

## КОМПЛЕКСНО - КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

Е.М. Петрова, А.А. Шубин\*

*В работе проведен анализ результатов исследования стекол и расплавов на основе фторида алюминия с позиций комплексно-кластерной модели. Предложены диаграммы распределения структурных единиц для модельных систем  $AlF_3 - MeF$  и  $AlF_3 - MeF_2$ . Показано, что основными структурными единицами являются комплексы  $[AlF_6]^{3-}$  и  $[AlF_4]^-$ . В отличие от большинства фторидных стеклообразующих систем комплексы  $[AlF_6]^{3-}$  и  $[AlF_4]^-$  не образуют полимерных цепочек, а существуют в изолированном состоянии. Предложенная модель подтверждается проведенными ИК-спектроскопическими исследованиями стекол системы  $AlF_3 - BaF_2 - MgF_2$ .*

Ранее в работах [1, 2] на примере стеклообразных систем на основе  $GaF_3$ ,  $InF_3$  были сформулированы принципы формирования структуры фторидных стекол с использованием комплексно-кластерной модели. Предложенный подход позволяет описать процесс и нюансы формирования стеклообразной сетки на уровне среднего порядка в широком концентрационном диапазоне стеклообразной системы.

Было установлено, что в концентрационном диапазоне стеклообразователя существует некая критическая концентрация, при которой возникает бесконечный разветвленный кластер. Критическая концентрация (точка перколяции) определяет функциональность комплекса, которая может быть разной для разных стеклообразователей и зависит в первую очередь от геометрических размеров комплексного иона. В работах [1, 2] подбор модельных систем (стекла на основе  $GaF_3$ ,  $InF_3$ ) для изучения среднего порядка в стеклах подразумевал неизменность первой координационной сферы металла стеклообразователя. Так, известно, что в

---

\* © Е.М. Петрова, А.А. Шубин, Красноярский государственный университет, 2006; chem\_phys@lan.krasu.ru

этих стекол координационное число стеклообразователей равно 6 и неизменно во всем концентрационном диапазоне бинарной системы.

Таким образом, проблема установления среднего порядка и закономерностей формирования топологии неупорядоченной сетки значительно усложняется, если для стеклообразователя существует возможность изменения координационного числа. Для решения такой задачи наиболее подходящей из известных фторидных стеклообразующих систем можно считать расплавы на основе фторида алюминия. Так, согласно результатам ряда работ, например [3, 4], стеклообразователь  $\text{AlF}_3$  может формировать комплексы с разными координационными числами, а именно  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  и  $[\text{AlF}_4]^-$ .

Так, в работе [3] для стекол  $50\text{AlF}_3 - 50\text{MeF}_2$  (Me = элементы IIa группы) анализ спектров КР, содержащих две отчетливые полосы в области  $530 \text{ см}^{-1}$  и  $614 \text{ см}^{-1}$ , авторами трактуется как сигнал от присутствующих в стекле группировках  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  и  $[\text{AlF}_4]^-$  соответственно. Причем при уменьшении концентрации  $\text{AlF}_3$  доля группировок  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  возрастает, а  $[\text{AlF}_4]^-$  - уменьшается.

Вывод о существовании двух комплексов алюминия сделан также авторами работы [4] на основании анализа спектров КР расплава криолита. Отмечается, что в расплаве  $50\text{AlF}_3 - 50\text{MeF}$  (Me - щелочной металл) содержатся лишь комплексные ионы  $[\text{AlF}_4]^-$ . Уменьшение концентрации  $\text{AlF}_3$  до 25 мол. % приводит к их постепенному замещению ионами  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . Ниже 25 мол. %  $\text{AlF}_3$  в расплаве существуют лишь шестикоординированные комплексные ионы.

