

УДК 548.3

Rb₃SO₄F: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ© 2024 г. Авдонцева М. С.^{а, *}, Золотарев А. А.^а, Кривовичев С. В.^{а, б}^аСанкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9^бЦентр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН,
184209, Россия, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

*e-mail: m.avdontceva@spbu.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

Кристаллическая структура и термическое поведение нового соединения Rb₃SO₄F изучены методом рентгеноструктурного анализа (*in situ*) в широком диапазоне температур. Соединение стабильно до температуры 377°C и не претерпевает фазовых переходов в процессе нагрева. Расчет коэффициентов тензора термического расширения показал, что структура расширяется резко анизотропно: максимальное термическое расширение наблюдается в плоскости *ab*, в то время как минимальное параллельно направлению [001], что хорошо коррелируется с изменением длин связи и углов в анионоцентрированном октаэдре FRb₆.

Ключевые слова: антиперовскиты, термическое поведение, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.31857/S0132665124020098, EDN: QYGEFS

ВВЕДЕНИЕ

Антиперовскиты, или обратные перовскиты, представляют собой большую группу синтетических и природных неорганических соединений с общей формулой ВХА₃, где Х, В — анионы, а А — катион. В отличие от «прямых» перовскитов, или обычных перовскитов, основной структурной единицей в данном случае являются анион-, а не катион-центрированные октаэдры. В качестве аниона, формирующего октаэдр, обычно выступают F⁻, Cl⁻, O²⁻, реже Br⁻ и N³⁻. В «классическом» антиперовските ВХА₃ октаэдры ХА₆ объединяются через общие вершины и формируют трехмерный каркас [ХА₃], в полостях которого располагаются также анионы В. Однако в современном представлении термин «антиперовскит» применяется более широко и сочленение октаэдров через общие грани и ребра также допустимо, в том числе с формированием цепочек, слоев и островных комплексов анионоцентрированных октаэдров [1].

Интерес к антиперовскитам связан с наличием у этих соединений таких интересных физических свойств, как сверхпроводимость, ионная проводимость, гигантское магнетосопротивление, магнитокалорический эффект, отрицательное термическое расширение и т.д., что определяет перспективы их технологического

применения, в том числе для создания твердотельных батарей и топливных элементов [2–4].

Данная работа является продолжением цикла работ, посвященного изучению термического поведения природных и синтетических антиперовскитов [5–9]. Нами был синтезирован новый сульфат рубидия Rb₃SO₄F с антиперовскитовым типом структуры, который изучался методом рентгеноструктурного анализа (*in situ*) при комнатной и повышенных температурах (77, 177, 277, 377, 477, 577°C). В процессе исследования было проведено уточнение кристаллической структуры, определена термическая устойчивость соединения, рассчитаны коэффициенты термического расширения и проанализировано изменения длин связей при повышении температуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез. Для получения Rb₃SO₄F в качестве реактивов были использованы Rb₂SO₄ (х.ч.) и RbF (х.ч.), которые смешивались в стехиометрическом количестве (0.027 г Rb₂SO₄, 0.011 г RbF) и тщательно перетирались в агатовой ступке до состояния однородности. Полученный порошок помещался в фарфоровый тигель и прокаливался в муфельной печи при следующем режиме: в течение часа температура поднималась до 700°C, далее образец выдерживался при температуре в течение 6 ч и охлаждался до 25°C в течение 30 ч. Из полученного материала с помощью бинокуляра было отобрано для исследований несколько монокристаллов.

Таблица 1. Кристаллографические данные и экспериментальные параметры для соединения Rb₃SO₄F

| | |
|--|--|
| Сингония, пр.гр., <i>Z</i> | тетрагональная, <i>I4/mcm</i> , 4 |
| Температура (°C) | 27 |
| <i>a</i> , <i>c</i> (Å) | 7.6347(3), 11.2957(8) |
| <i>V</i> (Å ³) | 658.41(7) |
| <i>D</i> _{выч.} , г/см ³ | 3.747 |
| Излучение; λ, Å | MoKα |
| μ (мм ⁻¹) | 22.487 |
| <i>F</i> (000) | 672.0 |
| Пределы 2Θ, град | 7.214–64.61 |
| Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> | –11 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –16 ≤ <i>l</i> ≤ 16 |
| Число отражений измеренных (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} /независимых с <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂) | 4096, 0.057/ 334 |
| <i>R</i> _{sigma} | 0.024 |
| Количество уточняемых параметров | 18 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁ | 0.040/0.077 |
| <i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂ | 0.034/0.074 |
| <i>S</i> | 1.056 |
| Δρ _{max} , Δρ _{min} (е Å ⁻³) | 0.74, –1.05 |

Таблица 2. Координаты и изотропные параметры смещения атомов (\AA^2) $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$.

