

Строение промежуточных продуктов термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до ZrO_2 по данным колебательной спектроскопии

© Е.И. Войт, Н.А. Диденко, К.А. Гайворонская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022 Владивосток, Россия

e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 14.11.2017 г.

Методами термического и рентгенофазового анализа, ИК и КР-спектроскопии исследовано термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ с образованием ZrO_2 в интервале температур 20–750°С. Установлено, что термолит протекает в шесть стадий. Получены, систематизированы и обобщены данные колебательной спектроскопии промежуточных продуктов разложения.

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45654.263-17

Введение

К числу соединений с высокой смешанной анионно-катионной проводимостью относится гексафторидоцирконат аммония [1]. Установлено, что при его нагревании в результате фазового перехода образуется модификация, в которой диффузионное движение ионов фтора и аммония начинается при более низких температурах, чем в исходной фазе. При этом в ходе исследований, связанных с характером внутренних движений, фазовых переходов и ионной проводимостью, не затрагивается вопрос термической стабильности соединения.

Термическому разложению гексафторидоцирконата аммония посвящен ряд работ [2–6]. Однако имеющиеся в литературе данные нуждаются в дополнении и уточнении в плане последовательности превращений. Было установлено, что $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ при нагревании при температуре 138–145°С имеет фазовый переход (ФП) [2,3], при котором образуется высокотемпературная модификация β - $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Теплота перехода $\alpha \rightarrow \beta$ составляет 1.7 + 0.3 kcal/mol [2]. Данные о структуре (строении) высокотемпературной фазы $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до настоящего времени отсутствуют.

В большинстве случаев процесс разложения гексафторидоцирконата аммония на первой стадии представляется схемой



Только в [3] предложена другая схема: разложение гексафторидоцирконата аммония до пентафторидоцирконата происходит в две стадии с максимумами эндоэффектов при 242 и 305°С. Обнаружено, что при охлаждении вещества после первой стадии разложения (247°С) и последующем нагреве эндоэффект при 140°С несколько смещается в область низких температур и имеет более размытый вид. В полученном продукте содержалось до 35% пентафторидоцирконата аммония. После второй стадии разложения при температуре 305°С вещество полностью переходит в NH_4ZrF_5 .

Для соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и промежуточных продуктов его термического разложения (предположительно таких, как NH_4ZrF_5 , $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$) приведены данные ИК и КР-спектроскопии [7].

Согласно данным [8], разложением $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ при изотермической выдержке получены продукты NH_4ZrF_5 , $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$, $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{F}_{13}$ и ZrF_4 , приведены рентгенометрические данные их порошков. Авторы отмечают, что при термолитизе $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ при 200°С в зависимости от скорости охлаждения продукта образуются фазы состава $\text{ZrF}_4 \cdot x\text{NH}_4\text{F}$ ($2 \geq x \geq 1.7$), причем фазы нестехиометрического состава с $2 > x \geq 1.7$ структурного типа $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

Таким образом, анализ литературных данных не дает четкого понимания последовательности превращений при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Небольшой массив имеющихся экспериментальных спектроскопических данных не отображает полную картину изменения строения фторидоцирконатов при разложении $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до ZrO_2 через промежуточные продукты. В представленной работе с целью систематизации и обобщения спектроскопических данных получены колебательные спектры фторидоцирконатов, образующихся в процессе термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до ZrO_2 , проведено отнесение полос в спектрах.

Экспериментальная часть

Синтез $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ осуществлен из раствора ZrO_2 в 40%-ной фтористоводородной кислоте с добавлением NH_4F (отношение компонентов 1:2) и упариванием реакционной смеси до начала кристаллизации. Хорошо образованные крупные кристаллы были промыты ацетоном и высушены на воздухе. Рентгенограмма синтезированного соединения (рис. 1, а) соответствует $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ [9], кристаллизующемуся в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 13.398(8)$, $b = 7.739(3)$, $c = 11.680(4)$ Å; пр. гр. $Pca2_1$; $Z = 8$.

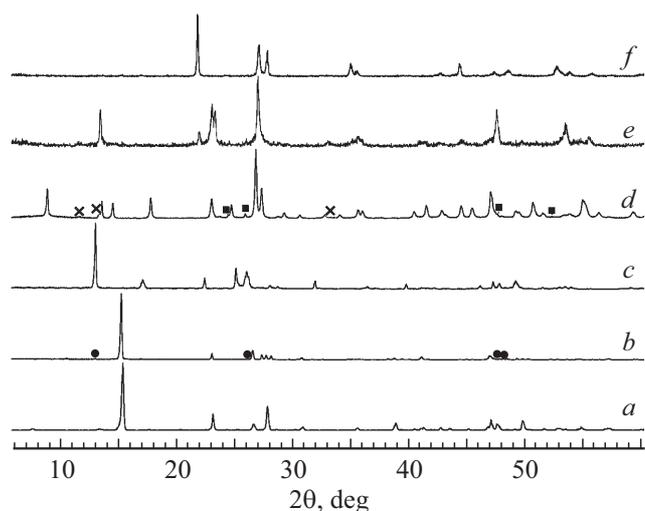


Рис. 1. Рентгенограммы соединения (a) $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и продуктов его нагревания до температур: (b) 240, (c) 300, (d) 360, (e) 390, (f) 500°C. ● — $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$, ■ — $\alpha\text{-ZrF}_4$, x — неизвестная фаза.

Термическое исследование $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ проведено на дериватографе Q-1000 MOM при скорости нагревания 5 grad/min. Навеска составляла 120 mg. В качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 .

Данные порошковой дифракции записаны на дифрактометре „STOE STADI P“, оснащенном гониометром „на прохождение“ ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ge(111) — монохроматор Йоханссона) и позиционно-чувствительным детектором. Индексирование рентгенограмм и уточнение параметров элементарных ячеек проведено с применением комплекса программ, входящего в состав WinXPow (2008) [Stoe & Cie (2008). WINXPow. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany]. Для уточнения параметров элементарных ячеек по методу Ритвельда и определения пространственных групп дополнительно использовали программное обеспечение Jana2006.

