

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.236.2:543.429.23

ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ, СТРОЕНИЕ И ПРОВОДИМОСТЬ В СТЕКЛЕ  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{CsF}$  ПО ДАННЫМ ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ИК, КР И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 В.Я. Кавун\*, Е.И. Войт, С.Л. Синебрюхов, А.Б. Подгорбунский, О.В. Бровкина, Е.Б. Меркулов, В.К. Гончарук

Учреждение Российской академии наук Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 14 сентября 2010 г.

С доработки — 10 марта 2011 г.

Методами ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ИК, КР и импедансной спектроскопии изучены ионная подвижность, строение и проводимость висмутфтороцирконатного стекла  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{CsF}$ . При повышении температуры от 150 до 500 К наблюдается переход фторсодержащих группировок от "жесткой решетки" к локальным движениям (реориентациям), а затем к диффузии. По данным ИК и КР спектроскопии сетка исследуемого стекла построена из полиэдров  $\text{ZrF}_8$ , объединенных в цепи преимущественно вершинами. Данное стекло обладает высокой ионной проводимостью:  $\sigma \approx 1,8 \times 10^{-4}$  См/см в районе температур 480—485 К.

**Ключевые слова:** висмутфтороцирконатные стекла, спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ионная подвижность, ИК, КР спектроскопия, ионная проводимость.

Одним из направлений в исследовании фторидных стекол является изучение ионной подвижности и ионного транспорта. Интерес к подобным исследованиям связан с возможностью использования данного класса стекол в качестве основы при получении функциональных материалов. В связи с этим одной из основных задач является поиск новых составов многокомпонентных фторсодержащих стекол и изучение их свойств [1—6]. В последние годы большое внимание привлекают фторидные стекла, содержащие висмут, добавка которого расширяет возможности использования этих стекол: повышается коэффициент преломления, увеличивается ионная проводимость, расширяется область оптической прозрачности [7, 8]. Ранее нами были изучены динамика ионных движений, строение и электрофизические свойства стекол в системах  $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3\text{—MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) [9, 10]. В результате этих исследований были установлены факторы, определяющие характер ионных движений, и рассмотрен механизм ионного транспорта в висмутфтороцирконатных стеклах. В данном сообщении обсуждаются результаты исследований ионной подвижности, строения и проводимости в стекле  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{CsF}$  (I).

**1. Ионная подвижность. Данные ЯМР  $^{19}\text{F}$ .** Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекла  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{CsF}$  при вариациях температуры (рис. 1) связана с переходом фторсодержащих группировок от одной формы движения к другой. Асимметричная форма спектров ЯМР стекла ниже 200 К обусловлена структурной неэквивалентностью ядер фтора и, возможно, анизотропией химического сдвига (вторые моменты  $S_2(\text{F})$  в магнитных полях 21,14 и  $\sim 70,5$  кГс различны по величине:  $\approx 9$  и  $120$  Гс<sup>2</sup>). Фторидная подрешетка стекла остается жесткой (в терминах ЯМР) в интервале 150—250 К, и за небольшим исключением трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  аналогична описанной ранее для стекол в системах  $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3\text{—MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) [9, 10]. Появление в спектре ЯМР стекла узкой компоненты выше 275 К с химическим сдвигом 179 м.д. связано с активацией локальных движений во фторидной подсистеме. Учитывая результаты исследований стекол  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ) [10], можно утвер-

\* E-mail: kanuv@ich.dvo.ru

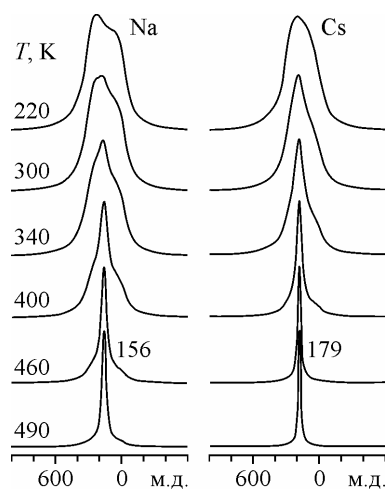


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекол  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}$ ) при вариациях температуры