| Атом | x | y | z | $U_{\text{eq.}} \text{\AA}^2$ |
|------|------------|------------|-----------|-------------------------------|
| Rb1 | 0 | 0 | 1/4 | 0.0219(3) |
| Rb2 | 0.19345(7) | 0.69345(7) | 0 | 0.0191(3) |
| S | 0 | 1/2 | 1/4 | 0.0132(5) |
| O | 0.1107(4) | 0.6107(4) | 0.6742(4) | 0.0301(10) |
| F | 0 | 0 | 0 | 0.0203(13) |

Рентгеноструктурный анализ в широком диапазоне температур (in situ). Наиболее подходящий монокристалл $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$ был помещен в кварцевый капилляр с толщиной стенок 0.01 мм (Hampton research) и изучен на рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy-S (Rigaku Oxford diffraction), оснащенный высокостабильным острофокусным источником изучения PhotonJet-S (MoK α , 50 кВ, 1.0 мА) и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE прямого действия в широком диапазоне температур. Процесс нагрева контролировался с помощью системы Hot Air gas blower (FMB Oxford). Для обработки данных использовался комплекс программ CrysAlisPro, поправка на поглощение вводилась с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK [10]. Решение и уточнение кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$ для всех представленных температур было выполнено с помощью программного комплекса SHELX [11], инкорпорированного в оболочку Olex2 [12]. Результаты уточнения и кристаллографические характеристики соединения для комнатной температуры представлены в табл. 1, координаты и изотропные параметры смещения атомов — в табл. 2, средние межатомные расстояния в полиэдрах представлены в тексте. Визуализация кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$ выполнена с помощью программы VESTA3 [13].

Расчет коэффициентов тензора термического расширения и дальнейшая их визуализация для всех температур были выполнены с помощью комплекса программ TTT [14].

Также при анализе длин связей была введена поправка на тепловые колебания атомов с использованием следующей формулы [15]:

$$L^2 = l_0^2 + 3/8\pi^2 (B_{\text{eq}}(A_2) - B_{\text{eq}}(A_1)),$$

где L и l_0 — скорректированные и наблюдаемые длины связей между A_1 и A_2 соответственно; $B_{\text{eq}}(A_1)$ и $B_{\text{eq}}(A_2)$ — изотропные тепловые параметры для катиона (A_1) и аниона (A_2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$ была уточнена до $R_1 = 0.034$ по 334 независимым рефлексам с $I > 2\sigma(I)$ (27°C). Данное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии и изоструктурно $\text{K}_3\text{SO}_4\text{F}$, а также ряду других каркасных антиперовскитов, относящихся к структурному типу $\text{Cs}_3(\text{CoCl}_4)\text{Cl}$ [16, 17]. В кристаллической структуре можно выделить две независимые позиции, заселенные рубидием, а также по одной независимой позиции, заселенной серой, кислородом и фтором соответственно. В основе кристаллической структуры $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$ лежит каркас, состоящий из связанных через общие вершины $[\text{FRb}_6]$ октаэдров ($\langle \text{F-Rb} \rangle = 2.783 \text{\AA}$). Цепочки октаэдров, формирующие каркас, развернуты относительно друг друга, и согласно общепринятой классификации [18], выведенной для перовскитов, их

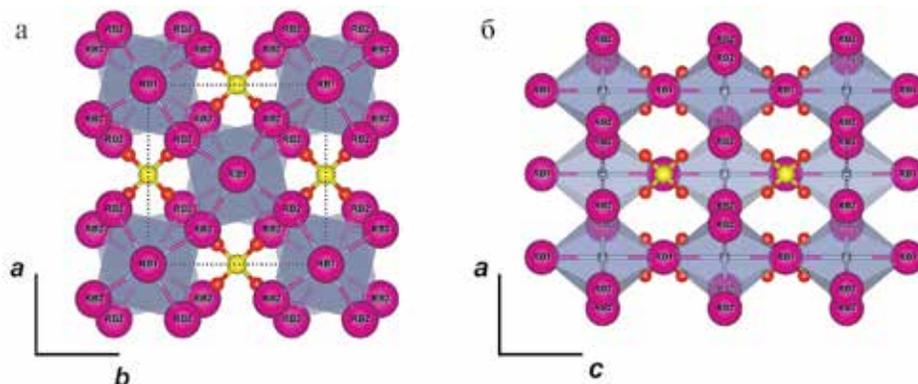


Рис. 1. Кристаллическая структура Rb₃SO₄F в проекции на плоскость (001) (а) и (010) (б). Обозначения на рисунке: атомы рубидия окрашены в розовый цвет, атомы серы — в желтый, атомы кислорода — в красный.