Регистрация КР-спектров исследуемых соединений проведена на спектрометре RFS100/S (лазер Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$) с разрешением 4 cm^{-1} . ИК спектры получены при комнатной температуре с использованием прибора Vertex 70 с образцов, подготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле на стекле KRS-5, в области $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$. Температурная съемка спектров проведена с использованием криостата Spescas.

Результаты и их обсуждение

На приведенной в работе [10] термограмме, полученной при изучении термической диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в инертной атмосфере (в токе гелия, скорость нагрева 10 grad/min), отмечаются эндозффекты при 150°C (ф. п.), ~ 260°C (нечетко выраженный в виде плеча на ДТА), 330 и 410°C. Исходя из данных ТГ конечным продуктом разложения в указанных условиях является ZrF_4 ,

который образуется при термоллизе промежуточной фазы NH_4ZrF_5 .

В настоящей работе проведено подробное дериватографическое исследование термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в атмосфере воздуха (с относительной влажностью 20–30%) в интервале температур 20–750°C. В указанных условиях картина меняется, термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ протекает в шесть стадий и характеризуется по данным ДТА рядом последовательных эндотермических эфффектов (рис. 2). Фазовый состав продуктов термического разложения соединения после каждого термоэфффекта был подтвержден методом рентгенофазового анализа (РФА) (рис. 1), а строение охарактеризовано методами колебательной спектроскопии (рис. 3). Необходимо отметить, что близкий ход кривых ДТА и ТГ, приведенных в работе [10] и на рис. 2, в области температур 120–310 (350)°C указывает на одинаковый характер термического поведения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

Установлено, что в интервале температур 140–240°C (первая стадия) на обратимый ФП с экстремумом эндозффекта при 140°C накладывается начало разложения соединения, скорость которого увеличивается с ростом температуры.

На кривой ДТА образцов, полученных нагревом гексафторидоцирконата аммония до 240–250°C (убыль массы составляет 3.8–4.0%) при повторном их нагревании, отмечается новый эндотермический эфффект обратимого ФП (без убыли массы) при 125°C, что указывает на образование в данных условиях новой, отличной от $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ фазы.

По данным РФА вид рентгенограммы образцов с ростом температуры нагрева до 240°C меняется посте-

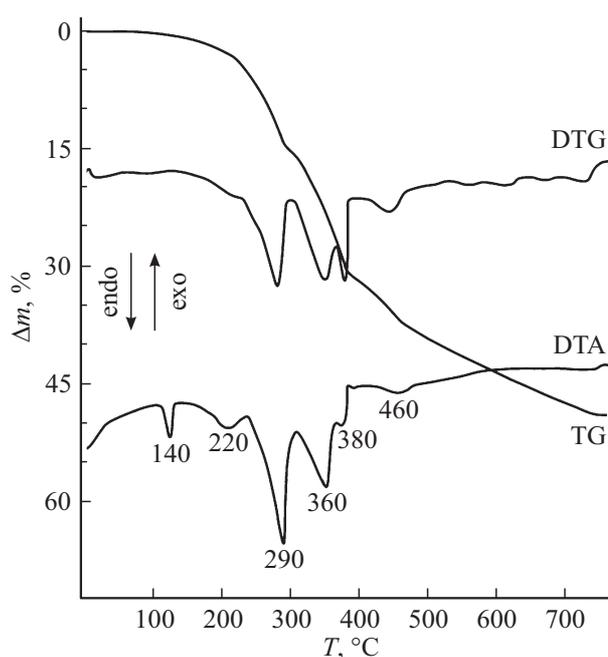


Рис. 2. Кривые нагревания $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$.

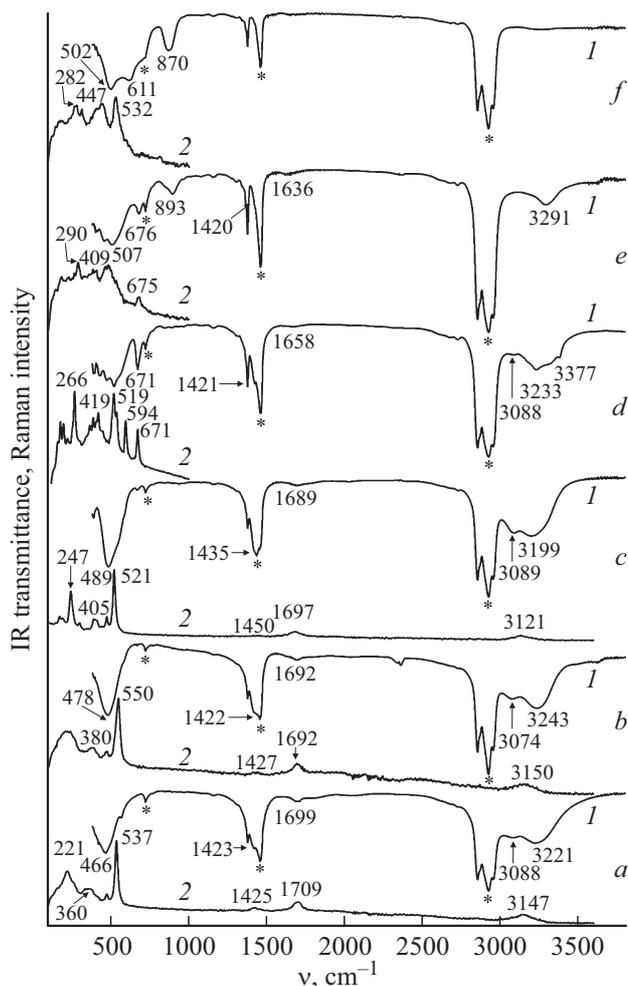
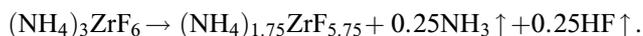


Рис. 3. ИК (1), КР (2) спектры соединения (а) $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и продуктов его нагревания до температур: (б) 240, (с) 300, (д) 360, (е) 390, (ф) 500°C. * — полосы вазелинового масла.