Однако, как считает Kawamoto [5], существование группировок  $[\text{AlF}_4]^-$  в твердом состоянии, в частности в стеклах, сомнительно, и нет основания полагать, что выводы, сделанные только на основании данных для расплава  $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$ , можно однозначно распространить на другие системы. Возможное присутствие в стеклах тетраэдрических группировок  $[\text{AlF}_4]^-$ , тем не менее, допускается и связывается либо с быстрой закалкой расплава, либо с частичной метастабильзацией, свойственной стеклам [5].

#### Экспериментальная часть

В данной работе представлен анализ и интерпретация результатов исследования стекол системы  $x\text{AlF}_3 - y\text{BaF}_2 - z\text{MgF}_2$ , где  $x = 20 \div 60$ ,  $y = 18 \div 48$ ,  $z = 12 \div 32$  мол. % методом ИК-спектроскопии [6].

Синтез образцов проводили в закрытом платиновом тигле с подачей инертного газа (Ar) в муфельную печь. Расплав после выдержки при температуре 1320 К в течение 15 минут выливали между двумя медными вращающимися дисками, охлаждающимися жидким азотом. Оценочная скорость охлаждения расплава по данной методике составляла  $\sim 10^5 \text{ К/с}$  [7, 8], что позволило получить прозрачные чешуйки стекла в широком диапазоне концентрации стеклообразователя.

ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре SPECORD-75IR в частотном диапазоне от 2200-400  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре. Образцы тщательно перетирали в агатовой ступке, а затем в виде суспензии в вазелиновом масле наносили на подложку из NaCl. В ИК-спектрах поглощения стекол наблюдали только полосы, отнесенные к колебаниям образующихся в стекле группировок. Присутствие полос примесей не обнаружено.

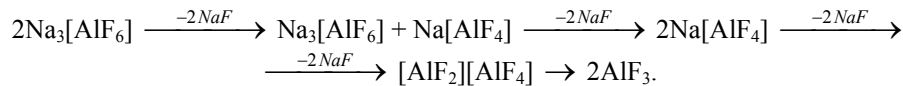
Разбиение ИК-спектров на компоненты осуществлялось в предположении, что суммарный пик поглощения является линейной комбинацией подспектров гауссовой формы. При этом коэффициент корреляции модельного приближения был не хуже 0,9.

#### Результаты и их обсуждение

Анализ полученных результатов целесообразно провести в сравнении с опубликованными ранее данными по строению фторалюминатных расплавов системы  $\text{AlF}_3 - \text{MeF}$ , где М – Li, Na, K, Cs [4]. Такой подход позволит провести анализ структуры в зависимости как от состава, так и от температуры системы. Первое подразумевает построение структурной модели в широком концентрационном диапазоне стеклообразователя, выявляющей перестройки как основных структурных элементов, так и способов их сочленения. Второе - установление закономерностей формирования структуры в зависимости от температуры расплава и скоростей охлаждения. Такой подход перспективен в силу возможности прогнозирования свойств расплавов и получения стекол с заданными характеристиками, удовлетворяющими требованиям к их практическому использованию.

Согласно кристаллохимическим оценкам [9] максимальная функциональность, под которой понимается число активных центров на стеклообразующий комплекс [10], может принимать значения: для  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  - 3, а для  $[\text{AlF}_4]^-$  - 2. Исходя из этого, строение основных структурных группировок в системах  $\text{AlF}_3 - \text{MeF}$  и  $\text{AlF}_3 - \text{MeF}_2$  можно представить следующим образом. В области малых концентраций  $\text{AlF}_3$  основной структурной единицей в расплавах этих систем будут комплексы  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и  $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$  соответственно (рис. 1). По мере повышения концентрации  $\text{AlF}_3$  будут возникать полиэдры с меньшим координационным числом. Схему превращения структурных единиц по мере повышения концентрации  $\text{AlF}_3$  можно представить в виде квазихимических реакций:

- Для системы  $\text{AlF}_3\text{--MeF}$ :



- Для системы  $\text{AlF}_3\text{--MeF}_2$ :

