

УДК 541.135:541.48:535.375.5:532.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОФАЗНЫХ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $K_2Ca/NO_3$  МЕТОДОМ ИК—ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**© 2009 М.М. Гафуров<sup>1,2\*</sup>, К.Ш. Рабаданов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала<sup>2</sup>Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала

Статья поступила 7 июня 2008 г.

Исследованы инфракрасные спектры гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы  $K_2Ca/NO_3$ . Выявлено влияние добавок мелкодисперсного порошка  $Al_2O_3$  на структурно-динамические свойства системы  $K_2Ca/NO_3$ . Изучена температурная зависимость параметров колебательных полос, соответствующих внутренним колебаниям иона  $NO_3^-$ . Предложены модель строения и механизм переноса заряда в гетерофазных нитратных стеклах.

**Ключевые слова:** инфракрасные спектры, нитратные стекла, наполненные системы.

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследования гомогенных и гетерофазных солевых стекол представляют значительный интерес как с точки зрения выявления механизмов переохлаждения и стеклования такого специфического класса ионных жидкостей, которыми являются солевые расплавы, так и в плане расширения возможностей их практического использования в качестве стеклообразующих ионных проводников. В проведенных ранее исследованиях [1] было показано, что при добавлении в гомогенный нитратный стеклюющийся расплав мелкодисперсного порошка  $Al_2O_3$  или  $CaF_2$  электропроводность гетерофазного стекла увеличивается на несколько порядков. Это интересное в прикладном аспекте явление позволяет считать гетерофазные солевые стекла по своим ионопроводящим свойствам близкими к композитным твердым электролитам. Причем влияние твердого наполнителя для солевых стекол более универсально и проявляется в различных солевых системах [2—4]. Поэтому возможности применения гетерофазных солевых стекол как композитных твердых электролитов оказываются значительно большими, поскольку существенно расширяется количество возможных композиций индивидуальных солей и многокомпонентных систем. Целенаправленный поиск оптимального состава гетерофазных солевых систем, обеспечивающего наиболее высокие характеристики их как композитных твердых электролитов, требует исследования структурно-динамических свойств и детального выявления механизмов ионной подвижности в них. Для достижения успеха на этом пути необходимо иметь соответствующую информацию о структурно-динамических свойствах солевой системы на молекулярном уровне. Такую информацию можно получить при помощи методов колебательной спектроскопии. Результаты проведенных ранее исследований спектров комбинационного рассеяния гетерофазных нитратных стекол позволили сделать определенные выводы [3, 5] о роли твердого наполнителя в повышении их ион-проводящих свойств.

В настоящей работе представлены результаты ИК спектроскопических исследований расплавов и стекол систем  $K_2Ca/NO_3$ . Для получения этой системы использовали реактивы марки