пенно, при этом рентгенограммы термообработанных продуктов и исходного соединения имеют много общих линий.

Совокупность данных термического и РФА анализов позволяет утверждать, что начало термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ инициировано ФП, в результате которого образуется термически лабильная фаза (диффузия ионов аммония и фтора согласно [1]). Постепенное отщепление NH_4F приводит к промежуточным нестехиометрическим фазам $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$, в которых величина x стремится к постоянному значению, равному 0.25, что можно описать реакцией



Убыль массы при 240°C составляет 4.0% ($\Delta m_{\text{calc}} = 3.84\%$).

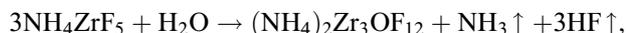
Рентгенограмма продукта (рис. 1, б), полученного нагреванием $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до температуры 240°C, соответствует нестехиометрической фазе $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($x = 0.25$) или в предельном случае соединению

$(\text{NH}_4)_7\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ и индицируется с параметрами моноклинной элементарной ячейки $a = 6.696(1)$, $b = 11.635(1)$, $c = 3.858(2)$ Å; $\beta = 92.028(5)^\circ$.

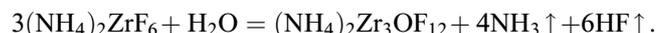
Как видно (рис. 1, а, б), рентгенограммы исходного соединения и продукта его нагревания до 240°C имеют достаточно много общих линий, что позволяет предположить сохранение цепочечного характера комплексного аниона в продукте нагрева. В пользу этого заключения, вероятно, также могут свидетельствовать близкие по величине параметры элементарной ячейки: c в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, вдоль которого распространяются Zr-цепи, и b в структуре $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($x = 0.25$).

По данным РФА образец, полученный нагреванием $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до 240°C, содержит примесную фазу состава NH_4ZrF_5 , которая является основной монофазой при дальнейшем нагревании до 310°C (рис. 1, с). Суммарная убыль массы после двух стадий разложения составляет 15.4% ($\Delta m_{\text{calc}} = 15.35\%$). Рентгенограмма продукта, полученного нагреванием соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до температуры 300°C, соответствует фазе $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ [11].

При нагревании выше 310°C (третья стадия) процесс разложения пентафторидоцирконата аммония перекрывается с процессом пирогидролиза (влажной воздуха) образующейся фазы (рис. 2). Основываясь на величине убыли массы, а также на данных РФА и ИК спектроскопии образующегося продукта (см. ниже), разложение описывается предположительно реакцией



либо общим уравнением



Суммарная убыль массы при 360°C составляет 24% ($\Delta m_{\text{calc}} = 23.51\%$).

Аммонийное соединение (в котором отношение F/Zr меньше, чем пять, в частности равно 4.6) состава $\text{ZrF}_4 \cdot 0.6\text{NH}_4\text{F}$ обнаружено диэлектрическим методом при термоллизе $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, но попытка выделения соли в чистом виде не увенчалась успехом [8]. Из соединений с отношением F/Zr = 4.66 ($\text{M}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14}$) в работе [12] упомянуто цезиевое состава $\text{Cs}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Напротив, оксофторидоцирконаты с общей формулой $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, синтезированы с Rb^+ , Tl^+ , NH_4^+ , K^+ и исследованы кристаллические структуры соединений с таллием и калием [13,14]. Соединения $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ по брутто-составу можно рассматривать как производные от $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14}$, в которых два атома F замещены на один O. Рентгенограмма продукта (рис. 1, д), полученного нагреванием соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до температуры 360°C, соответствует фазе $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, которая кристаллизуется с параметрами тригональной элементарной ячейки $a = 7.717(1)$, $c = 29.907(3)$ Å; пр. гр. $R\bar{3}m$; $Z = 6$, и является изотипной с соединениями составов $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ и $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ [13,14]. По данным РФА на рентгенограмме образца (360°C) заметны слабые рефлексы примесной фазы ZrF_4 (монокл.), которая

образуется из-за низкой влажности воздуха в условиях эксперимента в результате термоллиза NH_4ZrF_5 , а также малоинтенсивные рефлексы неидентифицированной нами фазы (они отмечены х на рис. 1, e).

При дальнейшем повышении температуры выше 370°C отмечается эндоэффект при 380°C (четвертая стадия), связанный с удалением одной молекулы фторида аммония из фазы $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ($\text{NH}_4/\text{Zr} = 0.66$; $\text{O}/\text{Zr} = 0.33$) и возрастанием степени пирогидролитического продукта в результате реакции



Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ можно описать общим уравнением



Суммарная убыль массы при 390°C составляет 31.6% ($\Delta m_{\text{calc}} = 31.67\%$). Образование фазы $(\text{NH}_4)\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ можно также рассматривать как результат замещения четырех атомов F в $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{F}_{13}$ на два атома O.

Из-за несовершенства структуры образца, нагретого до 390°C , нам не удалось определить параметры элементарной ячейки (рис. 1, d). Хотя кристаллическая структура соединения $(\text{NH}_4)\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ неизвестна, но исходя из данных о структуре прекурсора и логических рассуждений, основанных на спектроскопических данных, можно сделать некоторые заключения о строении полученной фазы (см. ниже).

При нагревании выше 390°C (пятая стадия) полностью удаляются катионы NH_4^+ , а одновременное протекание процесса пирогидролитического приводит при 500°C к выравниванию в оксофториде отношений F/Zr и O/Zr. Рентгенограмма продукта, полученного нагреванием соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до 500°C (рис. 1, f), соответствует фазе $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ [15], характеризующейся параметрами элементарной ячейки $a = 6.443$ (1), $b = 26.851$ (1), $c = 4.071$ (1) Å; пр. гр. *Pbam*; $Z = 2$.