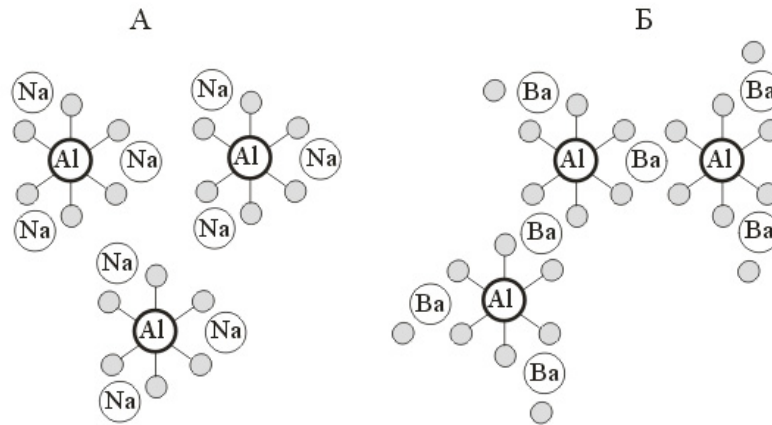
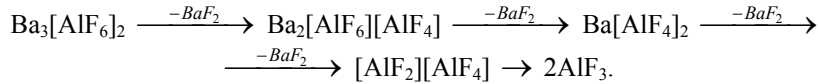


Рис. 1. Структура комплексов  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  и  $\text{Ba}_3[\text{AlF}_6]_2$  в расплавах  $\text{AlF}_3\text{--MeF}$  (А) и  $\text{AlF}_3\text{--MeF}_2$  (Б) систем соответственно

На основании данных схем можно предложить следующую зависимость мольных долей октаэдрических и тетраэдрических структурных единиц, а также переходного комплекса в зависимости от состава расплава (на рис. 2 обозначены как  $M_6$ ,  $M_4$  и  $M^*$ , соответственно).

Согласно зависимостям, представленным на рис. 2, в расплаве системы  $\text{AlF}_3\text{--MeF}$  отмечается появление, а выше 50 мол.% - исключительное присутствие тетраэдрических структурных единиц фторида алюминия. Октаэдрические структурные единицы в этом концентрационном диапазоне присутствуют в виде изолированных мономеров ( $M_6$ ). Выше 50 мол. %  $\text{AlF}_3$  с увеличением концентрации фторида алюминия наблюдается падение доли тетраэдрических группировок и возрастание доли молекулярного  $\text{AlF}_3$ , существующего в виде  $[\text{AlF}_4][\text{AlF}_2] \leftrightarrow 2\text{AlF}_3$ . О возможности существования иона  $\text{AlF}_2^+$  упоминается, в частности, в работе [11]. Следует отметить, что по условию компенсации зарядов в системе тетраэдрические структурные единицы  $[\text{AlF}_4]$  присутствуют исключительно в виде мономеров ( $M_4$ ).

Подобный рост числа тетраэдрических мономеров фторида алюминия, а также появление  $[\text{AlF}_2][\text{AlF}_4]$ , вероятно преобразующегося в молекулярную форму  $\text{AlF}_3$ , должно приводить к ограничению области стеклования. Действительно, опыт показывает [6, 7], что получение стеклообразных систем с содержанием  $\text{AlF}_3$  выше 60 мол. % затруднительно даже с применением специальных видов закалки расплава (впрыскивание расплава между вращающимися валами, охлаждаемыми жидким азотом). Возникновение молекулярного  $\text{AlF}_3$ , несомненно, должно приводить к его испарению. Данные по давлению паров в системе  $\text{AlF}_3\text{--NaF}$  [11] подтверждают выдвинутые предположения. Об этом же может свидетельствовать отсутствие полной диаграммы состояния системы  $\text{AlF}_3\text{--NaF}$ .

