

УДК 544.236.2:543.429.23

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТРОЕНИЕ СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ $ZrF_4-BiF_3-MF_2$
($M = Sr, Ba, Pb$) ПО ДАННЫМ ЯМР, ИК И КР СПЕКТРОСКОПИИ**© 2010 **В.Я. Кавун***, А.Б. Слободюк, Е.И. Войт, С.Л. Синябрюхов, Е.Б. Меркулов,
В.К. Гончарук*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 14 июля 2009 г.*

Методами ЯМР (^{19}F), ИК и КР спектроскопии (включая MAS ЯМР ^{19}F) изучена ионная подвижность и строение ряда новых стекол в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$) в диапазоне температур 180—500 К. Интервал температур, в котором доминирующей формой ионных движений становится диффузия ионов фтора, определяется природой катиона M^{2+} . Рассмотрены факторы, определяющие базовую модель строения стекол в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$) и условия, при которых возможно участие полиэдров висмута в построении сетки стекла. По данным импедансной спектроскопии исследованные стекла обладают сравнительно высокой ионной проводимостью ($\sigma \geq 10^{-4}$ См/см выше 480 К).

Ключевые слова: фториды циркония, висмута, бария, свинца, стронция, фтороцирконатные стекла, спектры ЯМР ^{19}F , ИК и КР, ионная подвижность и проводимость, строение.

Поиск новых стекол, обладающих приемлемыми для практических целей оптическими, электрофизическими и другими свойствами, является актуальной задачей проводимых в настоящее время исследований. Одно из направлений этих исследований — изучение фторо-ионной проводимости, поскольку на основе фторидных стекол возможно получение твердых электролитов для химических источников тока, сенсорных и других материалов. Стеклообразное состояние характеризуется определенным видом структурной разупорядоченности в аморфных телах, в результате которой в ряде неорганических систем получены стекла с высокой ионной проводимостью (до $10^{-2}-10^{-4}$ См/см) [1—3]. В силу ряда причин особое место занимают фтороцирконатные стекла (в том числе и с добавками трифторида висмута), многочисленные исследования которых связаны с поиском новых составов и установлением критериев их образования [3—7]. В качестве примера можно привести последние исследования нового класса соединений — висмутфтороцирконатных стекол с добавками фторидов щелочных металлов [8, 9]. Более ранние исследования [10, 11] позволили оценить влияние трифторида висмута на структуру и свойства стекол в системе $InF_3-BaF_2-BiF_3$ и показать, что величина ионной проводимости в стекле $30InF_3-35BaF_2-35BiF_3$ находится на уровне лучших показателей для фторидных стекол, известных на то время в литературе: $\sigma = 1,4 \times 10^{-4}$ См/см (440 К) [3].

В данном сообщении обсуждаются результаты исследования ионной подвижности и строения новых висмутфтороцирконатных стекол (ВФЦС) в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$) с целью поиска стекол с определенными функциональными свойствами.

* E-mail: kavun@ich.dvo.ru

Характеристические температуры (T_g , К) и характеристики ионной проводимости ВФЦС в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$)

Состав шихты, мол. %	T_g	T_x	T_c	E_a , эВ	σ , См/см
45ZrF ₄ —35BiF ₃ —20SrF ₂ (I)	518	572	579	0,66 ± 0,01	1,2×10 ⁻⁴ (493 К)
45ZrF ₄ —35BiF ₃ —20BaF ₂ (II)	520	607	634	0,66 ± 0,02	1,7×10 ⁻⁴ (493 К)
45ZrF ₄ —35BiF ₃ —20PbF ₂ (III)	493	561	567	0,65 ± 0,01	4,0×10 ⁻⁴ (492 К)
50ZrF ₄ —40BiF ₃ —10BaF ₂ (IV)	512	574	579	0,63 ± 0,01	6,7×10 ⁻⁵ (492 К)
50ZrF ₄ —20BiF ₃ —30BaF ₂ (V)	538	617	632	0,62 ± 0,01	4,3×10 ⁻⁵ (493 К)
50ZrF ₄ —10BiF ₃ —40BaF ₂ (VI)	561	605	625	0,65 ± 0,02	9,2×10 ⁻⁵ (493 К)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения стекол в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$) описана ранее [12, 13]. Состав исследуемых ВФЦС, температура размягчения T_g , начала кристаллизации T_x и максимума пика кристаллизации T_c для рассматриваемых стекол представлены в таблице. Термические свойства стекол I—VI изучали на дифференциальном сканирующем калориметре (DSC-204-F1 NETZCH) с использованием методики определения характеристических температур, приведенной в [13].