При пирогидролитическом $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ (шестая стадия) образуется конечный продукт ZrO_2 (монокл.). Общая убыль массы при 750°C составляет 48.8% ($\Delta m_{\text{calc}} = 48.96\%$).

Методы колебательной спектроскопии позволяют получить дополнительную информацию о строении исследуемых продуктов разложения. На рис. 3 представлены колебательные спектры (до 4000 cm^{-1}) исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и продуктов его нагревания до температур 240, 300, 360, 390 и 500°C . Известно, что в спектрах ниже 600 cm^{-1} лежат полосы колебаний фторидоцирконатного аниона [16,17].

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Согласно структурным данным, в кристаллической решетке $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ каждый ион Zr окружен восемью атомами F. Координационные полиэдры (КП) Zr объединены общей треугольной гранью в димеры, которые связываясь вершинными атомами F, образуют бесконечные цепи $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}]_\infty^{4-}$, так что при отношении F/Zr = 6 в структуре на каждый атом Zr приходится по четыре мостиковых и по четыре концевых

связей Zr–F. Катионы NH_4^+ сшиваются водородными связями N–H...F (BC) фторидоцирконатные цепи в трехмерную постройку [9]. Низкая сайт-симметрия фторидоцирконатного аниона в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и лабильность при комнатной температуре катионов NH_4^+ , находящихся в двух позициях в структуре, не позволяют получить хорошо разрешенные экспериментальные спектры, поэтому нет полного соответствия спектра и факторгруппового анализа [7]. В связи с этим в настоящей работе проведен анализ спектров исходя из локального окружения ионов Zr^{4+} .

В КР-спектре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ в области колебаний фторидоцирконатного аниона наблюдаются широкие полосы с максимумами 537 , 472 , 360 – 330 и 221 cm^{-1} (рис. 3, a). Учитывая стехиометрию F/Zr = 6, наиболее интенсивная полоса при 537 cm^{-1} соответствует полностью симметричному колебанию $\nu_s\text{Zr–F}_{\text{end}}$ (симметрии A_1) в димере с локальной симметрией C_{2v} . Слабая по интенсивности полоса при 472 cm^{-1} относится к близким по частотам и перекрывающимся асимметричным комбинациям валентных колебаний $\nu_{as}\text{Zr–F}_{\text{end}}$, симметричные комбинации этих колебаний наиболее интенсивны в ИК спектре [17]. Наибольший вклад в полосу при 360 – 330 cm^{-1} вносит валентное колебание $\nu_s\text{Zr–F}_{\text{bridge}}$ (A_1), включающее движение мостиковых атомов F вдоль направления мостиковых связей. В область ниже 330 cm^{-1} попадают всевозможные деформационные колебания δZrF_n (где $n = \text{KЧ Zr}$) с участием мостиковых и концевых связей в КП ZrF_8 [17]. Наличие двух типов мостиковых связей в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ приводит к дополнительному уширению деформационной полосы. Наиболее интенсивную полосу с максимумом при 221 cm^{-1} можно отнести к ножничному колебанию с участием концевых связей $\delta_{sc}\text{ZrF}_n$ (A_1).

$(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($x = 0.25$). КР-спектр продукта нагревания до 240°C меняется в области колебаний анионной подрешетки (рис. 3, b). Сдвиг полосы $\nu_s\text{Zr–F}$ до 550 cm^{-1} и рост ее полуширины свидетельствуют о наборе координационных чисел (КЧ) Zr в структуре образованной фазы; вероятно, наряду с КП ZrF_8 появляются КП с КЧ 7, поскольку сдвиг $\nu_s\text{Zr–F}$ в высокочастотную область связан с сокращением расстояния Zr–F [18]. Также немаловажным фактором, увеличивающим полуширину полос $\nu_s\text{Zr–F}$ и $\delta_{sc}\text{ZrF}_{\text{end}}$, являются динамические процессы в анионной подрешетке. Этим же обусловлено отсутствие четко выраженного максимума $\delta_{sc}\text{ZrF}_n$ на деформационной полосе. В то же время уменьшение полуширины полосы $\nu_s\text{Zr–F}_{\text{bridge}}$ и смещение ее до 380 cm^{-1} свидетельствует о большем вкладе односортовых мостиковых связей в анионе и об их общем упрочнении. Наиболее вероятно, что в результате ФП в структуре исходного соединения сначала мостиковые связи треугольной грань-вершины перестраиваются в реберные согласно механизму, описанному в [19]. Одновременно при перемещении от NH_4^+ протона к аниону и термической диссоциации с отщеплением

Колебательные частоты (cm^{-1}) аммонийных групп в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и продуктах его нагревания

$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$		Продукты нагревания до T ($^\circ\text{C}$)								Отнесение NH_4^+ (Td)	
		240		300		360		390			
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	симметрия	
3221		3243		3199		3377		3291		ν_3	T2 (ИК, КР)
3088		3074		3089		3232				$\nu_2 + \nu_4$	
	3147		3150		3121		3170		3096	ν_1	A1 (КР)
									3035		
2063		2041		2006		2035		2030		$\nu_2 + \nu_6$	
1778		1776		1728						$\nu_4 + \nu_6$	
1699		1692		1689		1658		1636			
	1709		1710		1680		1700		1691	ν_2	E (КР)
	1692		1692		1697						
1423	1425	1422	1427	1435	1450	1421		1420		ν_4	T2 (ИК, КР)