\* E-mail: analit@dinet.ru; dncran@iwt.ru

не ниже х.ч. В качестве наполнителя был выбран мелкодисперсный порошок оксида алюминия ( $Al_2O_3$ )  $\alpha$ -модификации квалификации ос.ч. дисперсностью около 5 мкм. Для измерений ИК спектров использовали стекла с содержанием 10 % твердого наполнителя в мольных долях. Целью исследования являлось получение более полной информации о структурно-динамических свойствах гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы  $K_2Ca/NO_3$  и выявление возможных механизмов ионной подвижности в них.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения ИК спектров проводили на ИК Фурье спектрометре VERTEX 70 ("Брукер", Германия); использовали методику высокотемпературных измерений спектров поглощения, описанную в [6]. Температуру образца контролировали с точностью  $\pm 1$  К, отношение шум/сигнал обеспечивало разрешение не хуже  $1 \text{ см}^{-1}$ . В качестве информационных зондов использовали контуры ИК полос поглощения, отвечающие внутренним колебаниям аниона  $NO_3^-$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изолированный нитрат-ион в соответствии с точечной группой симметрии  $D_{3h}$  имеет следующий набор внутренних колебаний:  $\Gamma = A_1 + A_2'' + 2E$  ( $\nu_1$  ( $A_1'$   $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $A_2''$   $\sim 800 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_3$  ( $E'$   $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_4$  ( $E'$   $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ )), из которых в ИК спектре активны моды типа  $A_2$  и  $E$ . В нитратных солевых системах локальная симметрия  $NO_3^-$  понижается, и как следствие в ИК спектрах регистрируются полосы поглощения, отвечающие как основным ( $\nu_1, \nu_2, \nu_4$ ), так и обертонам и составным колебаниям ( $2\nu_1, \nu_1 + \nu_4, \nu_1 + \nu_3$ ) нитрат-иона (рис. 1). Причем параметры колебательных полос подвержены влиянию температуры и фазового состояния солевой системы (рис. 2). В интервале температур, соответствующем твердой фазе (стеклообразное состояние), в ИК спектре гомогенного стекла регистрируются три полосы поглощения симметричной формы, отвечающие внутренним колебаниям  $NO_3^-$ :  $\nu_1$  ( $\sim 1048,5 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2$  ( $\sim 823 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\nu_4$  ( $\sim 742 \text{ см}^{-1}$ ). Положение максимума полосы  $\nu_3$  не удается определить из ИК спектра из-за сильного поглощения в этой области. По мере нагрева при достижении температуры "размягчения" стекла ( $\sim 70^\circ \text{C}$ ) с высокочастотной стороны контура  $\nu_1$  в ИК спектре появляется новая полоса поглощения с максимумом  $\sim 1091 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой увеличивается с ростом температуры в диапазоне, отвечающем переохлажденному состоянию ( $\sim 70 \div 150^\circ \text{C}$ ). Появление этой полосы можно объяснить в рамках предложенных ранее моделей строения ионных расплавов [7], допускающих наличие в расплавах, кроме отдельных ионов в свободном состоянии, ионных пар, так называемых ион-ассоциированных комплексов (ИАК), имеющих более сложное строение из трех и более компонентов. Мы считаем, что при температурах размягчения стекла ионная динамика носит смешанный характер, иными словами в указанном температурном интервале происходят как

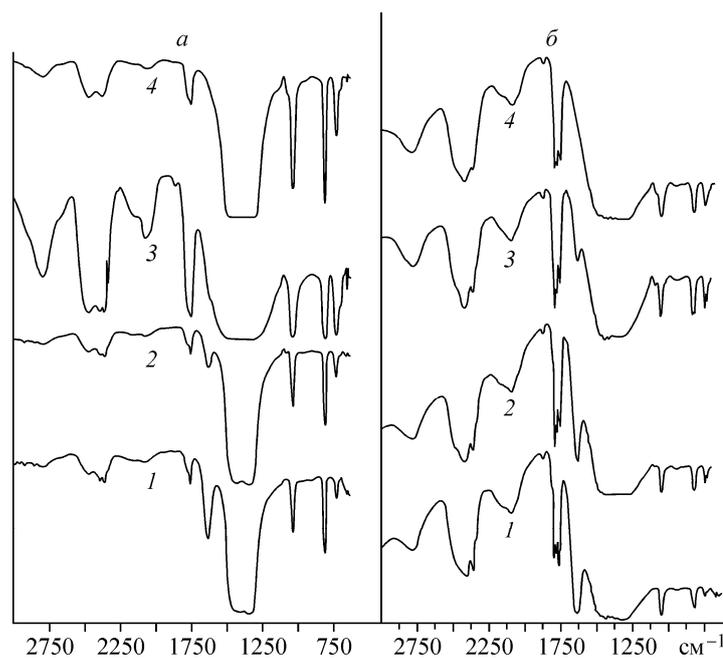


Рис. 1. ИК спектры поглощения систем: а —  $2KNO_3-3Ca(NO_3)_2$ , б —  $2KNO_3-3Ca(NO_3)_2$  с добавками  $Al_2O_3$  при различных температурах: 1 —  $t = 35^\circ \text{C}$ , 2 — 75, 3 — 135, 4 —  $175^\circ \text{C}$