Спектры ЯМР ^{19}F записывали на спектрометрах фирмы БРУКЕР SWL 3-100 (84,66 МГц) и AV-300 (282,404 МГц — ^{19}F) в диапазоне температур 180—500 К. Методики измерения второго момента S_2 спектров ЯМР (в Гс²), ширины линии ΔH на половине высоты (в кГц) и химического сдвига (ХС), δ (в м.д. относительно жидкого эталона C_6F_6 с точностью до 2 %) описаны в работах [9, 10]. Здесь же выполнена оценка энергии активации E_a локальных движений ионов при использовании формулы Уо—Федина [14] (в кДж/моль с ошибкой не более ±3 кДж/моль) и интегральной интенсивности узкой и широких компонент спектров ЯМР ^{19}F (с точностью до 5 %), отвечающих подвижным ($\nu_c > 10^4$ Гц, ν_c — частота корреляции [14]) и "неподвижным" ($\nu_c \leq 10^4$ Гц) ионам F^- .

КР спектры образцов регистрировали на спектрометре TRiVista 777 (лазер Ar: $\nu = 4880$ и 5145 \AA , $W = 200$ мВт) под углом рассеяния 90° с разрешением 2 см^{-1} . Спектры снимали с тонких стекольных пластинок и мелкодисперсных образцов для кристаллических объектов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные спектры ЯМР ^{19}F исследуемых стекол при разных температурах представлены на рис. 1. Трансформация спектров при вариации температуры обусловлена изменением динамического состояния резонирующих ядер группировок циркония (висмута), формирующих сетку стекла. При $T < 250$ К спектры ЯМР стекол с разными двухвалентными катионами состоят, как минимум, из двух линий с химическим сдвигом (200 ± 10) и (70 ± 20) м.д. (см. рис. 1). Второй момент спектров ЯМР ^{19}F в магнитных полях 21,14 и ~70,5 кГс существенно различается по величине, что может быть связано с вкладом анизотропии ХС в форму спектра при низких температурах [14—17]. Форма линии и значения S_2 спектров ЯМР ^{19}F (11,5—12,5 Гс² в области температур 200—250 К в магнитном поле 21,14 кГс) позволяют предположить, что при температуре

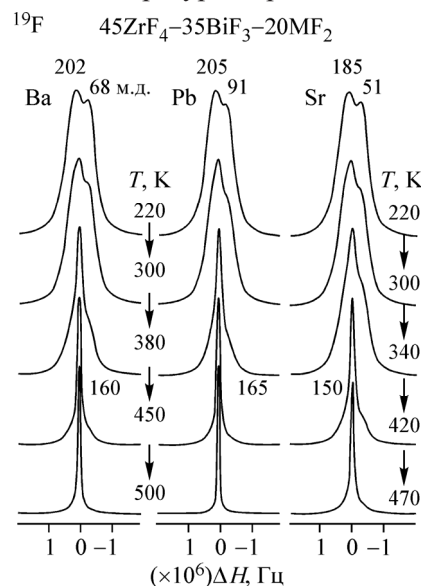


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F стекол 45 ZrF_4 —35 BiF_3 —20 MF_2 при изменении температуры

ниже 250 К во фторидной подсистеме отсутствуют ионные движения с частотой выше 10^4 Гц ("жесткая решетка" в терминах ЯМР [14]).

