

## Untersuchung von Alkaliantimonaten des Typs $Me^I Sb^V O_3 \cdot 1/6 Me^I F$ mittels dielektrischer Spektroskopie

U. STAUDT UND G. SCHÖN

*Universität Essen GHS, Fachbereich 8 Chemie, Teilbereich Anorganische und Allgemeine Chemie, D-3400 Essen, Germany*

Received July 25, 1979; in final form September 12, 1979

Verbindungen des Typs  $Me^I Sb^V O_3 \cdot 1/6 Me^I F$  ( $Me^I = Li, Na, K, Rb$  und  $Cs$ ) wurden mittels eines neu entwickelten dielektrischen Spektrometers im Frequenzbereich 100 Hz–10 MHz sowie im Temperaturbereich 238–417 K auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersucht. Aufgrund der hohen ionischen Leitfähigkeiten einzelner Vertreter dieses Verbindungstyps ergeben sich konkrete Vorstellungen über ein kooperatives Verhalten der bei diesem Verbindungstyp allein beweglichen einwertigen  $Me^+$ -Kationen.

Compounds of the type  $Me^I Sb^V O_3 \cdot 1/6 Me^I F$  ( $Me^I = Li, Na, K, Rb,$  and  $Cs$ ) were tested for their dielectric properties with a new dielectric spectrometer in the frequency range from 100 Hz to 10 MHz and in the temperature range from 238 to 417 K. The results show a high ionic conductivity for some of these compounds. A discussion of the structural properties of these substances suggests a model for a cooperative movement of the monovalent  $Me^+$  cations, which are responsible for the ionic conductivity.

Der von Roth (2) vermutete und von Goodenough, Hong, und Kafalas (3, 4) präparativ und analytisch erfaßte Verbindungstyp  $Me^I Sb^V O_3 \cdot 1/6 Me^I F$  wurde von uns eingehender untersucht. Zur bequemen Präparation der von diesen bei hohen Drucken und anschließender Temperung dargestellten kubischen  $Pn3$ -Form (4) bei Normaldruck wurde eine Darstellung aus der Salzschmelze entwickelt. Ausgangsmaterial war " $KSbO_3$ " (2), das aus äquimolaren Mengen  $K_2CO_3$  und  $Sb_2O_3$  unter 24-stündigem Erhitzen an Luft auf 1000°C hergestellt wurde. Das dabei erhaltene Material, das aus einer Mischung der Ilmenit-Form und der kubischen Form (3–5) besteht, wurde mit dem 10-fachen Gewichtsüberschuß KF auf 900°C erhitzt. Nach 2-maligem Wiederholen dieser Prozedur kristallisierte phasenrein kubisches  $KSbO_3 \cdot 1/6 KF$  aus. Die Zusammensetzung wurde durch Atomabsorptionsanalyse bestätigt. Aus dieser Verbindung wurden durch dreimal wiederholten Ionenaustausch in den entsprechenden Nitrat-

schmelzen die Verbindungen  $LiSbO_3 \cdot 1/6 LiF$ ,  $NaSbO_3 \cdot 1/6 NaF$ ,  $KSbO_3 \cdot 1/6 KF$ , " $RbSbO_3 \cdot 1/6 RbF$ " sowie " $CsSbO_3 \cdot 1/6 CsF$ " hergestellt. Die Rb- und Cs-Verbindungen gehorchen in Wirklichkeit nicht dieser Stöchiometrie, sondern enthalten noch zu 65% (Rb-Verbindung) bzw. 75% (Cs-Verbindung) das ursprünglich vorhandene Kalium. Die für die kubische Phase in der Literatur angegebenen röntgenographischen Daten ( $a$ -Achse 9,38–9,65 Å je nach eingesetztem  $Me^I$ -Kation (4, 5) wurden durch Pulverdiffraktometermessungen bestätigt.