$\text{NH}_3 + \text{HF}$ происходит изменение стехиометрии с последующим преобразованием отдельных реберных связей в вершинные. Учитывая близкий вид рентгенограмм и небольшие изменения в КР-спектрах, можно предположить сохранение цепочечного характера комплексного аниона в решетке продукта нагревания, но, вероятно, характер связывания КП Zr меняется. Вышеперечисленные факты согласуются с образованием нестехиометрической фазы $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($x = 0.25$). Упорядочение ее структуры либо уменьшение лабильности в анионной подрешетке реализуется при замене части NH_4^+ на катионы другой природы в соединениях состава $\text{M}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$) [20,21]. В структуре $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ КП Zr объединяются в бесконечные цепи, где можно выделить тетраядерные фрагменты $-\text{[ZrF}_7-\text{ZrF}_8-\text{ZrF}_8-\text{ZrF}_7]-$. Внутри тетрамеров КП Zr связаны друг с другом только по общим ребрам, а между собой тетрамеры объединены мостиковыми вершинными атомами F. Структурно-неупорядоченные нестехиометрические фазы $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ могут рассматриваться как потенциальные кандидаты в материалы с более высокой ионной проводимостью, чем в соединениях $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, $\text{M}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$) [1].

NH_4ZrF_5 . В структуре $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ анион представлен полимерными слоями $(\text{ZrF}_5)_n^{n-1}$, в которых каждый КП Zr восьмикоординирован и делит общее ребро с соседним КП и четыре вершины с четырьмя другими полиэдрами [11]. Уменьшение отношения F/Zr до 5 приводит к сокращению количества концевых связей во фторидоцирконатном анионе.

В КР-спектре NH_4ZrF_5 полоса $\nu_s\text{Zr}-\text{F}_{\text{end}}$ имеет максимум при 521 cm^{-1} , а $\nu_s\text{Zr}-\text{F}_{\text{bridge}}$ закономерно сдвигается в сторону высоких частот до 405 cm^{-1} по сравнению со спектрами предшествующих фаз (рис. 3, c). Длины мостиковых связей в структуре NH_4ZrF_5 ле-

жат в интервале $2.062\text{--}2.196\text{ \AA}$, а в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ — существенно длиннее $2.119\text{--}2.349\text{ \AA}$. Упорядочивание аниона приводит к сужению полосы деформационных колебаний и образованию четко выраженного максимума $\delta_{sc}\text{ZrF}_n$ при 247 cm^{-1} . Все указанные изменения в спектрах находятся в соответствии со структурными данными [11].

Валентным асимметричным колебаниям $\nu_{as}\text{Zr}-\text{F}_{\text{end}}$ фторидоцирконатных анионов в ИК спектрах $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($x = 0.25$) и NH_4ZrF_5 соответствует одна широкая полоса поглощения. Ее сдвиг $466 \rightarrow 478 \rightarrow 489\text{ cm}^{-1}$ по мере уменьшения отношения F/Zr от 6 до 5 (рис. 3, a–c) говорит об общем понижении заряда аниона и соответственно изменении дипольного момента структурной единицы.

В спектрах $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и продуктов его нагревания до $240, 300^\circ\text{C}$ в высокочастотной области $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ лежат колебания внешнесферных катионов NH_4^+ (рис. 3). Полосы валентных колебаний катионов NH_4^+ (симметрии Td) находятся в области $3000\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_3, \nu_1, \nu_2 + \nu_4$), деформационных — 1700 и 1400 cm^{-1} ($\nu_2, \nu_4 + \nu_6, \nu_4$). В структуре аммонийных соединений симметрия катионов NH_4^+ снижена вследствие взаимодействия с анионом, кроме того, уже при комнатной температуре наблюдаются реориентации и изотропное вращение аммонийных групп [1]. В связи с этим полосы валентных колебаний ν_3, ν_1 не расщеплены на отдельные компоненты даже в спектре $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (в структуре катионы NH_4^+ занимают две позиции). Вследствие динамических движений катионов и переключения ВС составные колебания, зависящие от сил ВС, $\nu_4 + \nu_6$ (1700 cm^{-1}) и $\nu_2 + \nu_6$ (2000 cm^{-1}), мало интенсивны [7]. Подробные отнесения колебаний NH_4^+ в спектрах изучаемых соединений (таблица) находятся в соответствии с результатами исследований [7,22] и известными структурными данными