Появление в спектрах ЯМР ^{19}F стекол $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}_2$ при $T > 290, 310$ и 330 К ($\text{Pb} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Sr}$) "узкой" компоненты с ХС ≈ 165 м.д. (Ba, Pb) и 150 м.д. (Sr) (см. рис. 1) связано с переходом части фторидной подсистемы от жесткой решетки к локальным движениям. Анализ температурной зависимости формы линии и ширины спектра ΔH показывает, что низший интервал температур, в котором развивается этот процесс, характерен для стекла III ($E_a \approx 46$ кДж/моль), имеющего более низкое значение T_g по сравнению с другими аналогичными по составу стеклами (см. таблицу). По мере повышения температуры интенсивность узкой компоненты растет (с одновременным ее сужением), а широких линий уменьшается, что свидетельствует об увеличении числа высокоподвижных фторсодержащих группировок в стекле. Число мобильных ионов фтора при 450 К выше в стекле, содержащем ионы свинца ($\approx 75\%$), по сравнению со стеклами II и I (≈ 65 и 60% соответственно). Учитывая форму линий, значения второго момента и ширину компонент в спектрах ЯМР ^{19}F , можно полагать, что локальные движения (наряду с жесткой решеткой) остаются основным видом движений ионов во фторидной подрешетке для стекол с любым катионом M^{2+} в области температур $350\text{—}450$ К. В диапазоне $450\text{—}500$ К во фторидной подрешетке стекол I—III появляется диффузия, о чем свидетельствуют данные ЯМР ^{19}F . В частности, спектр ЯМР ^{19}F стекла, содержащего ионы свинца, при 500 К состоит из практически одиночной лоренцевой линии ($\delta \approx 165$ м.д.) с шириной $\approx 6,8$ кГц и вторым моментом менее 2 Гс 2 ($B_0 = 7,05$ Т). При тех же условиях в спектре ЯМР "бариевого" стекла 96% площади спектра занимает узкая компонента лоренцевой формы с $\delta = 160$ м.д. и $\Delta H \approx 10,5$ кГц. Необходимо отметить, что результаты многочисленных исследований ионной подвижности во фторсодержащих системах показывают, что ширина резонансной линии, отвечающей трансляционной диффузии ионов фтора, лежит, как правило, в диапазоне $1000\text{—}4000$ Гц, а величина второго момента обычно меньше $0,1$ Гс 2 [14—17]. В нашем случае для стекол I—III ширина линии при данной температуре зависит от природы катиона M^{2+} , а сравнительно большие ΔH при наличии диффузии во фторидной подрешетке, по-видимому, связаны с неполным усреднением диполь-дипольных взаимодействий магнитных ядер. В пользу присутствия диффузии во фторидной подрешетке стекол I—III выше 450 К может свидетельствовать высокая ионная проводимость этих стекол: $\sigma > 10^{-4}$ См/см при $T \geq 480$ К.

Таким образом, в исследованных ВФЦС с добавками фторидов Sr, Ba и Pb с повышением температуры от 180 до 500 К во фторидной подсистеме наблюдается переход от жесткой решетки к диффузии через промежуточный этап, связанный с реализацией локальных движений. Учитывая, что структура фтороцирконатных стекол, как правило, образована полиэдрами циркония ZrF_n , связанными между собой в слои или цепи [17, 18], можно предположить, что наиболее вероятной формой локальных движений в стеклах в области $350\text{—}450$ К являются реориентации группировок ZrF_n . Для оценки координационного числа (КЧ) ионов циркония в этих группировках и выяснения роли трифторида висмута в процессах формирования структуры стекол I—VI дополнительно была привлечена ИК и КР спектроскопия, данные которой позволили, например, установить существование полиэдров висмута в составе стекол в системе $\text{InF}_3\text{—BiF}_3\text{—BaF}_2$ [10, 19].

Известно [20—23], что в колебательных спектрах фтороцирконатных стекол наблюдаются интенсивные полосы в области $600\text{—}450$ см $^{-1}$, отвечающие преимущественно валентным колебаниям связей $\text{Zr—F}_{\text{конц}}$ в решетке, а в диапазоне $470\text{—}350$ см $^{-1}$ регистрируются полосы, соответствующие валентным колебаниям $\text{Zr—F}_{\text{мост}}$ группировки ZrF_n .