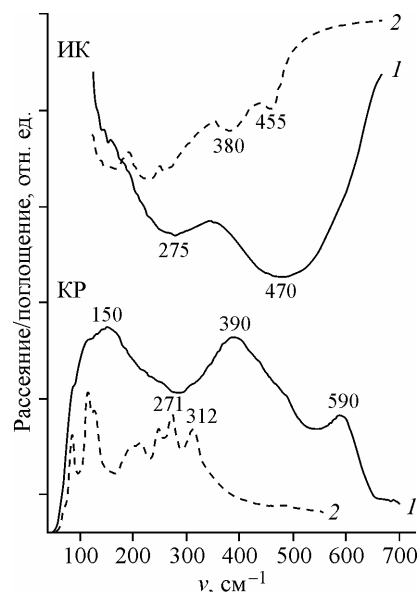


Рис. 2. ИК, КР спектры стекла  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{CsF}$  (1) и кристаллического  $\text{BiF}_3$  (2)

ждать, что чем больше размер катиона  $\text{M}^+$  ( $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs}$ ), тем меньше энергия активации ( $E_a$ ) локальных (диффузионных) движений во фторидной подсистеме и тем большее количество ионов фтора при данной температуре участвует в этих движениях. С повышением температуры до 490 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  трансформируется в практически симметричную одиночную лоренцевую линию (см. рис. 1) с  $\Delta H \approx 6,8$  кГц и  $S_2 \approx 2,5$  Гс<sup>2</sup> ( $B_0 = 70,5$  кГц), что указывает на доминирующую роль быстрых локальных (диффузионных) движений во фторидной подрешетке. Отметим, что наиболее низкая  $E_a$  этих движений характерна для стекла с более высоким значением температуры размягчения ( $464 \rightarrow 487 \rightarrow 492 \rightarrow 501,5$  К для стекол  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$ ,  $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Cs}$ ). Наблюдаемая тенденция, вероятнее всего, объясняется возрастающим эффектом "разрыхления" решетки (сетки) стекла (с увеличением размера катиона), в результате чего динамические процессы во фторидной подсистеме протекают при более низких температурах. При неизменном соотношении фторидов  $\text{ZrF}_4$  и  $\text{BiF}_3$  динамика фтор-ионных движений в стеклах зависит от природы щелочного катиона.

**2. Строение стекла. Данные ИК и КР спектроскопии.** Известно, что тетрафторид циркония — один из наиболее сильных стеклообразователей. Сетка любого фтороцирконатного стекла образована из полиэдров  $\text{ZrF}_n$  (КЧ Zr равно 6—8), объединенных в цепи или слои фторидными мостиками [ 11 ]. Модифицирующие добавки в составе стекла могут встраиваться в межанионные пространства фторцирконатной решетки, изменяя степень связанности фторцирконатных полиэдров, либо могут формировать собственные участки стекольной сетки, не изменяя структуры фтороцирконатной сетки [ 6 ].

В КР спектре стекла I присутствуют три широких интенсивных полосы с максимумами в области 590, 390, 150  $\text{см}^{-1}$ , в ИК спектре две — 470, 275  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2), что указывает на определяющую роль фторцирконатной решетки в структуре стекла. Высокочастотное положение поляризованной полосы, соответствующей валентному симметричному растяжению связей  $\nu_s \text{Zr—F}_{\text{конц}}$  ( $\sim 590$   $\text{см}^{-1}$ ), и наличие моды  $\nu_s \text{Zr—F}_{\text{мост}}$  ( $\sim 390$   $\text{см}^{-1}$ ) в КР спектре данного стекла ( $\text{F/Zr} \approx 6,8$ ) позволяют предположить, что сетка стекла построена из полиэдров  $\text{ZrF}_8$ , объединенных в цепи преимущественно вершинами и реже ребрами. Появление в спектре решеточной моды  $\nu_s \text{ZrF}_n\text{—ZrF}_n$  ( $\sim 150$   $\text{см}^{-1}$ ) согласуется с этим выводом [ 12 ].

Полоса с максимумом в области 390  $\text{см}^{-1}$  отнесена к валентному симметричному колебанию мостиковых связей  $\nu_s \text{Zr—F}_{\text{мост}}$  на основании того, что в спектре кристалла  $\beta\text{-ZrF}_4$ , имеющего в структуре все вершинные мостиковые связи, аналогичное колебание лежит в области

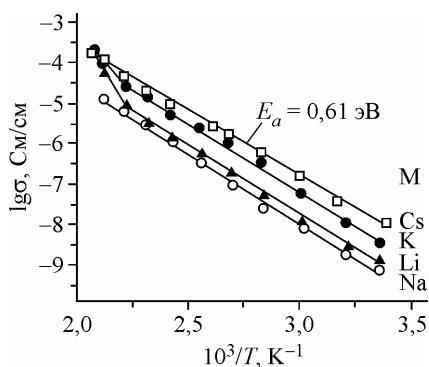


Рис. 3. Температурные зависимости электрической проводимости стекол  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$  ( $M = \text{Li, Na, K, Cs}$ )