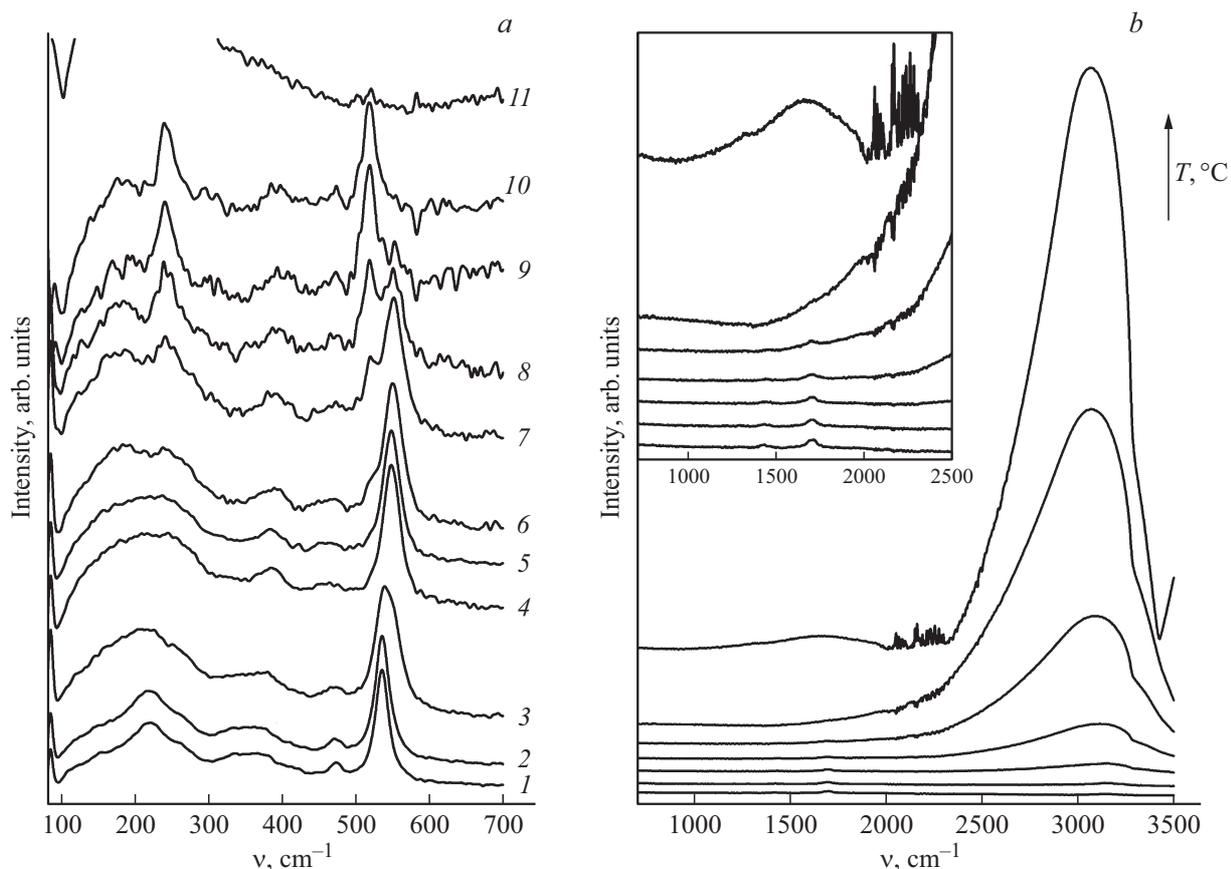


Рис. 4. КР-спектры в процессе нагрева $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ (а) в области колебаний анионов, (б) в области валентных и деформационных колебаний катионов: (1) 50, (2) 120, (3) 140, (4) 200, (5) 240, (6) 260, (7) 270, (8) 280, (9) 290, (10) 300, (11) 330°C.

для $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, NH_4ZrF_5 . Исходя из положений полос в экспериментальных спектрах катионы аммония сшивают ФЦ цепи/слои в каркас средними по силе ВС N–H...F с длиной связи 2.6–2.9 Å. При переходе от гекса- к пентафторидацирконату ВС незначительно упрочняются.

С целью описания динамики изменения строения катионной и анионной подрешеток в процессе нагрева $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ от 50 до 350°C была дополнительно проведена температурная съемка КР-спектров (рис. 4).

При нагревании $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ до 140°C уже заметны постепенные изменения в спектрах, связанные с ФП и началом образования фазы нестехиометрического состава. Увеличение степени нестехиометрии по мере нагревания отражается в спектрах уширением и постепенным высокочастотным смещением полосы $\nu_s\text{Zr}-\text{F}_{\text{end}}$ и одновременным сужением и высокочастотным смещением $\nu_s\text{Zr}-\text{F}_{\text{bridge}}$. Отмеченные изменения происходят до температуры 240°C. В диапазоне 240–290°C КР-спектр соответствует смеси продуктов, а при 300°C — однофазному NH_4ZrF_5 .

Необходимо отметить, что при переходе от $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ к фазам нестехиометрического состава происходит постепенное изменение спектров, а при

последующем переходе к NH_4ZrF_5 — скачкообразное, что связано со значительными структурными изменениями в решетке.

Температурная съемка также позволяет проследить за поведением катионов NH_4^+ по мере нагрева исходного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Резкое возрастание интенсивности и полуширины полосы валентных колебаний катионов NH_4^+ по мере нагрева вызвано возрастающей лабильностью катионов, включающей первоначально реориентационные, а затем и диффузионные движения аммонийных групп в катионной подрешетке [1]. При нагревании до 240°C возрастают интенсивность и полуширина валентной полосы в ИК спектре (рис. 4, б), а выше, с началом образования фазы NH_4ZrF_5 , происходят изменения в низкочастотной области: растет интенсивность и полуширина полосы, захватывающая область деформаций и либраций (рис. 4, б, вставка) что, вероятно, связано с интенсивными процессами разложения и выходом летучих компонентов NH_3 и HF .

$(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$. Согласно данным РФА, полученная при 360°C фаза изотипна соединениям составов $\text{Ti}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ и $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$. Их структура состоит из многогранников $[\text{ZrOF}_7]$ (КЧ Zr 8) и многогранников Ti^+ (K^+). Атомы O лежат в общей вершине трех реберносвязан-

ных элементов $[\text{ZrOF}_7]$ (в $\text{Ti}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ расстояние $\text{Zr}-\text{O}$ равно 2.063(5), а в $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ — 2.044(2) Å). Связанные вершинами и ребрами эти многогранники строят блоки $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$, которые разделяют общие вершины с образованием гексадерных фрагментов $[\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]$. Связанные ребрами гексамерные группы образуют бесконечные двоянные слои $[\text{ZrOF}_{12}]_\infty$ [13,14].

В КР-спектре $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ присутствует большой набор полос 671, 594, 537, 519, 419, 266 cm^{-1} (рис. 3, *d*). Спектр исследуемой фазы ниже 550 cm^{-1} близок к спектру NH_4ZrF_5 , что говорит о присутствии КП Zr 8 в обеих структурах. Усложненный набор полос в области колебаний мостиковых связей подтверждает наличие различных типов мостиковых связей $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zr}$ (вершина), $\text{Zr}<\text{F}>\text{Zr}$ (ребро), $\text{Zr}<(\text{F}, \text{O})>\text{Zr}$ (ребро). Сдвиг деформационной полосы до 266 cm^{-1} указывает на возрастание энергии ножничных колебаний $\delta_{sc}\text{ZrF}_n$ в этом случае с участием как концевых, так и мостиковых атомов F. Основное отличие спектра изучаемой фазы от предшествующих заключается в присутствии двух полос с максимумами 671 cm^{-1} (интенсивна в ИК, КР) и 594 cm^{-1} (слабо интенсивна в ИК и интенсивна в КР). Первую из этих полос можно отнести к валентному колебанию фрагмента $[\text{Zr}_3\text{O}]$, регулярно повторяющемуся в структуре [23]. Вторая мода при 594 cm^{-1} , вероятно, связана с колебаниями $\text{Zr}-\text{F}_{\text{end}}$ (расстояние $\text{Zr}-\text{F}$ 1.968 Å) в димере $[\text{Zr}_2\text{F}_{12}\text{O}_2]$, сшивающем одинарные слои в двойной [13].