КР спектры трифторида висмута, структура которого образована 8-координированными полиэдрами Bi, объединенными в каркас [24], характеризуются рядом полос, среди которых наиболее интенсивные пики имеют следующие частоты (рис. 3): 311 (с), 271 (с), 248 (с), отвечают валентным симметричным колебаниям Bi—F , 213 (шир) и 115 (с) см $^{-1}$ — деформационным и решеточным колебаниям группировки BiF_8 , которые при сохранении кристаллической структурной единицы в решетке стекла должны отразиться в спектрах. В ИК спектрах полосы

валентных колебаний $\nu_{as} Bi-F$ расположены в области 455 и 380 см^{-1} [10, 19]. Валентное полносимметричное колебание $\nu_s Bi-F$ в области 490 см^{-1} малоинтенсивно.

Практически одинаковый характер ИК спектров (две интенсивные широкие полосы в области $460-480$ и $260-280\text{ см}^{-1}$, принадлежащие антисимметричным валентным колебаниям $\nu_{as} Zr-F_{конц}$ и антисимметричным деформациям группировки ZrF_n соответственно) и ЯМР ^{19}F спектров (ниже 250 К) стекол **I-III**, может свидетельствовать о близости структурных мотивов стекол данного состава. В КР спектрах наблюдается наиболее интенсивная полоса полносимметричного валентного колебания $\nu_s Zr-F_{конц}$ (ν_1) с максимумом в области $500-600\text{ см}^{-1}$ и заметно плечо $470-480\text{ см}^{-1}$, интенсивность и положение которых зависит от содержания в стекле фторидов висмута и бария (стронция, свинца) при постоянной концентрации ZrF_4 . Учитывая высокочастотное положение ν_1 и высокое стехиометрическое отношение ($F/Zr > 6$), можно предположить, что базовая модель стекол **I-VI** имеет цепочечную структуру, построенную из полиэдров циркония с КЧ, равными 7 и 8, аналогичную решетке кристалла $\beta-BaZrF_6$. Остался нерешенным вопрос о роли трифторида висмута в структуре стекол **I-VI**: образуются ли полиэдры висмута и, если да, то каково их место в структуре стекла? Или же трифторид висмута отдает свои атомы фтора фтороцирконатной решетке и входит в состав стекла в виде внешнесферных катионов-модификаторов Bi^{3+} ?

Как уже отмечалось, спектры ЯМР ^{19}F стекол **I-III** ниже 250 К состоят по меньшей мере из двух линий, максимумы которых располагаются в области 200 ± 10 и 70 ± 20 м.д. (см. рис. 1). Для корректной интерпретации данных ЯМР был проведен анализ обычных (статических) спектров ЯМР ^{19}F и спектров ЯМР высокого разрешения (записанных с использованием методики MAS [25]; четырехмиллиметровые циркониевые роторы) стекол в системах ZrF_4-BiF_3-LiF , $ZrF_4-BiF_3-BaF_2$, ZrF_4-BaF_2-NaF и ZrF_4-BaF_2 с разным содержанием ZrF_4 или BiF_3 . При этом для ответа на вопрос о роли трифторида висмута в структуре стекла при разных его концентрациях основной анализ полученных результатов был проведен для стекол в системе $50ZrF_4-(50-x)BiF_3-xBaF_2$ (стекла **IV-VI**, см. таблицу) и стекла $5ZrF_4-50BiF_3-45LiF$.

