

## НЕТРАДИЦИОННИ СЪТЪКЛА, СЪДЪРЖАЩИ $V_2O_5$ И $MoO_3$

Р. ЙОРДАНОВА\*, С. КАСАБОВ, Я. ДИМИТРИЕВ<sup>1</sup>, Д. КЛИСУРСКИ

Институт по обща и неорганична химия, БАН, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 11, 1113 София  
Факс: (02) 705024, ел. поща: reni\_11@abv.bg

<sup>1</sup> Химикотехнологичен и металургичен университет, 1756 София

### УВОД

Добре известно е, че  $SiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$  са основни стъклообразуващи оксиди и на тяхна основа са разработени редица марки промишлени стъкла. Известно е също, че при специални експериментални условия състави с участие на  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $TeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SeO_2$ ,  $Bi_2O_3$  могат да бъдат застъклени. Основният проблем при получаване на подобни „нетрадиционни“ стъкла е тяхната висока кристализационна способност и необходимостта от прилагане на високи скорости на охлаждане за фиксиране на стъкловидно състояние. Тези стъкла са важен обект за решаване на основни проблеми на стъкловидното състояние. През последното десетилетие изследванията на нетрадиционни стъкла, съдържащи  $V_2O_5$  и  $MoO_3$ , се развиха много успешно и някои състави се оказаха потенциални кандидати за получаване на полупроводникови материали [1–3], твърди електролити [4–7], превключващи елементи с памет [8,9], оптични филтри [10], материали с нелинейни оптични свойства [11,12].

В продължение на няколко години колектив от Института по обща и неорганична химия – БАН и Химикотехнологичния и металургичен университет – София провежда изследвания върху стъклообразуването в системи, съдържащи  $V_2O_5$  и  $MoO_3$ . От друга страна, тези системи са обект на дългогодишни изследвания в Института по обща и неорганична химия с цел получаване на високоактивни и селективни катализатори за реакции на окисление на алкохоли и въглеродороди [13–17]. Резултатите, представени в настоящия обзор, дават представа за развитие на едно друго изследователско направление в ИОНХ, свързано с изучаване на тези компоненти в аморфно състояние.

Целта на настоящата работа е да бъдат обобщени получените резултати, свързани със стъклообразуването, формирането на аморфни мрежи и прогнозирането на нови състави стъкла.

Изследванията бяха проведени в няколко насоки:

- Определяне на областите на стъклообразуване в неизследвани досега комбинации от условни стък-

лообразуватели  $V_2O_5$  и  $MoO_3$  в присъствие на  $Bi_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ .

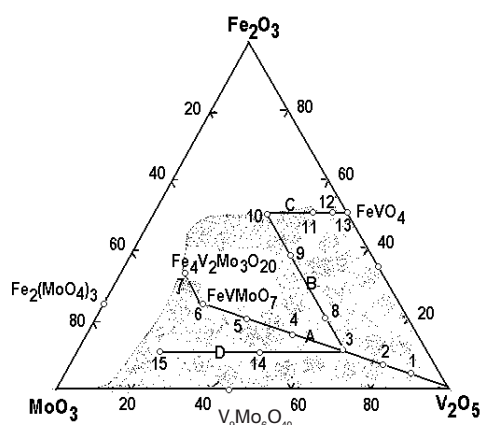
- Определяне на основните структурни единици, които участват в изграждане на мрежата на получените стъкла, и начина, по който те се свързват в нея.

- Търсене на корелация между състав, структура и тенденция към застъкляване.