Контур полосы валентного колебания $\nu_{as}\text{Zr}-\text{F}(\text{O})$ в ИК спектре $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ усложнен по сравнению с аналогичной полосой в спектре NH_4ZrF_5 и имеет ряд максимумов при 519, 475, 426 и 393 cm^{-1} (рис. 3, *d*), что связано с кардинальным изменением симметрии кристаллической решетки и локального окружения иона Zr^{4+} при сохранении КЧ Zr .

$\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$. Нагревание до 390°C приводит к уменьшению отношения F/Zr при одновременном увеличении вклада O в структуру и образованию соединения $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$. Изменение стехиометрии при переходе от $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ к $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ должно приводить к возрастанию числа мостиковых связей и уменьшению концевых. Также в результате ступенчатого замещения двух мостиковых атомов F на один O должно произойти изменение характера части мостиковых связей в структуре предшественника. Анализируя строение $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, можно предположить, что изменение стехиометрии вследствие отщепления NH_4F и перехода к $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ должно приводить к преобразованию концевых связей $\text{Zr}-\text{F}$ в вершинные мостиковые $\text{Zr}-\text{F}-\text{Zr}$ и в итоге к сшиванию двойных слоев в анионной подрешетке. Связь же $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ может реализоваться при замещении в двойных слоях реберных мостиковых связей $\text{Zr}<\text{F}>\text{Zr}$ на вершинную $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$.

Образование в структуре $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ связи $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ подтверждается появлением новой полосы при 893 cm^{-1} в ИК и КР-спектрах $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ (рис. 3, *e*). Также видно, что в ИК спектре относимая к колебаниям

группировки $[\text{Zr}_3\text{O}]$ полоса (676 cm^{-1}) теряет интенсивность, и вид спектра в области колебаний фторидоцирконатного аниона упрощается. Но положение трех максимумов при 507, 455 и 390 (сл) cm^{-1} близко к спектру $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, что предполагает сохранение КЧ Zr . Исчезновение отнесенной к колебаниям концевых связей полосы при 594 cm^{-1} в КР-спектре (есть в спектре предшественника) при одновременном увеличении интенсивности полосы при 485 cm^{-1} позволяет отнести ее к поперечным колебаниям мостиковых связей $\nu_s\text{Zr}-\text{F}_{\text{bridge}}$. Сдвиг моды валентного колебания и высокочастотное смещение деформационной моды $\delta_{sc}\text{ZrF}_n$ до 290 cm^{-1} указывают на увеличение степени полимеризации аниона с переходом в каркасную структуру. Полученные спектроскопические данные не противоречат высказанным предположениям относительно строения комплексного аниона в структуре $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$.

При низких стехиометрических соотношениях F/Zr от 4 до 5 аммонийные комплексные фториды циркония неустойчивы [8,12]. С уменьшением отношений $\text{F}/\text{Zr}< 5$, $\text{NH}_4/\text{Zr}< 1$ в продуктах нагревания одновременное включение в комплексный анион атомов O стабилизирует в целом структуру оксофторидоцирконатов аммония [13], что подтверждает проведенное исследование.

Интенсивность полос колебаний групп NH_4^+ в спектрах уменьшается при переходе от $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ к $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$, и КР-спектр в области выше 1000 cm^{-1} становится малоинформативен (рис. 3, *d-e*). В ИК спектре $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ полоса валентных колебаний NH_4^+ в области 3400–3000 cm^{-1} расщеплена на несколько компонент (см. таблицу), что говорит о снижении сайт-симметрии катионов NH_4^+ и присутствии в структуре большего разброса длин ВС. Неэквивалентность позиций катионов в структуре подтверждается структурными данными для $\text{Ti}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ [13]. Предположительно, оксофторид $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ может являться хорошим ионным проводником, так же как аналогичные соединения Ti^+ , Rb^+ [24].

Полоса валентных колебаний катионов NH_4^+ в спектре $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ не расщеплена и имеет один максимум. Она близка по положению аналогичной полосы в спектрах гекса- и пентафторидоцирконатов, что указывает на близкие силы ВС $\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$ в структурах этих соединений.

$\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$. С увеличением степени пиролизного вклада кислорода в валовый состав соединения возрастает и при 500°C образуется продукт $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$. Согласно [15], соединение имеет каркасную структуру (нет концевых связей $\text{Zr}-\text{O}, \text{F}$) и кристаллизуется в структурном типе $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (пр. гр. *Pbam*). Октаэдры (КЧ 6) и пентагональные бипирамиды (КЧ 7) соединяются ребрами и вершинами в плоскости и только вершинами вдоль одной из кристаллографических осей. Позиции атомов O и F неразличимы.

