thermal and transport properties, ion mobility, and phase transitions in compounds  $(NH_4)_6CsZr_4F_{23}$  and  $(NH_4)_6CsHf_4F_{23}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(1):78–88. DOI: 10.1134/S0036023618010102.

70. Antokhina T.F., Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Kaidalova T.A. Synthesis and characterization of new fluoro complexes of group IV elements:  $(NH_4)_6MA_4F_{23}$  and  $(NH_4)_6MA_3AF_{23}$  ( $M = Li, Na; A, A' = Zr, Hf$ ). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2004;49(9):1314–1320.

71. Kavun V.Ya., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Brovkina O.V. Synthesis, ion mobility, and phase transition in the  $(NH_4)_6LiHf_2Zr_2F_{23}$  compound. *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59(8):1825–1832. DOI: 10.1134/S0022476618080103.

72. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Podgorbunskii A.B. Ion mobility, phase transitions and conductivity in the fluorides  $(NH_4)_6LiZr_3HfF_{23}$  and  $(NH_4)_6LiZrHf_3F_{23}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;270:524–530. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.12.024.

73. Gabuda S.P., Lundin A.G. Vnutrenniaya podvizhnost' v tverdom tele = [Internal mobility in the solid state]. Novosibirsk: Nauka; 1986. 176 p. (In Russ.).

74. Hoppe V.R., Mehlhorn D. Die Kristallstruktur von  $K_2ZrF_6$ . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1976;425(3):200–208.

75. Tkachenko I.A. Osobennosti stroeniya i dinamiki ionnykh dvizheniy v kompleksnykh ftoridah tsirkoniya, gafniya i niobiya(V) s geteroatomnoy kationnoy podreshetkoy = [Peculiarities of the structure and ion motion dynamics in complex zirconium, hafnium and niobium(V) fluorides with heteroatomic cationic sublattice]: diss. ... cand. chem. sci. Vladivostok: ICH DVO RAN; 2005. 183 s. (In Russ.).

76. Tarasov V.P. Dinamicheskiye sostoyaniya kompleksnykh geksa- and heptaftoranionov v kristallah = [Dynamic states of complex hexa- and heptafluorideanions in crystals]: diss. ... cand. phys.-matem. sciences. Moskva: IONH AN SSSR; 1969. 115 s. (In Russ.).

77. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Ion mobility and electrophysical properties of potassium hexafluorozirconate  $K_2ZrF_6$ . *Journal of Structural Chemistry*. 2003;44(5):796–802. DOI: 10.1023/B:JORY.0000029817.42405.48.

78. Chebotin V.N., Perfiljev M.F. Elektrohimiya tverdykh elektrolitov = [Electrochemistry of solid electrolytes]. M.: Himiya; 1976. (In Russ.).

79. Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V., Merkulov E.B., Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Synthesis, structure, internal mobility, and ionic conductivity in  $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$  and  $\text{KSnZrF}_7$ , *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2004;49(8):1217–1224.
80. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis, crystal structure, NMR data and thermogravimetric properties of novel zirconium fluoride  $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011;132(12):1159–1164. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.07.007.
81. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C., Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H. NMR study of ionic motions in both  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  and  $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  oxyfluorides. *Materials Research Bulletin*. 1982;17(9):1103–1109. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90057-5.
82. Mansouri I., Avignant D. Crystal structure of a new oxyfluoride:  $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1984;51(1):91–99. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90319-0.
83. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. Crystal structure and fast ionic conduction of  $\text{TlZrF}_5$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;38(1):121–127.
84. Gao Y., Guery J., Le Bail A., Jacoboni C. Synthesis, X-ray single crystal structure determination, and dehydration study of  $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by X-ray powder thermodiffraction. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;98(1):11–24. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90065-4.
85. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignant D. Crystal Structure of  $\text{KZrF}_5$ . *Eur. J. Solid State Inorganic Chemistry*. 2010;34:283–293. DOI: 10.1002/chin.199738010.
86. Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H., Mansouri I., Avignant D. NMR study of both  $^{19}\text{F}$  and  $^{205}\text{Tl}$  motions in  $\text{TlZrF}_5$ . *Solid State Communications*. 1983;47(12):969–972. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90980-8.
87. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L. Unexpected chemical bonding in quantum confined layers in  $\text{TlZrF}_5$ . *Chemical Physics Letters*. 1996;254:89–93. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00281-3.
88. Voit E.I., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. A study of the composition, ionic and molecular mobility, and thermal properties of ammonium pentafluoridozirconate hydrates. *Optics and Spectroscopy*. 2018;125:888–897. DOI: 10.1134/S0030400X19020243.