Для системы  $\text{AlF}_3\text{--MeF}_2$  в расплаве соотношение долей тетраэдрических и октаэдрических структурных единиц имеет подобный вид с той лишь разницей, что все характерные экстремальные точки смещены в область более высокой концентрации фторида алюминия (рис. 2Б). Это происходит из-за большего содержания фтор-ионов в системе, при замене  $\text{MeF}$  на  $\text{MeF}_2$ .

С целью подтверждения высказанных предположений рассмотрим результаты исследования методом ИК-спектроскопии стекол системы  $\text{AlF}_3\text{--BaF}_2\text{--MgF}_2$  с содержанием  $\text{AlF}_3$  в пределах 20 ÷ 55 мол. % [6].

В ИК-спектрах стекол можно выделить три полосы поглощения, которые располагаются в области 450, 590 и 720  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). Согласно [12] полоса в области 590  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям октаэдрической группировки  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . Низкочастотная полоса в области 450  $\text{см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям связи  $\text{Mg-F}$  на основании сравнения со спектром кристаллического  $\text{MgF}_2$ .

На рис. 4 А представлены концентрационные зависимости относительной площади парциальных спектров (S) стекол системы  $\text{AlF}_3\text{--MeF}_2$  (треугольные точки) и мольной доли (X') тетраэдрических и октаэдрических структурных группировок расплава системы  $\text{AlF}_3\text{--MeF}$  (круглые точки), приведенной в работе [4].

Можно отметить соответствие с данными, представленными на рис. 2. Как и на рис. 2, концентрация фторида алюминия, при которой доли тетраэдрических и октаэдрических структурных единиц сравнимы (рис. 4А), принимает значения 33 и ~ 53 мол. % для  $AlF_3 - MeF$  и  $AlF_3 - MeF_2$  соответственно.

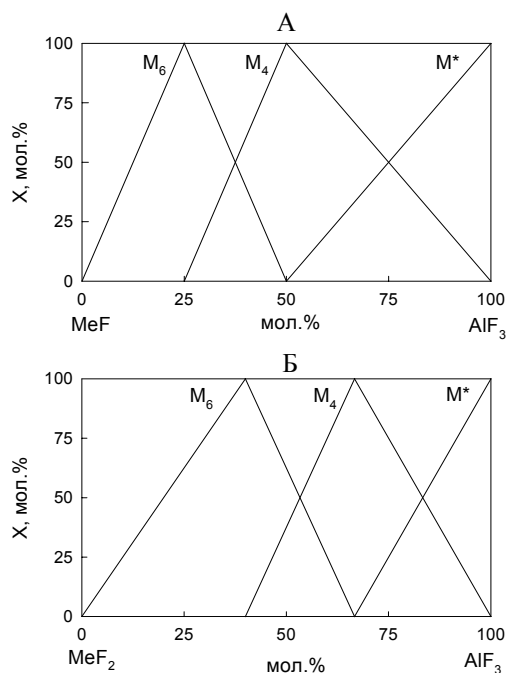


Рис. 2. Концентрационные зависимости молярной концентрации фракций  $M_6$ ,  $M_4$  и  $M^*$  в системах  $AlF_3 - MeF$  (А) и  $AlF_3 - MeF_2$  (Б)

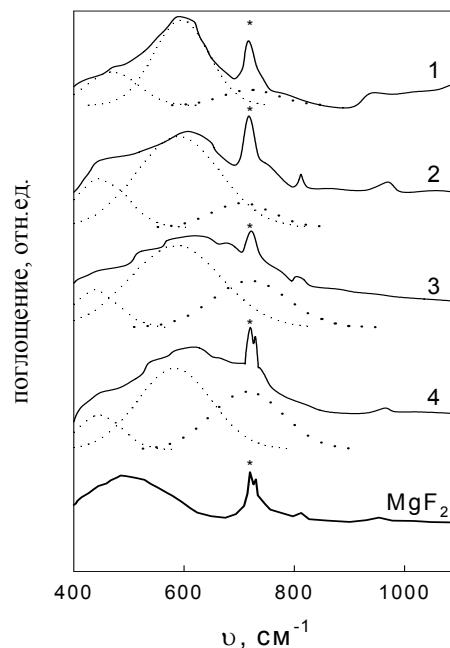


Рис. 3. Характерные спектры ИК поглощения и их разбиение на компоненты стекол системы  $AlF_3 - BaF_2 - MgF_2$  с содержанием  $AlF_3$  20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) мол.%, а также кристаллического  $MgF_2$ ; \*- отмечена полоса поглощения вазелинового масла