Zur dielektrischen Untersuchung wurde das so erhaltene mikrokristalline Material in 0,1 mm dicke Scheiben von 5 mm  $\phi$  gepreßt. Bei Anwendung von 10 kbar Druck ergab sich dabei eine Raumerfüllung von 84%. Die Tabletten wurden als Dielektrikum in einen Meßkondensator mit nichtspezifischen Elektroden gebracht (7). Dieser Meßkondensator befindet sich mit einem zweiten Referenzkondensator in einer evakuierten sowie von außen heiz-

bzw. kühlbaren Meßzelle. Eine genauere Beschreibung dieser Meßzelle sowie des dielektrischen Spektrometers, das zur Ermittlung von  $\epsilon'$ , den Realteil der dielektrischen Permeabilität sowie von  $\epsilon''$ , dem dielektrischen Absorptionskoeffizienten, diente, findet sich an anderer Stelle (6, 7).

Die dielektrischen Absorptionsspektren wurden für die verschiedenen Substanzen im Frequenzbereich 100 Hz–10 MHz bei Temperaturen zwischen  $-35$  und  $+150^\circ\text{C}$  gemessen (siehe Abbildungen 1–6).<sup>1</sup> In den Abbildungen 1 und 2 wird zur Darstellung von  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  ein logarithmischer Maßstab verwendet, um für die verschiedenen Substanzen, die in ihrer Leitfähigkeit große Unterschiede aufweisen, eine übersichtliche Darstellung zu finden. Die Darstellung von  $\log \epsilon''$  reicht herunter bis zu  $\epsilon'' = 0,0316$ , was in etwa der Erfassungsgrenze des hier verwendeten dielektrischen Spektrometers entspricht. Bei den in Abb. 2 für " $\text{RbSbO}_3 \cdot 1/6\text{RbF}$ " sowie

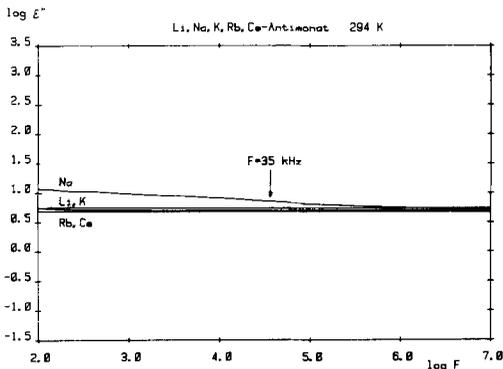


ABB. 1. Realteil der dielektrischen Permeabilität  $\epsilon'$  von  $\text{LiSbO}_3 \cdot 1/6\text{LiF}$ ,  $\text{NaSbO}_3 \cdot 1/6\text{NaF}$ ,  $\text{KSbO}_3 \cdot 1/6\text{KF}$ ,  $\text{RbSbO}_3 \cdot 1/6\text{RbF}$  sowie  $\text{CsSbO}_3 \cdot 1/6\text{CsF}$  bei 294 K gegen den Logarithmus der Meßfrequenz ( $\log F$ ).

<sup>1</sup> Die diesen Abbildungen zugrundeliegenden Originalmessungen wurden noch von Hand mit jeweils 51 Frequenzpunkten aufgenommen. Die Kurven wurden dann von einem später installierten Prozessrechner/Plotter (6) erstellt. Die damals aufgenommene geringe Anzahl der Meßpunkte bedingt die geringe Auflösung der maschinell gezeichneten Kurven.