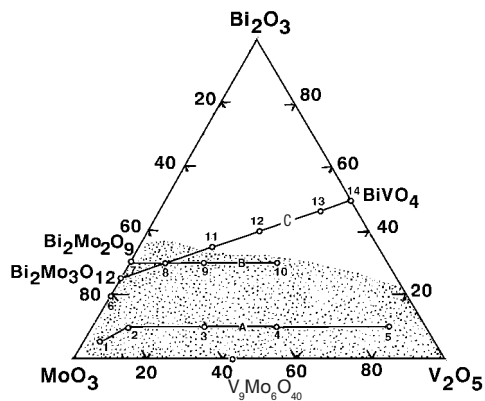
### СТЪКЛООБРАЗУВАНЕ

Първите ванадатни стъкла, съдържащи над 95 тегл. %  $V_2O_5$ , са получени в системата  $V_2O_5$ – $P_2O_5$  от Roscoe [18]. По-късно са определени границите на стъклообразуване в редица дву- [19] и трикомпонентни ванадатни системи с участие на типични модификатори ( $Na_2O$ ,  $CaO$  и др.) [20, 21] и в системи, съдържащи само условни стъклообразуватели [22–28]. Изследвания върху тенденцията за стъклообразуване в редица бинерни молибдатни системи с участие на модифициращи оксиди са проведени от Gossink [29].  $MoO_3$  е застъклен и в комбинация с традиционни [20, 21] и нетрадиционни стъклообразуватели [30–32].

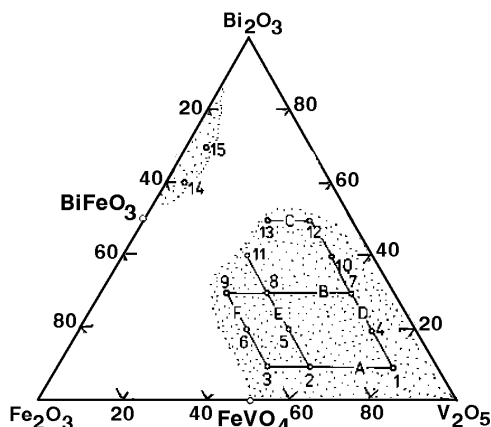
Обект на проведените от нас изследвания [33–39] са системите:  $MoO_3$ – $Bi_2O_3$ ,  $V_2O_5$ – $MoO_3$ – $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$ – $MoO_3$ – $Bi_2O_3$ ,  $MoO_3$ – $Bi_2O_3$ – $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$ – $Bi_2O_3$ – $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$ – $MoO_3$ – $Bi_2O_3$ – $Fe_2O_3$ . Поради



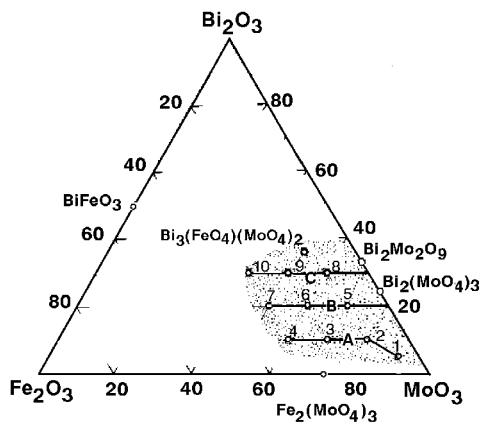
Фиг. 1. Област на стъклообразуване в системата  $V_2O_5$ – $MoO_3$ – $Fe_2O_3$



Фиг. 2. Област на стъклообразуване в системата  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $Bi_2O_3$

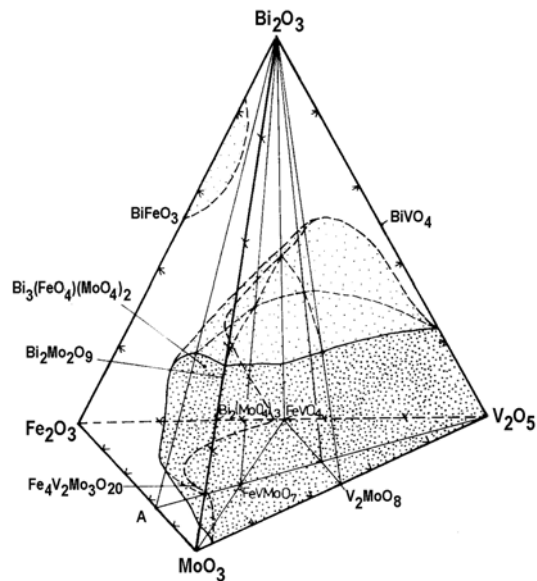


Фиг. 3. Област на стъклообразуване в системата  $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $Fe_2O_3$