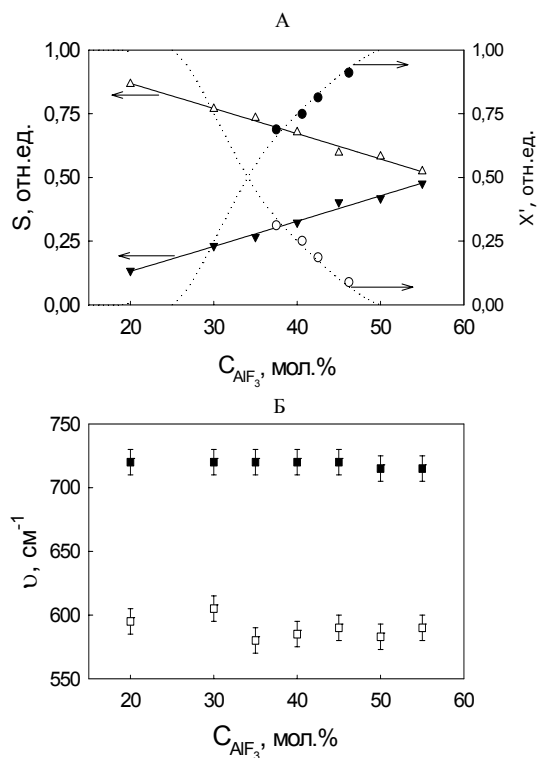


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительной площади парциальных спектров (А) и частоты максимумов парциальных спектров (Б) стекол на основе  $AlF_3$ . Белым и черным отмечены  $[AlF_6]^{3-}$  и  $[AlF_4]$  соответственно

При 20 мол. % фторида алюминия вклад данной полосы в суммарный спектр максимален (рис. 4А). По мере роста концентрации  $AlF_3$  ее вклад уменьшается с одновременным увеличением доли высокочастотной полосы, располагающейся в области  $720\text{ см}^{-1}$ . При максимальной концентрации  $AlF_3$  площади обоих подспектров становятся практически одинаковыми и составляют в сумме 90 % от площади спектра поглощения (рис. 4А).

По всей видимости, понижение координационного числа стеклообразователя, а следовательно, и увеличение жесткости связи  $Al-F$  приводят к появлению в спектре ИК поглощения высокочастотной полосы. Соответственно, максимум в области  $720\text{ см}^{-1}$ , вероятно, и следует отнести к колебанию связи  $Al-F$  в тетраэдрической группировке  $[AlF_4]^-$ . Отличительной особенностью исследованных фторалюминатных стекол является неизменность частот поглощения полос при увеличении концентрации стеклообразователя (рис. 4Б). Во всех известных стеклообразных системах (стекла на основе  $ZrF_4$ ,  $GaF_3$ ,  $InF_3$  и т.д.) увеличение концентрации стеклообразователя сопровождается ростом частоты поглощения, что однозначно интерпретируется процессом объединения стеклообразующих группировок в полимерные цепочки, образующие стеклообразную сетку. Причина тому - нехватка лигандов в системе. В данном же случае этого не наблюдается. Единственным объяснением неизменности частот поглощения (рис. 4Б) может быть отсутствие полимеризации комплексов. Вероятно, в отличие от большинства стеклообразователей алюминий, в силу очень маленького ионного радиуса, склонен в большей мере к понижению координационного числа, нежели к объединению в димеры, тримеры и т.д.