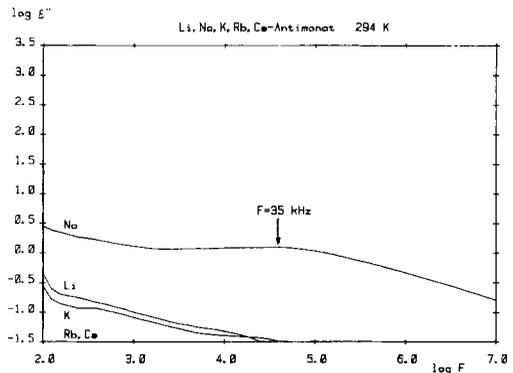


ABB. 2. Dielektrisches Absorptionsspektrum von  $\epsilon''$  für  $\text{LiSbO}_3 \cdot 1/6\text{LiF}$ ,  $\text{NaSbO}_3 \cdot 1/6\text{NaF}$ ,  $\text{KSbO}_3 \cdot 1/6\text{KF}$ ,  $\text{RbSbO}_3 \cdot 1/6\text{RbF}$  sowie  $\text{CsSbO}_3 \cdot 1/6\text{CsF}$  bei 294 K gegen den Logarithmus der Meßfrequenz ( $\log F$ ).

" $\text{CsSbO}_3 \cdot 1/6\text{CsF}$ " dargestellten Messungen bei Raumtemperatur liegen die wahren Werte von  $\epsilon''$  noch unterhalb dieser Grenze.

$\epsilon'$ , der Realteil der dielektrischen Permeabilität (Abb. 1) zeigt bei Raumtemperatur und bei hohen Frequenzen die erwartete Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Substanzen: er liegt bei 10 MHz zwischen 4,8 und 5,5 je nach eingesetztem Kation.

Aus den Abbildungen 3–6 wird ersichtlich, daß  $\text{NaSbO}_3 \cdot 1/6\text{NaF}$  der beste Ionenleiter dieses Verbindungstyps ist. Die

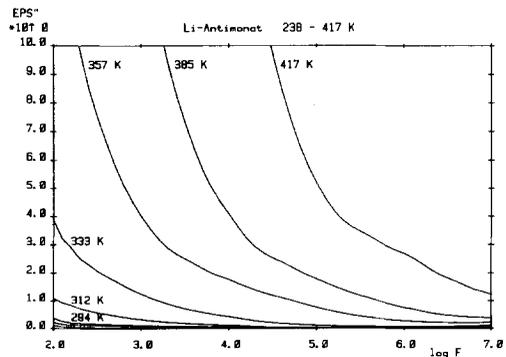


ABB. 3. Dielektrisches Absorptionsspektrum von  $\epsilon''$  für  $\text{LiSbO}_3 \cdot 1/6\text{LiF}$  bei Temperaturen zwischen 238 und 417 K gegen den Logarithmus der Meßfrequenz ( $\log F$ ).

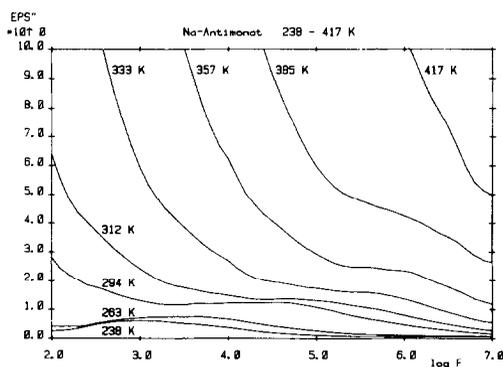


ABB. 4. Dielektrisches Absorptionsspektrum von  $\epsilon''$  für  $NaSbO_3 \cdot 1/6NaF$  bei Temperaturen zwischen 238 und 417 K gegen den Logarithmus der Meßfrequenz ( $\log F$ ).

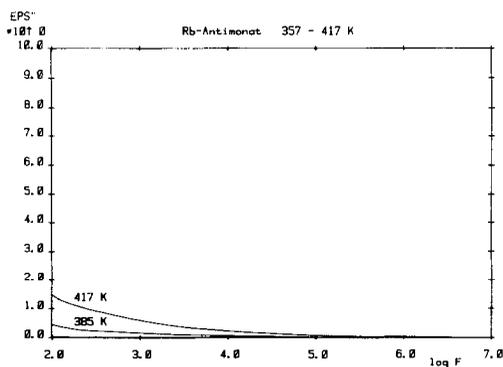


ABB. 6. Dielektrisches Absorptionsspektrum von  $\epsilon''$  für  $RbSbO_3 \cdot 1/6RbF$  bei Temperaturen zwischen 357 und 417 K gegen den Logarithmus der Meßfrequenz ( $\log F$ ).