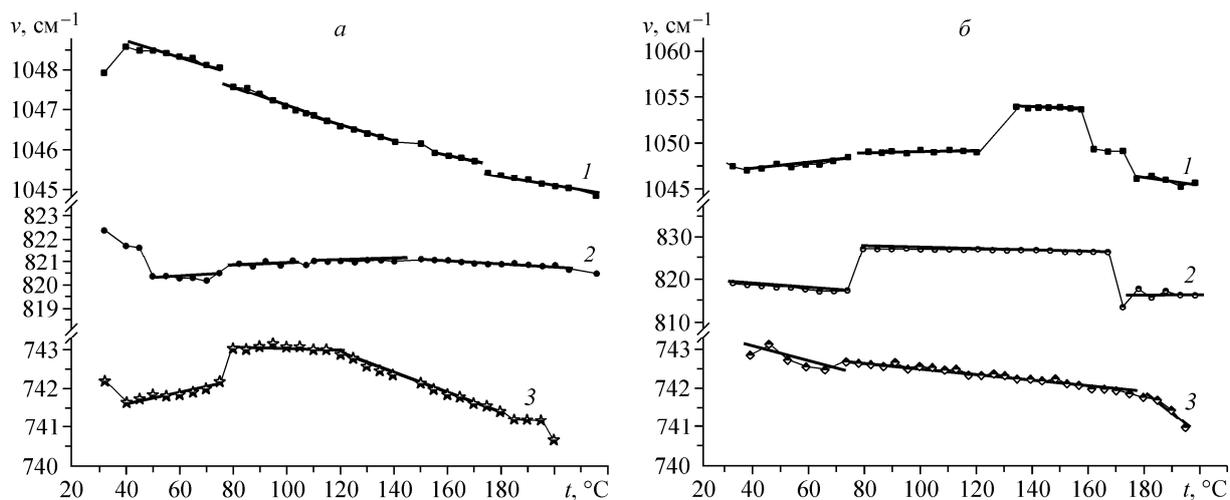
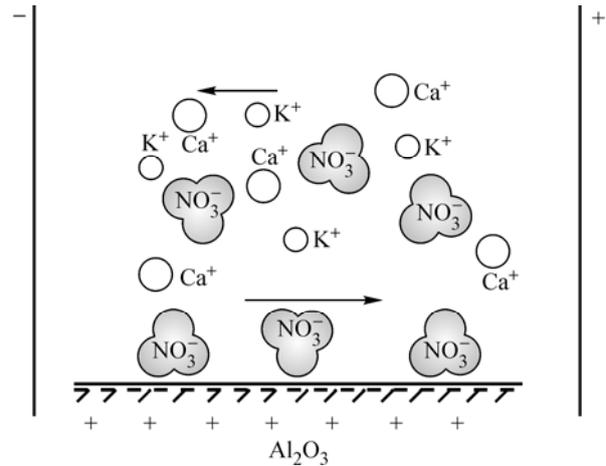


Рис. 2. Температурно-фазовая зависимость частот линий в спектрах систем:  $2\text{KNO}_3-3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (а),  $2\text{KNO}_3-3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б): 1 —  $\nu_1$ , 2 —  $\nu_3$ , 3 —  $\nu_4$