Таким образом, предложенная комплексно-кластерная модель стекол и расплавов на основе фторида алюминия подтверждается данными исследования стекол методом ИК-спектроскопии. Вероятно, аналогичная качественная картина должна наблюдаться и в системе  $AlF_3-MeF$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахвалов С.Г. Формирование представлений о строении фторидных стекол с позиций теории перколяции / С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова, В.В. Вальков и др. // ЖНХ. - 1997. - Т. 42. № 10. - С. 1636-1641.
2. Бахвалов С.Г. Исследование строения стекол на основе трифторидов галлия и индия методами ИК и ЯМР спектроскопии / С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова, А.И. Лившиц и др. // ЖСХ. - 1998. - Т. 39. № 5. - С. 798-807.
3. Стремоусова Е.А. Исследование строения стекол фторидов тяжелых металлов. Колебательная спектроскопия: Препринт № 736 Ф СО РАН ИФ им. Киренского / Е.А. Стремоусова, Л.Н. Игнатьева, В.М. Бузник и др. - Красноярск, 1993. 32 с.
4. Gilbert V., Mamantov G., Begun G.M. Raman spectra of aluminium fluoride containing melts and the ionic equilibrium in molten cryolite type mixtures// J.Chem.Phys. 1975. V. 62. № 3. P. 950-955.
5. Kawamoto Y., Kono A. Raman spectroscopic study of  $AlF_3-CaF_2-BaF_2$  glasses// J.Non-Cryst.Solids. 1986. V. 85. P. 335.
6. Бахвалов С.Г. ИК-спектроскопическое исследование системы  $AlF_3-BaF_2-MgF_2$  / С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова, А.А. Шубин и др. // Расплавы. - (в печати).
7. Халилев В.Д. Фторидные стекла / В.Д. Халилев, В.Л. Богданов // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1991. - Т. 36. № 5. - С. 593-602.
8. Мирошниченко И.С. Установка для кристаллизации сплава с большой скоростью / И.С. Мирошниченко, И.В. Салли // Заводская лаборатория. - 1959.- Т. 25. - С. 1398-1399.
9. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нарай-Сабо. - Будапешт: Изд. АН Венгрии, 1969. - 504 с.
10. Бахвалов С.Г. Формирование среднего порядка во фторидных стеклах / С.Г. Бахвалов, Е.М. Петрова, А.А. Шубин и др. // Физ. и хим. стекла. - 2000. - Т. 26. № 3. - С. 326-332.
11. Морозов И.В. Состав насыщенного пара системы криолит-алюминий. Ч. 1 / И.В. Морозов, А.Н. Рыков, Ю.М. Корнев и др. // Расплавы. - 1990. - № 4. - С. 111-114.
12. Игнатьева Л.Н. ИК-спектроскопическое исследование стекол на основе  $InF_3$  и  $AlF_3$  / Л.Н. Игнатьева, Р.М. Заклюкин, П.П. Федоров и др. // ЖСХ. - 2001. - Т. 24. № 4. - С. 677-684.

#### THE COMPLEX-CLUSTER MODEL OF GLASS AND MELTS STRUCTURE BASED ON ALUMINIUM FLUORIDE

E.M. Petrova, A.A. Shubin

*Investigations results of glass and melts based on aluminum fluoride on positions the complex-cluster model was carried out. Distribution structure units diagrams are offered for  $AlF_3 - MeF$  and  $AlF_3 - MeF_2$  model systems. It is shown, that basic structure units are  $[AlF_3]^{3-}$  and  $[AlF_4]^-$  complexes. The  $[AlF_3]^{3-}$  and  $[AlF_4]^-$  complexes do not form polymeric chains, and exist in a isolated condition, as against most fluoride glasses system. IR-researches of  $AlF_3 - BaF_2 - MgF_2$  glass system confirm the suggested model.*