Спектр ЯМР ^{19}F стекла $5ZrF_4-50BiF_3-45LiF$ при отсутствии локальных движений во фторидной подрешетке состоит из одиночного слабо асимметричного сигнала гауссовой формы с $\delta = 113$ м.д. (220 К), параметры которого близки параметрам резонансной линии в спектре ЯМР ^{19}F соединения BiF_3 ($\delta(BiF_3) = 112$ м.д., $T = 300\text{ К}$) с КЧ ($Bi^{3+}) = 8$ [24]. Учитывая то, что катионы-модификаторы M^{n+} во фтороцирконатных стеклах своих координационных полиэдров не образуют [4, 17, 19], можно полагать, что эта линия принадлежит группировкам висмута BiF_m . Следовательно, при малой концентрации ZrF_4 (не более $5-10\text{ мол.}\%$) сетку стекол в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_n$ формируют полиэдры висмута, аналогичные полиэдрам висмута в кристаллах. Другими словами, висмут в этом случае выступает как стеклообразователь. Данное заключение подтверждается и результатами анализа колебательных спектров этого стекла. В спектре КР наблюдается сдвиг полос, отвечающих за $\nu_s Bi-F$, в высокочастотную область ($311 \rightarrow 345$, $272 \rightarrow 290$, $248 \rightarrow 270\text{ см}^{-1}$), что может быть связано с упрочнением связи $Bi-F$ и, вероятнее всего, понижением КЧ иона Bi^{3+} . При этом в КР спектре данного стекла уже при такой небольшой концентрации ZrF_4 ($5\text{ мол.}\%$) отчетливо проявляются полосы в области $\sim 534\text{ см}^{-1}$ ($\nu_s Zr-F_{конц}$), $\sim 460\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} Zr-F_{конц}$) и связанная с симметричными решеточными движениями самих группировок ZrF_n полоса $\sim 159\text{ см}^{-1}$. Таким образом, наряду с полиэдрами висмута в структуре стекла $5ZrF_4-50BiF_3-45LiF$ уже при небольших концентрациях ZrF_4 заметно присутствие и группировок ZrF_n . Кроме того, по низкочастотному сдвигу полносимметричной моды валентного колебания в КР спектре можно предположить наличие мостиков $Bi-F-Zr$ в решетке стекла и считать ZrF_4 вторым стеклообразователем.

С увеличением содержания ZrF_4 характер спектров ЯМР ^{19}F рассматриваемых ВФЦС несколько изменяется, и при определенных концентрациях тетрафторида циркония ($\geq 45\text{ мол.}\%$) форма линии в отсутствие ионных движений с частотой выше 10^4 Гц уже практически не зависит от состава стекла (см. рис. 1 и 2). Спектр ЯМР ^{19}F бинарного стекла $60ZrF_4-40BaF_2$ имеет форму, аналогичную форме спектров ЯМР стекла $50ZrF_4-30BaF_2-20NaF$ и стекол в тройной

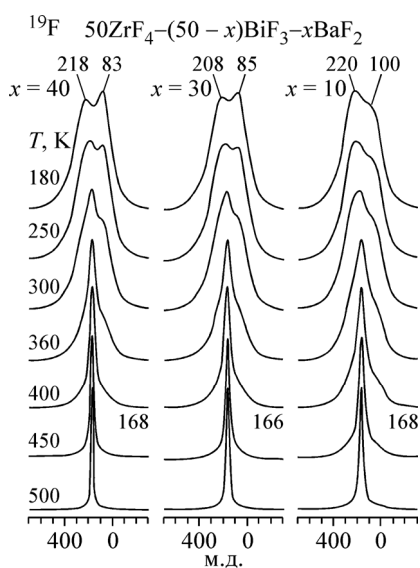


Рис. 2. Температурная трансформация спектров ЯМР ^{19}F стекол в системе $50\text{ZrF}_4-(50-x)\text{BiF}_3-x\text{BaF}_2$ при разной концентрации фторидов висмута и бария

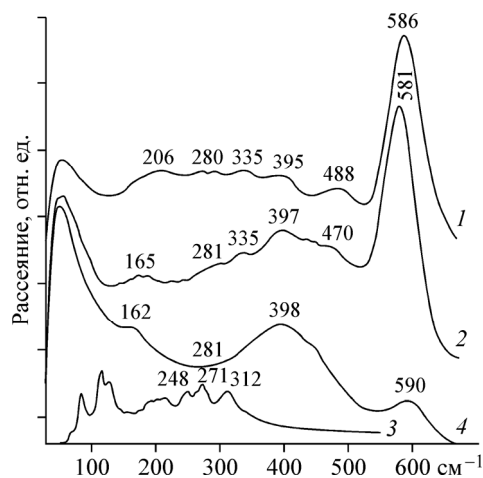


Рис. 3. КР спектры стекол: $60\text{ZrF}_4-40\text{BaF}_2$ (1), $50\text{ZrF}_4-10\text{BiF}_3-40\text{BaF}_2$ (2), $50\text{ZrF}_4-40\text{BiF}_3-10\text{BaF}_2$ (4) и кристалла BiF_3 (3)