индивидуальные реориентационные и трансляционные движения отдельных ионов, так и движения в целом самого ИАК. При стекловании ионного расплава происходит замораживание подвижности ИАК, что проявляется в температурных зависимостях параметров колебательных полос в спектрах КР нитратных стекол [ 3, 5 ]. Появление в ИК спектре дополнительной полосы при температурах "размягчения" стекла (области переохлажденного расплава) можно объяснить температурной активацией внешних движений молекулярного иона, связанных с изменением его центра масс. При этих температурах ионная динамика носит смешанный характер и возможны энергетические переходы, связанные с колебательно-либрационными или колебательно-трансляционными переходами. Для нитрат-иона это означает, что наряду с внутренними колебаниями интенсифицируются его реориентационные и трансляционные движения, а новая полоса с максимумом при  $1091 \text{ cm}^{-1}$  относится, вероятно, к составному колебанию  $\nu_1 + \nu_{\text{либр}}$ , где  $\nu_{\text{либр}}$  — частота либрационных колебаний  $\text{NO}_3^-$ . При дальнейшем повышении температуры (выше  $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , область нормального расплава) контур полосы  $\nu_4(E)$  (плоскостное деформационное колебание  $\text{NO}_3^-$ ) приобретает дублетную структуру, которая, по-видимому, связана со снятием вырождения за счет понижения локальной симметрии нитрат-иона в результате активации его реориентационной подвижности в асимметричном силовом поле, создаваемом ближайшими катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^+$ .

Переходя к анализу ИК спектров гетерофазной системы  $\text{K,Ca/NO}_3 + A_{\text{моль}\%}\text{Al}_2\text{O}_3$ , можно заметить, что контуры колебательных полос в ИК спектре наполненного стекла имеют сложное строение. Кроме того, наблюдается дополнительная широкая полоса слабой интенсивности с максимумом при  $942 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которой прогрессирующе увеличивается по мере повышения температуры. Асимметричное искажение низкочастотного крыла полосы  $\nu_1 (A_1')$ , сложное строение  $\nu_2 (A_2'')$  (эти полосы соответствуют полностью симметричному и невырожденному внеплоскостному деформационному колебанию  $\text{NO}_3^-$ ) и расщепление контура  $\nu_4 (E)$  свидетельствуют о наличии в гетерофазном стекле двух наборов нитрат-ионов — объемных и локализованных в приповерхностной области частиц наполнителя. Подобная высокая чувствительность колебательного спектра молекулярного иона к изменениям геометрии кластера и к внешнесферному окружению в конденсированной среде хорошо известна [ 8 ]. Подвижность анионов  $\text{NO}_3^-$ , локализованных в приповерхностной области, у частиц твердого наполнителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может отличаться от подвижности объемных нитрат-ионов, находящихся в составе ИАК, поскольку взаимодействие  $\text{NO}_3^-$  с поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$  "оттягивает" электронное облако нитрат-

Рис. 3. Модель перекатывающегося волчка в системе  $2KNO_3-3Ca(NO_3)_2$  с добавками  $Al_2O_3$



иона к поверхности твердого наполнителя, тем самым уменьшая вероятность образования ионной пары или сложного ИАК с участием катиона металла. Именно с этих позиций легко объяснить и наблюдаемое в эксперименте многократное увеличение электропроводности в наполненных нитратных стеклах. Локализация  $NO_3^-$  в приповерхностной области, с одной стороны, "освобождает" партнера катиона, находившегося до этого в составе ионной пары или ИАК, увеличивая тем самым кон-

центрацию квазисвободных катионов, которые могут участвовать в переносе заряда; с другой стороны, увеличивается подвижность самого аниона, локализованного в межфазной области. Эти анионы могут относительно легко перемещаться при наложении внешнего электрического поля вдоль поверхности частиц  $Al_2O_3$  по механизму перекатывающегося волчка (рис. 3). Оба эти обстоятельства должны приводить к существенному увеличению ион-проводящих свойств нитратных стекол, что и наблюдается в эксперименте [ 1 ].