$Na^+$ -Verbindung zeigt bei weitem die höchsten Werte des dielektrischen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon''$  und darüber hinaus ein deutliches hochfrequentes Relaxationsmaximum. Dieses ist in der Abb. 2 beispielhaft für 294 K mit einem Pfeil markiert, der entsprechende Abfall von  $\epsilon'$  in Abb. 1 ebenso. Die geringe Intensität des Maximums von  $\epsilon''$  sowie der geringe Abfall von  $\epsilon'$  lassen erkennen, daß dieser aus Ionensprüngen resultierende Prozess nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtpolarisation des Systems liefert.

Aus dem niederfrequenten Verlauf von  $\epsilon''$  lassen sich für die verschiedenen unter-

suchten Substanzen auch Werte für die Gleichstromleitfähigkeit extrapolieren. Diese sind jedoch wegen der verwendeten nichtspezifischen Meßelektroden nur relativ zueinander aussagekräftig. An der selben Apparatur durchgeführte Messungen an  $RbAg_4I_5$  (1), dessen Gleichstromleitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit Gegenstand eingehender Untersuchungen war (9), lassen jedoch die Aussage zu, daß  $NaSbO_3 \cdot 1/6NaF$ , der relativ beste Ionenleiter dieser Verbindungsgruppe, eine um circa 2 Zehnerpotenzen niedrigere Gleichstromleitfähigkeit als  $RbAg_5I_6$  besitzt.

Nach den Messungen nimmt die Gleichstromleitfähigkeit bei den niedrigsten untersuchten Temperaturen von der Li- zur Na-Verbindung stark zu, um zur K-Verbindung wieder stark abzufallen, noch stärker zur Cs-Verbindung.

Bei höheren Temperaturen ist der Unterschied zwischen der Li- und K-Verbindung einerseits und der Na-Verbindung andererseits nicht mehr so groß, aber noch deutlich vorhanden. Bestehen bleibt der starke Abfall von der K- zur Rb- und noch mehr zur Cs-Verbindung. Die Meßreihen an Pulverpresslingen wurden mit einer Messung an einkristallinen  $KSbO_3 \cdot 1/6KF$  Plättchen verglichen. Es ergab sich weitge-

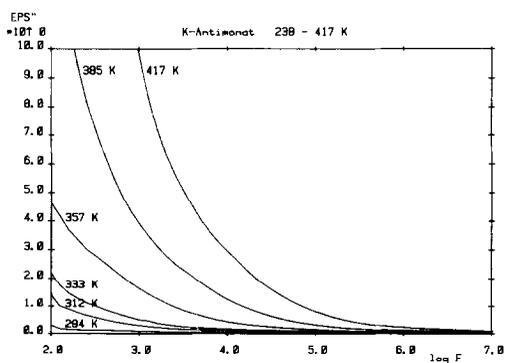


ABB. 5. Dielektrisches Absorptionsspektrum von  $\epsilon''$  für  $KSbO_3 \cdot 1/6KF$  bei Temperaturen zwischen 238 und 417 K gegen den Logarithmus der Meßfrequenz ( $\log F$ ).

hende Übereinstimmung mit der Messung an  $\text{KSbO}_3 \cdot 1/6\text{KF}$ -Pulver, was einen störenden Einfluß von Oberflächeneffekten auf die Resultate ausschließt.