$415\text{—}380\text{ см}^{-1}$ . Высокая интегральная интенсивность и большая полуширина этой полосы подтверждают, что добавка  $\text{BiF}_3$  деполимеризует фторцирконатную решетку  $\text{ZrF}_4$ , катионы  $\text{Bi}^{3+}$  размещаются в межанионном пространстве фторцирконатных цепей, образуя с ними слабые мостиковые связи  $(\text{ZrF}_n)_\infty\text{—Bi}$ . Таким образом, в КР спектре под широкой полосой с максимумом в области  $390\text{ см}^{-1}$  расположена также мода колебаний  $\nu_s(\text{Bi—F})$ .

Необходимо отметить, что характерных для трифторида висмута полос в колебательных спектрах ( $455\text{—}380\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $312\text{—}240\text{ см}^{-1}$  [ 13 ] (КР) не обнаружено (см. рис. 2). Из этого следует, что в структуре стекла не существует участков кристаллической решетки  $\text{BiF}_3$  объемом в несколько элементарных ячеек (нет кристаллических  $\text{BiF}_3$  доменов).

Изменение природы и концентрации катионов  $M$  в составе висмутфтороцирконатного стекла отражается лишь в незначительных смещениях полос, например, схожие спектры имеют стекла в системах  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$  ( $\text{Li, Na, K}$ ) и  $50\text{ZrF}_4\text{—}40\text{BiF}_3\text{—}10\text{BaF}_2$  [ 14 ]. Катионы  $\text{Cs}^+$  также располагаются в межанионном пространстве. Наличие богатых анионами каналов в решетке и большое КЧ атома  $\text{Zr}$  должны обеспечить высокую ионную проводимость в стекле  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{CsF}$ .

**3. Ионная проводимость. Данные импедансной спектроскопии.** Используя метод электрохимической импедансной спектроскопии, была измерена удельная проводимость стекла  $I$ , рассчитанная с учетом геометрии образца по формуле  $\sigma = l/R_e S$ , где  $l$  — толщина таблетки;  $S$  — площадь контакта. Для стекол состава  $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}$  она подчиняется аррениусовской зависимости:  $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$ , где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, вид которого определяется механизмом проводимости. Характерные зависимости величины удельной проводимости стекол представлены на рис. 3. Из рис. 3 следует, что для всех стекол данного состава  $E_a$  на линейном участке аррениусовской зависимости практически одинакова, а величина удельной проводимости  $\sigma$  определяется природой и концентрацией щелочного катиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00355).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kahnt H. // J. Non-Crystal. Solids. – 1996. – **203**. – P. 225 – 231.
2. 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.
3. Trnovcova V., Zakalyukin R.M., Sorokin N.I. et al. // Mater. Sci. Forum. – 2005. – **480-481**. – P. 299 – 304.
4. Сорокин Н.И. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 9. – С. 901 – 908.
5. Youngman R.E., Sen S. // Solid State NMR. – 2005. – **27**. – P. 77 – 89.
6. Федоров П.П. // Кристаллография. – 1997. – **42**, № 6. – С. 1141 – 1152.
7. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Logoveev N.A. et al. // J. Non-Crystal. Solids. – 2005. – **351**. – P. 3607 – 3609.
8. Кавун В.Я., Сорокин Н.И., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Неорган. материалы. – 2001. – **37**, № 5. – С. 613 – 616.
9. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Логовеев Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**, № 3. – С. 467 – 473.
10. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синебрюхов С.Л. и др. // Неорган. материалы. – 2009. – **45**, № 3. – С. 358 – 365.
11. Aggarwal I.D. Grant Lu (Eds.) Fluoride Glass Fiber Optics // Academic PRESS INC. Boston, 1991.
12. Qin L., Shen Z.X., Low B.L. et al. // J. Raman Spectroscopy. – 1997. – **28**. – P. 495 – 498.
13. Игнатьева Л.Н., Меркулов Е.Б., Стремоусова Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**. – С. 1744 – 1748.
14. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Игнатьева Л.Н. и др. // Сб. трудов 3-го Междунар. сибир. семинара "Современные неорганические фториды". – Владивосток, 2008. – С. 45 – 50.