положение может быть представлено как $a^0a^0c^-$, что означает одинаковую ориентацию октаэдров в направлении, параллельном [100] и [010], и разворот каждого второго октаэдра в направлении [001]. В полостях анионцентрированного каркаса располагаются тетраэдры SO₄, которые имеют классические геометрические характеристики, присущие сульфатам ($\langle S-O \rangle = 1.470 \text{ \AA}$). Структура упорядочена, и все позиции полностью заселены (рис. 1).

Анализ термического поведения Rb₃SO₄F показал, что данное соединение не претерпевает фазовых переходов и его кристаллическая структура стабильна при нагревании до температуры 377(10)°C. С увеличением температуры качество кристалла постепенно ухудшается, что отражается в увеличении R_{int} с 0.056 при 27°C до 0.107 при 377°C. При дальнейшем нагреве (477°C) наблюдается значительное увеличение параметров элементарной ячейки ($a = 7.9172$, $c = 11.393(2) \text{ \AA}$, $V = 714.16(15) \text{ \AA}^3$), степень индексации падает до 59% и R_{int} составляет уже 0.21. В температурном диапазоне 577–677°C соединение полностью теряет свою кристалличность.

Зависимости параметров элементарной ячейки Rb₃SO₄F от температуры могут быть линейно аппроксимированы с использованием следующих уравнений ($\times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$): $a = 7.6191 + 0.04 \times 10^{-3} T$, $R^2 = 0.9955$; $c = 11.2930 + 0.06 \times 10^{-3} T$, $R^2 = 0.9804$; $V = 655.49 + 0.08 \times T$, $R^2 = 0.9947$. Расчет коэффициентов тензора термического расширения показывает, что кристаллическая структура соединения расширяется резко анизотропно ($\alpha_{\text{макс}}/\alpha_{\text{мин}} = 9.7$ (27°C)) и максимальное термическое расширение наблюдается в плоскости ab , в то время как в направлении [001] оно минимально (рис. 2): $\alpha_{11} = 58.2(2)$, $\alpha_{33} = 6.06(5)$, $\alpha_v = 122.4(5)$ (300°C). Это хорошо коррелирует с относительным изменением длин связи и углов, наблюдаемых в кристаллической структуре Rb₃SO₄F.

Так, в случае тетраэдров SO₄ относительное приращение длины связи S—O в температурном диапазоне 27–277°C крайне незначительно, укладывается в рамки погрешности и составляет менее 1%. В то же время при дальнейшем увеличении температуры наблюдается постепенное разупорядочение позиции атома кислорода и дальнейший анализ длины связи S—O становится непоказательным. Относительный прирост средней длины связи в полиэдре [FRb₆] составляет 1.2% (27–377°C), при этом относительное удлинение связи F—Rb1, расположенной параллельно оси c , не претерпевает изменений в рамках погрешности

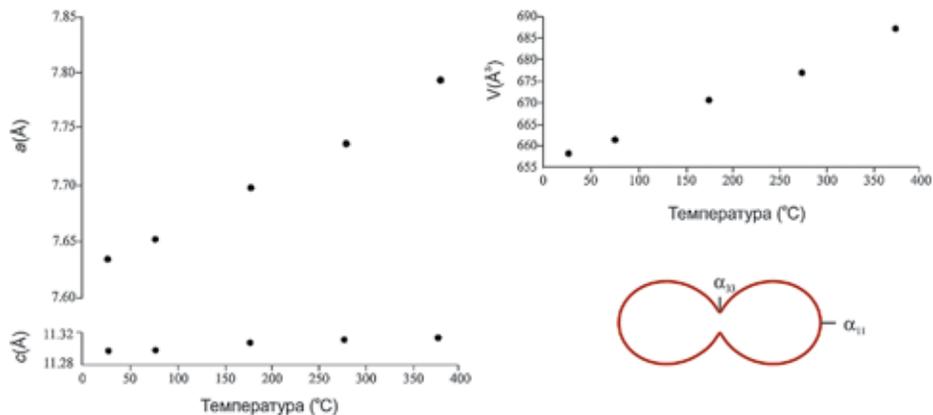


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$ от температуры и фигуры коэффициентов тензора термического расширения.

($\langle \text{F-Rb1} \rangle = 2.823 \text{ \AA}$ (27°C) и 2.821 \AA (477°C), $\Delta = 0.9\%$) и основной вклад в относительное изменение средней длины связи в полиэдре вносит связь F-Rb2 , расположенная в плоскости ab , где термическое расширение максимально. Анализ изменения углов между полиэдрами показывает, что в температурном диапазоне $27\text{--}477^\circ\text{C}$ происходит постепенное увеличение межполиэдрического угла F-Rb2-F с 155° при 27°C до 158° при 377°C . Другой межполиэдрический угол F-Rb1-F остается неизменным и составляет 180° .