Для сравнительной оценки энергетических параметров переориентации объемных и приповерхностных нитрат-ионов в гетерофазном стекле  $K_2Ca/NO_3 + Al_2O_3$  нами были рассчитаны соответствующие величины потенциальных барьеров их переориентаций. Согласно кинетической теории Френкеля [ 9 ], движение молекулы или иона в жидкости и в твердом теле совершается путем трансляционных или ротационных перескоков частицы из одного положения равновесия в другое через время  $\tau$ ; в положении равновесия частица либрирует с периодом  $\tau_0$ . Расчет параметров переориентации для объемных  $NO_3^-$  проводили, используя температурную зависимость полуширины ИК полос поглощения [ 10 ]:

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{\pi c \tau_0} \exp\left(-\frac{U_{or}}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\delta$  — измеряемая ширина линии в спектре;  $\delta_0$  — остаточная ширина, обусловленная различными процессами диссипации и обмена энергией между взаимодействующими молекулами, в данном интервале температур его можно считать постоянной;  $\tau_0$  — полупериод вращательных качаний  $NO_3^-$  в положении равновесия;  $U_{or}$  — потенциальный барьер переориентации  $NO_3^-$ . Значения  $\delta_0$ ,  $\tau_0$  и  $U_{or}$  определяли, решая уравнение (1), согласно [ 11 ].

При расчете величины  $U_{or}$  для приповерхностных нитрат-ионов мы воспользовались экспериментально найденным значением частоты либрационных колебаний приповерхностных  $NO_3^-$ , равным  $\nu_{либр} \sim 94 \text{ см}^{-1}$ , а значение барьера переориентации находили из формулы:

$$\nu_{либр} = \frac{n}{2\pi} \left(\frac{U_{or}}{2I}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $I$  — момент инерции  $NO_3^-$ , равный  $0,6 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$ ;  $n$  — кратность косинусоидального поля вращающегося ротатора [ 12 ]. Для ротатора симметрии  $D_{3h}$  полный поворот совершается при трехкратном перекатывании, т.е. при  $n = 3$ . Расчет показал, что  $U_{or}^{объем} = 2007,9 \text{ Дж/моль}$ ;  $U_{or}^{припов} = 250 \text{ Дж/моль}$ .

Поскольку  $U_{or}^{объем} \gg U_{or}^{припов}$ , это свидетельствует в пользу предполагаемого механизма ионного переноса в гетерофазных нитратных стеклах.

Таким образом, добавки твердого мелкодисперсного наполнителя в стеклюющийся нитратный расплав способствуют разрушению ИАК и тем самым увеличивают концентрацию ионов, участвующих в переносе заряда. Одновременно межфазная граница твердого наполнителя служит каналом облегченного протекания электрического заряда.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 06-03-96602-р-юг-а, 08-03-90405-Укр\_а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Присяжный В.Д., Косов Ю.В., Яремчук Г.Г. // Укр. хим. журн. – 1987. – **53**, № 11. – С. 1143 – 1145.
2. Parkash Om., Kumar D., Gupta A. // Mater. Res. Bull. – 1987. – **22**, N 5. – P. 623 – 629.
3. Косов Ю.В., Присяжный В.Д., Гафуров М.М., Яремчук Г.Г. // Укр. хим. журн. – 1989. – **55**, № 1. – С. 19 – 22.
4. Chen-Yang Y.W., Chen H.C., Lin F.G. et al. // Sol. State Ion. – 2003. – **156**, N 3-4. – P. 383 – 392.
5. Гафуров М.М., Присяжный В.Д., Алиев А.Р. // Укр. хим. журн. – 1993. – **59**, № 10. – С. 1015 – 1019.
6. Гафуров М.М. В сб. Оптические, фотоэлектрические и релаксационные явления в конденсированных средах. – Махачкала, 1990. – С. 29 – 56.
7. Гафуров М.М. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1989. – **50**, № 1. – С. 51 – 54.
8. Войт А.В., Войт Е.И., Сергиенко Е.И. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 6. – С. 1037 – 1043.
9. Френкель Я.И. Собр. избр. трудов. Т. III. – Л., 1975.
10. Раков А.В. – Труды ФИАН. – 1964. – **27**. – С. 111 – 149.
11. Кириллов С.А., Ревелис И.Я. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1973. – **11**, № 5. – С. 934 – 936.
12. Бондарев А.Ф., Корицунов А.В. В кн. Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах. – Самарканд, 1969. – С. 85 – 89.