Aus dem Temperaturverhalten von  $\epsilon''$  lassen sich Aktivierungsenthalpien für Gleichstromleitfähigkeitsprozesse einerseits, sowie Relaxationsprozesse andererseits, ermitteln, diese sind in Tabelle I zusammengefaßt. Die Ergebnisse werden anhand der Struktur dieses Verbindungstyps im folgenden näher erläutert.

Wie aus Abb. 7 hervorgeht, setzt sich die Substanz aus regelmäßigen  $\text{SbO}_6$ -Oktaedern zusammen, die kantenverknüpfte  $\text{Sb}_2\text{O}_{10}$ -Doppeloktaeder bilden, welche ihrerseits über Eckenverknüpfungen ein regelmäßiges, dreidimensionales anionisches Teilgerüst bilden. Dieses Teilgerüst wird von Kanälen in allen Raumdiagonalrichtungen durchzogen. Die  $\text{F}^-$ -Ionen befinden sich in den Kreuzungspunkten dieser Kanäle, während die zum Ladungsausgleich notwendigen  $\text{Me}^+$ -Ionen sich in den von  $\text{F}^-$ -Ionen begrenzten Kanalabschnitten befinden (7).

Die Stöchiometrie dieses Verbindungstyps bedingt, daß in je 4 Kanalabschnitten statistisch drei mit  $2\text{Me}^+$ -Kationen und einer mit  $1\text{Me}^+$ -Kation besetzt sind.

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 8, die eine (110)-Ebene von  $\text{MeSbO}_3 \cdot 1/6\text{MeF}$  wiedergibt, schematisch dargestellt. Es befinden sich jeweils 2 Kationen zwischen  $2\text{F}^-$ -Ionen in den Kanalkreuzungspunkten sowie  $1\text{Me}^+$ -Ion in dem rechten Abschnitt.

TABELLE I  
AKTIVIERUNGSENTHALPIE IN kJ/Mol  
FÜR DIE  
GLEICHSTROMLEITFÄHIGKEITSPROZESSE  
(RECHTS) SOWIE RELAXATIONSPROZESSE  
(LINKS) BEI  $\text{MeSbO}_3 \cdot 1/6\text{MeF}$

$\text{LiSbO}_3 \cdot 1/6\text{LiF}$	56,0	54,1
$\text{NaSbO}_3 \cdot 1/6\text{NaF}$	18,7	43,1
$\text{KSbO}_3 \cdot 1/6\text{KF}$	55,7	54,3
$\text{RbSbO}_3 \cdot 1/6\text{RbF}$	—	72,9

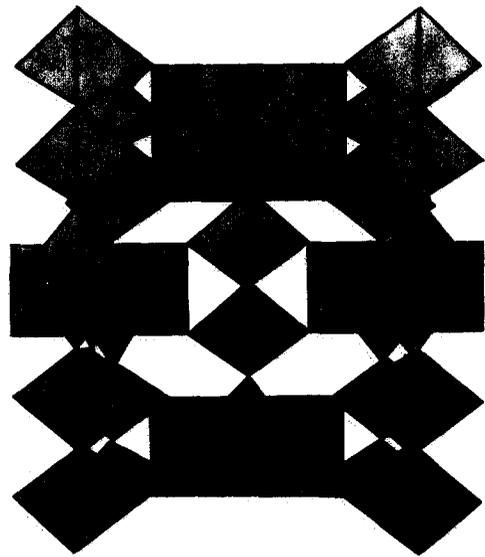


ABB. 7. Vereinfachter Aufbau von  $\text{MeSbO}_3 \cdot 1/6\text{MeF}$  (4).