Интересно отметить, что ранее для соединения $\text{K}_3\text{SO}_4\text{F}$ был установлен полиморфный переход при температуре $\sim 585^\circ\text{C}$, связанной с переходом тетрагональной фазы в кубическую с пространственной группой $Pm\text{-}3m$ [17]. Учитывая резкую анизотропию термического расширения и постепенное увеличение углов между анионоцентрированными полиэдрами в плоскости ab , можно предположить, что при более высокой термоустойчивости соединения стоило бы также ожидать полиморфного перехода второго рода, связанного с разворотом цепочек октаэдров и выстраиванием их в соответствии с идеальной кубической антиперовскитовой ячейкой ($a^0a^0a^0$). Такой тип полиморфных переходов типичен для перовскитов и антиперовскитов с 3D-каркасом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного методом твердофазного синтеза исследования получено новое соединение $\text{Rb}_3\text{SO}_4\text{F}$, которое относится к антиперовскитовым соединениям и кристаллизуется в структурном типе $\text{Cs}_3(\text{CoCl}_4)\text{Cl}$. В отличие от калиевого аналога, при нагревании данное соединение фазовых переходов не претерпевает. Резкая анизотропия теплового расширения, наблюдаемая в процессе увеличения температуры, связана, в первую очередь, с постепенным разворотом октаэдров в плоскости ab .

Исследования выполнены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» (Научный парк СПбГУ).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-00042, <https://rscf.ru/project/22-77-00042/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krivovichev S. V.* Structural diversity and complexity of antiperovskites // *Coord. Chem. Rev.* 2024. 498. P. 215484.
2. *Dawson J. A., Famprikis T., Johnston K. E.* Anti-perovskites for solid state batteries: recent developments, current challenges and future prospects // *J. Mater. Chem.* 2021. A. 9. P. 18746–18772.
3. *Hoffmann N., Cerqueira T. F. T., Schmidt J., Marques M. A. L.* Superconductivity in antiperovskites // *Npj. Comput. Mater.* 2022. V. 8. P. 150.
4. *Takenaka K., Asano K., Misawa M., Takagi H.* Negative thermal expansion in Ge-free antiperovskite manganese nitrides: Tin-doping effect // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 011927.
5. *Avdontceva M. S., Krzhizhanovskaya M. G., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N.* High-temperature order-disorder phase transition in nacaphite, Na₂CaPO₄F // *Phys. Chem. Min.* 2015. V. 42. P. 671–676.
6. *Avdontceva M. S., Zolotarev A. A., Krivovichev S. V.* Order-disorder phase transition in the antiperovskite-type structure of synthetic kogarkoite, Na₃SO₄F // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 23. P. 42–46.
7. *Avdontceva M. S., Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N.* Natrophosphate, Arctic Mineral and Nuclear Waste Phase: Structure Refinements and Chemical Variability // *Minerals.* 2021. V. 11 (2). P. 186.
8. *Avdontceva M. S., Krzhizhanovskaya M. G., Krivovichev S. V., Zolotarev A. A., Yakovenchuk V. N.* Polymorphism of Na₂CaPO₄F: Crystal structures, thermal stability and structural complexity // *J. Solid State Chem.* 2023. V. 319. P. 23779.
9. *Avdontceva M. S., Zolotarev A. A., Shablinskii A. P., Bocharov V. N., Kasatkin A. V., Krivovichev S. V.* Galeite, Na₁₅(SO₄)₅ClF₄, and Schairerite, Na₂₁(SO₄)₇ClF₆: Phase Transitions, Thermal Expansion and Thermal Stability, Symmetry. 2023. V. 15 (10). P. 1871.
10. *CRYSPALISPRO* Software System, version 1.171.39.44. 2015. Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK.
11. *Sheldrick G. M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr.* 2015. V. 71. P. 3–8.
12. *Dolomatov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J., Howard J. A. K., Puschmann H.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Cryst.* 2009. V. 42. P. 339–341.
13. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Crystallogr.* 2011. V. 44. P. 1272–1276.
14. *Bubnova R. S., Firsova B. A., Filatov S. K.* Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT) // *Glass Phys. Chem.* 2013. V. 39. P. 347–351.
15. *Downs R. T.* Analysis of harmonic displacement factors // *Rev Mineral Geochem.* 2000. V. 41. P. 61–187.
16. *Reynolds P. A., Figgis B. N., White A. H.* An X-ray diffraction study of tricesiumtetrachloro cobaltate(ii) chloride at 295K // *Acta Cryst. B.* 1981. V. 37. P. 508–513.
17. *Skakle J. M. S., Fletcher J. G., West A. R.* Polymorphism, structures and phase transformation of K₃[SO₄]F // *J. Chem. Soc. Dalton Transactions.* 1996. V. 12. P. 2497.
18. *Glazer A. M.* The classification of tilted octahedra in perovskites // *Acta Cryst. B.* 1972. V. 28. P. 3384–3392.