Фиг. 4. Област на стъклообразуване в системата  $MoO_3$ - $Bi_2O_3$ - $Fe_2O_3$

високата кристализационна способност на стопилките, стъклата са получени при високи скорости на охлаждане –  $10^4$ – $10^5$  K/s. Установените области на стъклообразуване са показани на фигури 1–5. Стъклата са разположени в области от състави, богати на  $V_2O_5$  и  $MoO_3$ . Съдържанието на  $Bi_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  не превишава 50 мол.%. Следователно  $V_2O_5$  и  $MoO_3$  изпълняват роля на основни мрежобразуватели в изследваните системи.

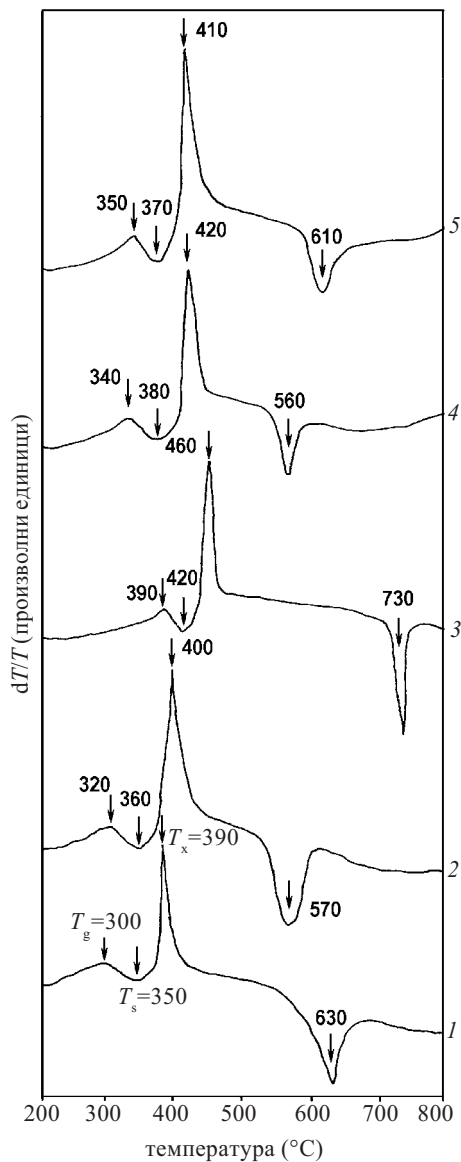


Фиг. 5. Област на стъклообразуване в системата  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $Bi_2O_3$ - $Fe_2O_3$

Чрез диференциално термичен анализ (ДТА) са определени основни технологични параметри на стъкловидното състояние (фиг. 6). Получени са нискотопими стъкла под  $900^\circ C$ . В зависимост от състава температурата на застъкляване,  $T_g$ , варира в интервала  $270$ – $440^\circ C$ , температурата на омекване,  $T_s$ , е в интервала  $290$ – $465^\circ C$  и температурата на кристализация,  $T_x$ , се изменя от  $340$  до  $550^\circ C$  [39]. Температурната разлика  $\Delta T = T_x - T_g$  за различните състави е в интервала  $30$ – $110^\circ C$ , което е указание за по-малката термична стабилност на получените стъкла в сравнение с класическите стъкла.

### СТРУКТУРА НА СТЬКЛА, СЪДЪРЖАЩИ $V_2O_5$ И $MoO_3$

Структурата на ванадатните стъкла е била обект на изследвания от различни автори [40–49]. С помощта на спектрални и дифракционни методи са получени няколко съществени резултати, отнасящи се до структурните единици, формиращи аморфни ванадатни мрежи. Преобладаващо е мнението, че мрежата на аморфен  $V_2O_5$ , подобно на кристала, е изградена от  $VO_5$  полиедри, в които се запазва ванадатната връзка  $V=O$  [40–45]. Други автори определят само  $VO_4$  групи в аморфен  $V_2O_5$  и обсъждат въпроса за съществуване на двойна връзка и в  $VO_4$  тетраедъра [46, 47]. Според Nabavi [48] и Horpe [49] в аморфен  $V_2O_5$  присъстват едновременно  $VO_5$  и  $VO_4$  единици. В действителност ванадатните стъкла притежават сложна структура с участие на различни структурни единици, определящи близкия порядък, които зависят от максималната температура на топене, газовата среда, скоростта на охлаждане.