Weiter sind in der Mitte senkrecht zur Zeichenebene zwei oberhalb bzw. unterhalb der Zeichenebene befindliche  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eingezeichnet, um den für eine  $\text{Me}^+$ -Ionenbewegung zu überwindenden Durchtrittsquerschnitt anzudeuten. Dieser "Freiraum" beträgt ca.  $1,75 \times 2,10 \text{ \AA}$  (die Anordnung von  $2\text{O}^{2-}$  und  $2\text{F}^-$  ist nicht quadratisch). Aus den Größenverhältnissen erkennt man, daß nur  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  diese Lücke ohne größere Hemmungen durchtre-

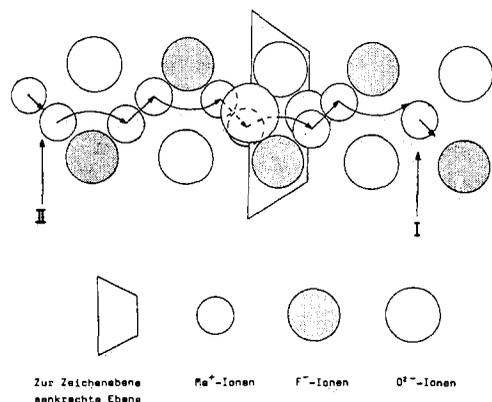


ABB. 8. Schematische Darstellung der (110)-Ebene von  $\text{MeSbO}_3 \cdot 1/6\text{MeF}$ .

ten können. Bei  $K^+$  und erst recht bei  $Rb^+$  und  $Cs^+$  tritt bereits sterische Hinderung ein. Die Notwendigkeit der kooperativen Bewegung der  $Me^+$ -Ionen tritt bei dieser Abbildung ebenfalls deutlich hervor. Findet eine Ionenbewegung, wie durch die Pfeile symbolisiert, statt, so wandern mikroskopisch zwar 8 Ionen von "ihrem" Platz auf den nächsten, makroskopisch ist aber nur die Wanderung einer "Leerstelle" (Kanalschnitt mit nur einem  $Me^+$ ) durch zwei Elementarzellen (von I nach II in Abb. 8) erfolgt.

Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Aktivierungsenthalpien sind diese in Abb. 9 gegen den Ionenradius des jeweils eingesetzten  $Me^+$  aufgetragen. Man erkennt in beiden Kurven ein relatives Minimum der Aktivierungsenthalpien bei einem Ionenradius von 0,95 Å, der ungefähren Größe des  $Na^+$ -Ions. Weiter wird erkenntlich, daß sich das  $Li^+$ -Ion trotz seiner geringen Größe aufgrund erhöhter elektrostatischer Anziehung an benachbarte  $O^{2-}$ -Ionen nicht so leicht im Gitter bewegt wie das  $Na^+$ -Ion. Andererseits ist der Wiederanstieg der Aktivierungsenthalpie zum  $K^+$ - und  $Rb^+$ -Ion aufgrund ihrer steigenden Ionengröße ohne weiteres verständlich.

Der nur beim  $NaSbO_3 \cdot 1/6NaF$  auftretende große Unterschied in den Aktivierungsenthalpien des Relaxationspro-

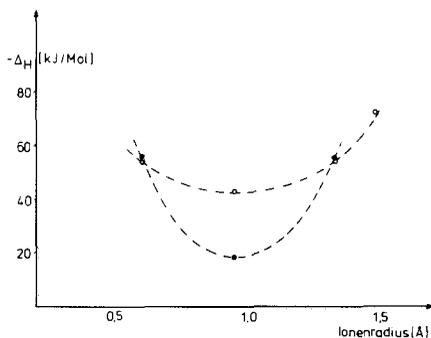


Abb. 9. Abhängigkeit der Aktivierungsenthalpie des Gleichstromleitfähigkeitsprozesses (○) sowie des Relaxationsprozesses (●) vom Ionenradius.