системе $\text{ZrF}_4-\text{BiF}_3-\text{BaF}_2$. Наблюдаемый как минимум двухкомпонентный спектр ЯМР свидетельствует о структурной неоднородности фторидной подрешетки рассматриваемых стекол, что следует из анализа спектров MAS ЯМР ^{19}F . И хотя используемая частота вращения образца ($10 \rightarrow 18$ кГц) недостаточна для полного разрешения спектра ЯМР исследуемых стекол в поле 7,05 Т, тем не менее, удастся выделить две компоненты с изотропными ХС (δ_{iso}) 173 и 139, 175 и 141, 167 и 145 м.д. для стекол $60\text{ZrF}_4-40\text{BaF}_2$, $50\text{ZrF}_4-10\text{BiF}_3-40\text{BaF}_2$ и $50\text{ZrF}_4-40\text{BiF}_3-10\text{BaF}_2$ соответственно. Использование более высокой частоты вращения образца (до 30 кГц) для стекол $(100-x)\text{ZrF}_4-x\text{BaF}_2$ ($22 \leq x \leq 42$ мол.%) в поле 4,7 Т позволило авторам [26] получить спектры высокого разрешения и выделить компоненты, отвечающие определенным позициям атомов фтора в структуре стекла. Компьютерная симуляция показала, что спектр MAS ЯМР ^{19}F стекла $58\text{ZrF}_4-42\text{BaF}_2$ (как впрочем, и других стекол в этой системе) при комнатной температуре можно представить тремя гауссовыми компонентами с ХС 209, 181 и 146 м.д. с отношением интенсивностей линий, равным 26:45:29. Вариация состава стекла изменяет в спектре в основном положение первой компоненты (δ_{iso} растет от 209 до 242 м.д. при увеличении концентрации ZrF_4 от 58 до 78 мол.%) и не затрагивает ее интенсивности. В то же время происходит рост интенсивности основной компоненты (от 45 до 72 %) и уменьшение интенсивности третьей компоненты до 4 %. Анализ поведения ХС линий и их интенсивностей в спектрах MAS ЯМР ^{19}F кристаллических фтороцирконатов и барийфтороцирконатных стекол указывает на существование мостиковых атомов фтора типа $\text{Zr}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Zr}$, которым отвечает компонента с ХС ≈ 180 м.д., и двух типов концевых атомов фтора $\text{Zr}-\text{F}_{\text{конц}}$, один из которых образует связь $\text{Zr}-\text{F}_{\text{конц}}-\text{Ba}$ (компонента с $\delta_{\text{iso}} \approx 145$ м.д.), а другой связывает атом Zr с двумя атомами бария.

Найденные нами значения δ_{iso} двух компонент в спектрах MAS ЯМР ^{19}F исследуемых стекол сопоставимы с величиной ХС линий в спектрах MAS ЯМР ^{19}F стекол $(100-x)\text{ZrF}_4-x\text{BaF}_2$ ($22 \leq x \leq 42$ мол.%). К сожалению, нам не удалось определить изотропный химический сдвиг третьей компоненты, хотя характер формы статических спектров не исключает ее присутствия. Учитывая данные изложенного выше анализа и сравнивая параметры спектров ЯМР стекол в системах $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2$, $\text{ZrF}_4-\text{BaF}_2-\text{NaF}$ и $\text{ZrF}_4-\text{BiF}_3-\text{BaF}_2$ при различных концентрациях соответствующих фторидов, можно утверждать, что компонента с $\delta_{\text{iso}} \approx 173 \pm 5$ м.д. принадлежит мостиковым атомам фтора $\text{Zr}-\text{F}_{\text{мост}}-\text{Zr}$ в полиэдрах ZrF_n ($n = 7, 8$). Компоненту с ХС \approx

$\approx 142 \pm 3$ м.д., по-видимому, следует отнести к концевым атомам фтора в циркониевом полиэдре, которые, вероятнее всего, связаны с атомом бария либо висмута, поскольку замена ионов бария ионами висмута практически не отражается на ХС этой линии. Данные ЯМР ^{19}F для стекол, содержащих не менее 45 мол.% ZrF_4 , не дают однозначного ответа на вопрос, присутствуют ли в структуре рассматриваемых стекол фторсодержащие полиэдры висмута. Для разрешения этой проблемы были привлечены данные ИК и КР спектроскопии.