**Фиг. 6.** ДТА криви на стъкла от системата  $V_2O_5-MoO_3-Bi_2O_3-Fe_2O_3$   
 1 –  $70V_2O_5, 10MoO_3, 10Bi_2O_3, 10Fe_2O_3$ ; 2 –  $50V_2O_5, 20MoO_3, 20Bi_2O_3, 10Fe_2O_3$ ; 3 –  $30V_2O_5, 30MoO_3, 20Bi_2O_3, 20Fe_2O_3$ ; 4 –  $20V_2O_5, 50MoO_3, 20Bi_2O_3, 10Fe_2O_3$ ; 5 –  $15V_2O_5, 70MoO_3, 10Bi_2O_3, 5Fe_2O_3$

Детайлно изследване на молибдатни стъкла, съдържащи оксиди на алкални елементи, са били проведени чрез ИЧ спектроскопия от Gossink [29]. Предполага се, че Мо участва в мрежата на стъклата под формата на  $MoO_6$  и  $MoO_4$  групи, подобно на кристалните молибдати. Чрез ИЧ спектроскопия и рентгенова дифракция е установено, че  $MoO_6$  групите са основните структурни единици в многокомпонентни стъкла с висок процент  $MoO_3$ , които в зависимост от състава и вида на другия компонент могат да се трансформират до  $Mo_2O_8$  ( $MoO_5$ ) и  $MoO_4$  [50–52].

Присъствието на  $Fe_2O_3$  в различни аморфни системи определя Мьосбауеровата спектроскопия като подходящ метод за структурни изследвания. С помощта на този метод е доказано, че в стъклата желязото може да бъде различно координирано спрямо кислорода ( $FeO_6$  и  $FeO_4$ ), както и да бъде в различна степен на окисление ( $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ ). Например в чисто боратно стъкло, съдържащо  $Fe_2O_3$ , присъстват само  $Fe^{3+}$  йони в октаедрична позиция [53,54], докато в боратни и боросиликатни стъкла, съдържащи модифициращ оксид [54,55], са определени само тетраедрично координирани  $Fe^{3+}$ . За подобни състави стъкла Kurkjian и съавтори [56] доказват едновременно присъствие на  $FeO_4$  и  $FeO_6$ . Според Nishida [57] в  $Me_2O-V_2O_5$  стъкла Fe е само в тетраедрично обкръжение, докато Kanchan [58] установява, че  $Fe^{3+}$  йоните заемат едновременно тетраедричните места на стъклообразователя и октаедричните места на модификатора.

Ванадатните и молибдатните фази са изключително удобни за структурно изследване с ИЧ спектроскопия поради присъствие на характеристични ивици, свързани с изолирани  $Me-O$  връзки от  $MeO_n$  полиедрите, ето защо тя е предпочетена като основен метод в проведените от нас изследвания. Структурната еволюция на многокомпонентни ванадатни и молибдатни стъкла се определя от химичната природа на внесенения втори компонент. Съществуващите в литературата структурни данни за кристални и аморфни ванадати и молибдати, получени въз основа на ИЧ спектроскопия, са посочени в таблици 1 и 2 [36,59].

### Инфрачервена спектроскопия

При анализиране вибрационните спектри на стъкла, вместо теоретично отнасяне на ивиците, обикновено се прилага емпиричният подход, развит от Tarte и Condrate [60–63], за независими колебания на отделни групи от атоми в аморфната мрежа, тъй като в структурата на стъклата отсъства трансляционна симетрия. Това дава основание за провеждане на сравнителна оценка на спектрите на стъклата с тези на съответни кристални фази, за които има достоверни данни за вида на кристалната структура и техните спектри. Сходството на спектрите в двете състояния на едно и също вещество се приема като пряко доказателство за това, че съществува сходство във вида и симетрията на елементарните единици, които изграждат структурата им.