zesses (18,7 kJ/Mol) und des Gleichstromleitfähigkeitsprozesses (43,1 kJ/Mol) läßt sich durch die relativ höchste ionische Leitfähigkeit dieser Verbindung erklären. Der bei Relaxation notwendige Energiebeitrag wird bestimmt durch die Ladungsverhältnisse, die in der stöchiometrisch "korrekten" Umgebung dieses  $Na^+$ -Ions vorliegen. Bei Anlegen von in der Frequenz niedrigen Sinusfeldern (weit unterhalb der Relaxationsfrequenz) ist das  $Na^+$ -Ion aufgrund seiner hohen Beweglichkeit in der Lage, eine Vielzahl von Sprüngen in einer Richtung durchzuführen, was bei der vorhandenen ionischen Leitfähigkeit sowie bei Verwendung nichtspezifischer Meßelektroden zu einer gewissen Anreicherung gleichnamiger Ladungen an je einer Seite des untersuchten Substanzpresslings führt.

Die in dieser stöchiometrisch nicht mehr "korrekten" Ladungsumgebung durchgeführten Positionswechsel der  $Me^+$ -Ionen führen aber naturgemäß zu einer höheren Aktivierungsenthalpie des Gleichstromleitfähigkeitsprozesses. Da diese Größe aber aus Meßwerten ermittelt wurde, die bei den niedrigsten Frequenzen erhalten wurden, fließt dieser Ladungstrennungs- oder auch "Sättigungs"-Effekt in die Aktivierungsenthalpie der Gleichstromleitfähigkeit mit ein. Dieser Sättigungseffekt ist bei einem wesentlich besseren Ionenleiter wie  $RbAg_4J_5$  unter Benutzung nichtspezifischer Elektroden zur Verhinderung von Entladungseffekten (1) noch deutlicher ausgeprägt.

Ein weiterer wichtiger Schluß läßt sich aus den beobachteten dielektrischen Daten und der Stöchiometrie von " $RbSbO_3 \cdot 1/6 RbF$ " und " $CsSbO_3 \cdot 1/6CsF$ " ziehen. Wie oben ausgeführt, gehorchen diese ja nicht dieser Stöchiometrie, sondern enthalten nur zu 31% Rb bzw. 25% Cs neben dem ursprünglich vorhandenen K. Trotzdem liegt ihre ionische Leitfähigkeit um Größenordnungen unter der von

$\text{KSbO}_3 \cdot 1/6\text{KF}$ , obwohl diese ja noch zu 69% bzw. 75% K enthalten. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in der untersuchten Verbindungsklasse  $\text{MeSbO}_3 \cdot 1/6\text{MeF}$  diskrete Sprünge von  $\text{Me}^+$ -Ionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr muß davon ausgegangen werden, daß die ionische Leitfähigkeit, die diese Verbindungsklasse zeigt, nur aufgrund kooperativer Bewegung zustandekommt. Nur dann nämlich sind die wenigen vorhandenen  $\text{Rb}^+$ - bzw.  $\text{Cs}^+$ -Ionen aufgrund ihres großen Ionenradius in der Lage, einen Wanderungsmechanismus der übrigen Kationen und damit eine Leitfähigkeit so wirkungsvoll zu unterbinden, wie es die dielektrischen Daten zeigen.

#### Literaturliste

1. S. BECKER UND G. SCHÖN, *Z. Naturforsch. A* **33**, 1232 (1978).
2. W. S. BROWER, D. B. MINOR, H. S. PARKER, R. S. ROTH, UND J. L. WARING, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1045 (1974).
3. J. B. GOODENOUGH, H. Y.-P. HONG, UND J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
4. H. Y.-P. HONG, J. A. KAFALAS, UND J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **9**, 345 (1974).
5. P. SPIEGELBERG, *Ark. Kemi* **14A**, No. 5, 1 (1940).
6. G. SCHÖN UND U. STAUDT, in Vorbereitung.
7. U. STAUDT, Dissertation, Essen (1978).
8. J. L. WARING, R. S. ROTH, H. S. PARKER, UND W. S. BROWER, *J. Res. A* **80A**, Nos. 5 und 6, 761 (1976).
9. K. FUNKE, *Progr. Solid State Chem.* **11**, 345 (1976).