Спектры $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ значительно изменяются по сравнению со спектрами $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ и $\text{NH}_4\text{Zr}_3\text{O}_2\text{F}_9$ (рис. 3, *f*). В ИК спектре присутствуют три полосы

при 870, 611 и 502 cm^{-1} , характеризующие валентные колебания $\nu_{as}\text{Zr}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{O}$) в КП Zr. Так как в структуре $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ нет $\text{Zr}-\text{F}$ -концевых связей, наблюдаемое изменение спектра ниже 1000 cm^{-1} связано с различной прочностью связей $\text{Zr}-\text{O}$ и/или $\text{Zr}-\text{X}$ в решетке. Полоса при 502 cm^{-1} относится к колебаниям $\nu_{as}\text{Zr}-\text{X}_{\text{bridge}}$ в полиэдре $[\text{ZrX}_7]$, а полоса при 611 cm^{-1} — в $[\text{ZrX}_6]$. Несмотря на то, что в структуре позиции атомов O и F неразличимы, присутствующую в ИК спектре полосу при 870 cm^{-1} однозначно можно отнести к колебаниям $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$ [25].

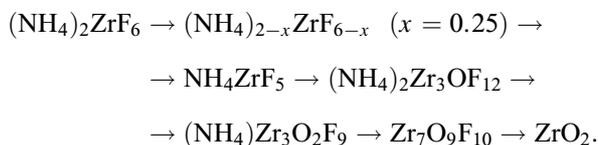
В КР-спектре $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ наблюдается набор полос с максимумами 532, 447, 315 (плечо), 282 и 190 cm^{-1} . Первый максимум относится к полносимметричным колебаниям $\nu_s\text{Zr}-\text{X}$ в КП Zr, второй при 447 cm^{-1} является суперпозицией нескольких мод с наибольшим вкладом мостиковых колебаний $\nu_s\text{Zr}-\text{X}$. Максимумы при 315 и 282 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям в КП Zr в полимерной решетке. Наблюдаемое сближение валентных полос друг к другу связано с ростом степени полимеризации [18]. Исчезновение полосы при 675 cm^{-1} в КР-спектре $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ происходит вследствие кардинальной перестройки фторидоцирконатного каркаса, т.е. в структуре исчезают фрагменты $[\text{Zr}_3\text{O}]$ и возрастает число связей $\text{Zr}-\text{O}-\text{Zr}$. В ИК спектре $\text{Zr}_7\text{O}_9\text{F}_{10}$ полосы в области колебаний аммонийных групп отсутствуют.

Данные колебательной спектроскопии конечного продукта ZrO_2 (монокл.), полученного при 750°C, соответствуют опубликованным в [7].

Выводы

Методами ДТА-ТГА, РФА, ИК, КР-спектроскопии исследовано термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ с образованием ZrO_2 в интервале температур 20–750°C.

Проведенные исследования показали, что термическое разложение гексафторидоцирконата аммония на воздухе можно описать последовательностью превращений



Получены, систематизированы и обобщены данные колебательной спектроскопии промежуточных продуктов разложения.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Федеральное агентство научных организаций, проект № 0265-2014-0001).

Авторы выражают благодарность к.х.н. Герасименко А.В. за консультации при обсуждении результатов рентгенофазового анализа.

Список литературы

- [1] 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.
- [2] Hull H., Turnbull A.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. N 4. P. 951. doi: 10.1016/0022-1902(67)80077-0
- [3] Энов Д.Г., Михайлов М.А. // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22. № 4. С. 967.
- [4] Михайлов М.А., Энов Д.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1970. Т. 12. № 5. С. 99.
- [5] Rodriguez A.M., Martinez J.A., Caracoché M.C., Rivas P.C., Lopez Garcia A.R., Spinelli S. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 3. P. 1271. doi: 10.1063/1.448448
- [6] Гордиенко П.С., Васильев А.М., Энов Д.Г. // Журн. физич. химии. 1982. Т. 56. № 3 С. 542.
- [7] Kruger A., Heyns A.M. // Vibrational Spectroscopy. 1997. V. 14. P. 171. doi: 10.1016/S0924-2031(96)00072-0
- [8] Gaudreau B. // Rev. Chim. Miner. 1965. V. 2. P. 1.
- [9] Zalkin A., Eimerl D., Velsko S.P. // Acta Crystallogr. 1988. V. C44. N 12. P. 2050. doi: 10.1107/S0108270188008303
- [10] Давидович Р.Л. Атлас дериватогрaмм комплексных фторидов металлов III-IV групп. М.: Наука, 1976. 284 с.
- [11] Ткачев В.В., Давидович Р.Л., Атовмян Л.О. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. № 11. С. 1485.
- [12] Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
- [13] Mansouri I., Avignant D. // J. Sol. St. Chem. 1984. V. 51. P. 91. doi: /10.1016/0022-4596(84)90319-0
- [14] Saada M.A., Hemon-Ribaud A., Maisonneuve V., Smiri L.S., Leblanc M. // Acta Crystallogr. 2003. E59. P. 131. doi: 10.1107/S1600536803018567
- [15] Holmberg B.B. // Acta Cryst. 1970. B26. P. 830. doi: 10.1107/S0567740870003199
- [16] 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. 250 с.
- [17] Войт Е.И., Диденко Н.А., Галкин К.Н. // Опт. и спектр. 2015. Т. 118. № 1. С. 118. doi: 10.1134/S0030400X15010257
- [18] Phifer C.C., Gosztola D.J., Kieffer J., Angell C.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. N 5. P. 3440. doi: 10.1063/1.459766
- [19] Войт Е.И., Войт А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И. // Журн. структ. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 644. doi: 10.1007/s10947-005-0035-4
- [20] Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 8. С. 604.
- [21] Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 681. doi: 10.7868/S0044457X15050098
- [22] Smith P.W., Stoessiger R., Turnbull A.G. // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 3013. doi: 10.1039/J19680003013
- [23] Misra N., Dwivedi A., Pandey A.K. // J. At. Mol. Sci. 2012. V. 3. P. 187. doi: 10.4208/jams.052511.070411a
- [24] Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C., Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H. // Mat. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 1103.
- [25] Sengupta A.K., Bhattacharyya U. // J. Fluor. Chem. 1990. V. 46. N 2. P. 229. doi: 10.1016/S0022-1139(00)80992-6