Как уже отмечалось выше, данные колебательной спектроскопии указывают на присутствие полиэдров ZrF_n в структуре стекол **I—VI**. При этом, согласно предполагаемой корреляции между частотой полностью симметричного валентного колебания $Zr-F$ (область $600-500$ cm^{-1}) в КР спектрах и значением КЧ иона циркония [18, 23] и учитывая высокое молярное отношение $F/Zr > 6$, можно полагать, что структура стекол **IV—VI** содержит в основном полиэдры Zr с КЧ 8, связанные мостиковыми связями. Наличие интенсивной полосы 397 cm^{-1} ($\nu_s Zr-F_{\text{мост}}$) также подтверждает существование в решетке мостиковых связей, которым в спектрах ЯМР ^{19}F отвечает компонента с ХС $\approx 173 \pm 5$ м.д. При этом в ИК спектрах стекол **I—VI** нет отдельных полос, которые могли бы принадлежать фторвисмутным группировкам. С другой стороны, в спектре КР стекла **VI** ($F/Zr = 6,2$) регистрируют три полосы с максимумами $165, 397$ и 581 cm^{-1} (см. рис. 3), положение которых в спектре незначительно зависит от содержания трифторида висмута. При увеличении концентрации BiF_3 от $10 \rightarrow 40$ мол.% значения этих частот составляют $162, 398$ и 590 cm^{-1} . Одновременно наблюдается заметное размывание первых двух полос, увеличение относительной интегральной интенсивности полосы, соответствующей колебаниям $Zr-F_{\text{мост}}$, и значительное снижение интенсивности третьей полосы. Однако новых полос в спектрах КР не появляется. Уменьшение интенсивности полосы $580-590$ cm^{-1} можно объяснить снижением количества связей $Ba-F_{\text{конц}}-Zr$ в структуре стекла. Незначительный сдвиг, увеличение интегральной интенсивности и размывание полос в области мостиковых колебаний свидетельствуют об образовании связей $Bi-F_{\text{конц}}-Zr$. При этом связь атома Bi с атомами фтора фтороцирконатной решетки менее слабая, чем в трифториде висмута, так как характерных для кристалла BiF_3 полос в спектре не появилось. Таким образом, наблюдаемый колебательный спектр стекол **V** и **VI** можно полностью сопоставить колебательным модам фтороцирконатной решетки.

Учитывая эти и вышеизложенные данные, можно предположить, что способность циркония образовывать более прочные связи $Zr-F$ и относительно высокое содержание тетрафторида циркония в стеклах ($45-50$ мол.%) в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($F/Zr > 6$) препятствует образованию собственных полиэдров висмута и участию их в построении сетки стекла. Катионы Bi^{3+} в решетке изучаемых стекол, по-видимому, выступают как "модификаторы", занимая места Ba^{2+} (их ионные радиусы близки), связываясь с фтороцирконатной цепью ионными связями. Другими словами, вероятность образования полиэдров висмута, аналогичных кристаллическим, при концентрациях ZrF_4 выше 45 мол.% незначительна. Тем не менее при концентрациях ZrF_4 менее 10 мол.% и BiF_3 более 35 мол.% присутствие полиэдров BiF_m в стеклах в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_n$, несомненно, имеет место.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер ионных движений в стеклах, образующихся в системах $ZrF_4-BiF_3-MF_2$ ($M = Sr, Ba, Pb$), определяется несколькими факторами. При одинаковой концентрации в стекле вводимых добавок (фторидов стронция, бария или свинца) степень связанности различных координационных полиэдров между собой определяет базовую модель структуры ближнего порядка и динамические свойства фторидной подсистемы. С повышением температуры от 220 до 500 К во фторидной подсистеме наблюдается переход от жесткой решетки к диффузии через промежуточный этап, связанный с реализацией локальных движений различных фторсодержащих группировок циркония (висмута), формирующих сетку стекла. Самый низкий интервал температур, в котором развивается этот процесс, характерен для стекла $45ZrF_4-35BiF_3-20PbF_2$, имеющего наименьшее значение T_g по сравнению с другими (аналогичными по составу) стеклами (см. таблицу). Это же стекло имеет наиболее высокую ионную проводимость по сравне-