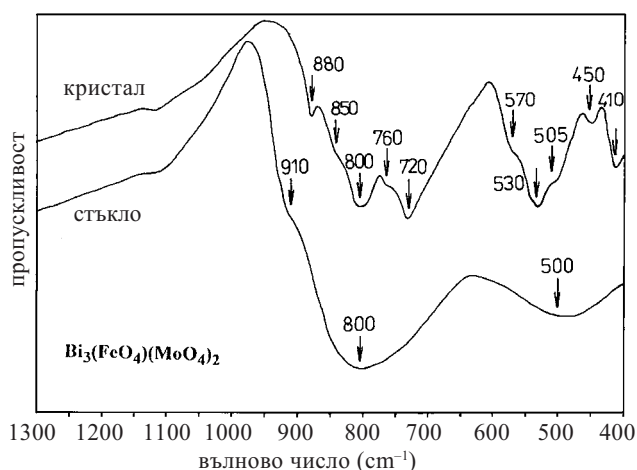
Анализът на ИЧ спектри на стъкла, отговарящи по своя състав на кристалните съединения  $FeVMoO_7$ ,  $Fe_4V_2Mo_3O_{20}$  и  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$ , които присъстват в изследваните от нас системи, показва, че в аморфната мрежа се запазват структурните единици, характерни за кристала [34,38].

**Таблица 1.** Инфрачервени спектри на  $V_2O_5$ , мета-, пиро- и ортованадати

$V_2O_5$ ( $VO_5$ ) <sup>5-</sup>		Метаванадати				Пированадати				Ортованадати		
		$(VO_3)_n^{n-}$		$(V_2O_6)_n^{2n-}$		$(V_2O_7)^{4-}$		$(VO_4)^{3-}$				
кристал	стъкло	кристал	стъкло	кристал	стъкло	кристал	стъкло	кристал	стъкло	кристал	стъкло	
cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	
1020	1020 $\nu_{V=O}$	960–910	935–920	965–950	965–935	$\nu_{VO_2}^s$	950–880	950–880	$\nu_{VO_3}^s$	850–820	870	$\nu_{VO}^s$
830	830 $\nu_{VO_2}^{as}$	900–840	870–840	880–840	870–840	$\nu_{VO_2}^{as}$	920–850	850–760	$\nu_{VO_3}^{as}$	880–780	760	$\nu_{VO}^d$
640–400	600 $\delta_{VO}^{as}$	870–840	840–780	670–540	–	$\nu_{VOV}^{as}$	770–650	700–650	$\nu_{VOV}^{as}$	480–340	–	$\delta_{VO}^d$
		700–470	–	470–460	–	$\nu_{VOV}^s$	590–530	590–530	$\nu_{VOV}^s$			

**Табл. 2.** Абсорбционни честоти на Mo–O връзки в кристални и аморфни молибдатни системи

Образец	Абсорбционни честоти, cm <sup>-1</sup>		Коорд. полиедър
MoO <sub>3</sub>	985 $\nu(Mo=O)$	870, 813 $\nu(Mo-O-Mo)$	MoO <sub>6</sub>
CaMoO <sub>4</sub>		813 $\nu_3(MoO_4)$	MoO <sub>4</sub>
PbMoO <sub>4</sub>		786 $\nu_3(MoO_4)$	MoO <sub>4</sub>
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	960, 910 $\nu_1(MoO_4)$	840, 820, 780 $\nu_3(MoO_4)$	MoO <sub>4</sub>
Bi <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	950, 930 $\nu(Mo=O)$	900, 850, 830 $\nu^s, \nu^{as}(Mo-O-Mo)$	Mo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (MoO <sub>3</sub> )
Fe <sub>4</sub> V <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	970, 960, 920 $\nu_1(MoO_4)$	870, 840, 780 $\nu_3(MoO_4)$	MoO <sub>4</sub>
Bi <sub>3</sub> (FeO <sub>4</sub> )(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	880 $\nu_1(MoO_4)$	850, 800, 760 $\nu_3(MoO_4)$	MoO <sub>4</sub>
кристал	908 $\nu(Mo=O)$	862, 830 $\nu^{as}(Mo-O-Mo)$	MoO <sub>6</sub>
Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub>	стъкло	900 $\nu^s(MoO_2)$	Mo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (MoO <sub>3</sub> )
TeO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub>	стъкло	850 $\nu_3(MoO_4)$	MoO <sub>6</sub> MoO <sub>4</sub>