нию со стеклами $45\text{ZrF}_4\text{—}35\text{BiF}_3\text{—}20\text{MF}_2$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$). Отмеченные факты, вероятнее всего, обусловлены высокой поляризующей способностью ионов Pb^{2+} , что, как известно [16], оказывает положительное влияние на динамику ионов фтора, которые в ВФЦС осуществляют ионный транспорт.

Согласно предварительным данным электрофизических измерений, фторидные стекла в системах $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3\text{—MF}_2$ обладают высокой ионной проводимостью (см. таблицу) и, следовательно, могут быть использованы при создании функциональных материалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kahnt H. // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – **203**. – P. 225 – 231.
2. Aniya M. // Solid State Ion. – 2000. – **136-137**. – P. 1085 – 1089.
3. Сорокин Н.И. // Успехи химии. – 2001. – **70**. – С. 901 – 908.
4. Lucas J. // J. Fluor. Chem. – 1995. – **72**. – P. 177 – 181.
5. Федоров П.П. // Неорган. материалы. – 1997. – **33**. – С. 1415 – 1424.
6. Deit C., Poulain M. // J. Non-Cryst. Solids. – 1997. – **213&214**. – P. 49 – 54.
7. Stamboulis A., Hill R.G., Law R.V. // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – **251**. – P. 3289 – 3295.
8. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Логовец Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2008. – **53**. – С. 467 – 473.
9. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синячихин С.Л. и др. // Неорган. материалы. – 2009. – **45**. – С. 358 – 365.
10. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К., Игнатьева Л.Н. // Физ. и хим. стекла. – 2000. – **26**. – С. 414 – 419.
11. Кавун В.Я., Сорокин Н.И., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. // Неорган. материалы. – 2001. – **36**. – С. 1008 – 1010.
12. Меркулов Е.Б., Логинов Н.А., Гончарук В.К., Ярошенко Р.М. // Физ. и хим. стекла. – 2007. – **33**. – С. 149 – 154.
13. Merkulov E.B., Goncharuk V.K., Logoveev N.A. et al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – **351**. – P. 3607 – 3609.
14. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
15. Габуда С.П., Гагаринский Ю.В., Полищук С.А. ЯМР в неорганических фторидах. – М.: Атомиздат, 1978.
16. Бузник В.М. Ядерная спектроскопия неорганических фторидов. – Владивосток: Дальнаука, 1997.
17. 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.
18. Войт Е.И., Войт А.В., Сергиенко В.И. // Физ. и хим. стекла. – 2001. – **27**. – С. 298 – 311.
19. Игнатьева Л.Н., Меркулов Е.Б., Стремоусова Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2006. – **51**. – С. 1744 – 1748.
20. Phifer C.C., Gosztola D.J., Kieffer J., Angell C.A. // J. Chem. Phys. – 1991. – **94**. – P. 3439 – 3450.
21. Walrafen G.E., Hokmabadi M.S., Guha S., Krishnan P.N. // J. Chem. Phys. – 1985. – **83**. – P. 4427 – 4443.
22. Kawamoto Y., Sakaguchi F. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1983. – **56**. – P. 2138 – 2141.
23. Войт А.В., Войт Е.И., Сергиенко В.И. // Физ. и хим. стекла. – 2001. – **27**. – С. 298 – 311.
24. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 2. – М.: Мир, 1987.
25. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир, 1980.
26. Youngman R.E., Sen S. // Solid State NMR. – 2005. – **27**. – P. 77 – 89.