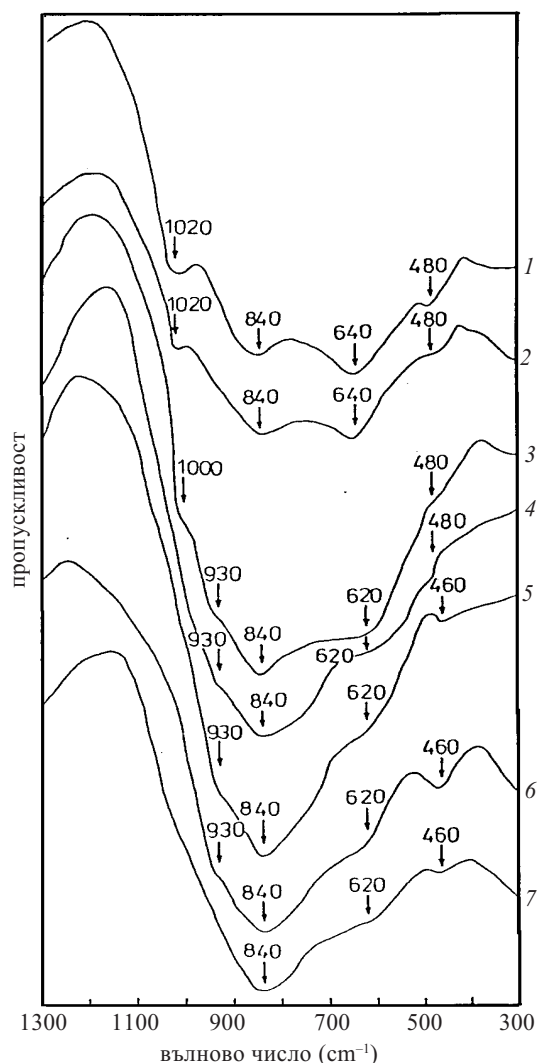


**Фиг. 7.** ИЧ спектри на кристална и аморфна  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$  фаза

Сходството в спектрите на кристална и аморфна  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$  фаза (фиг. 7) означава, че широ-

ката абсорбционна ивица при 800 cm<sup>-1</sup> в спектъра на аморфния образец може да се отнесе към тройно изроденото  $\nu_3$  трептене на изолирани MoO<sub>4</sub> групи, а рамото при 910 cm<sup>-1</sup> се отнася към  $\nu_1$  трептенето на същата група по аналогия със структурата и ИЧ спектри на кристалната  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$  фаза.

В тесен концентрационен интервал (състави с голямо съдържание на  $V_2O_5$  – 90 и 80 мол.%) стъклата имат слоеста структура, близка до тази на кристалния  $V_2O_5$ . Доказателство за това са високочестотната ивица при 1020 cm<sup>-1</sup>, характерна за късата V=O връзка, която присъства в  $VO_5$  групите, заедно с трептенето при 840 cm<sup>-1</sup>, характерно за мостовите V–O–V връзки (фиг. 8), [34]. Основните структурни единици, изграждащи мрежата на стъкла, богати на MoO<sub>3</sub> (90 мол.%), са MoO<sub>6</sub> полиедрите, свързани с мостови връзки Mo–O–Mo (860–820 cm<sup>-1</sup>) и съдържащи къси Mo=O (940–920 cm<sup>-1</sup>) връзки [35]. Спектрално е доказано, че добавянето на  $Bi_2O_3$

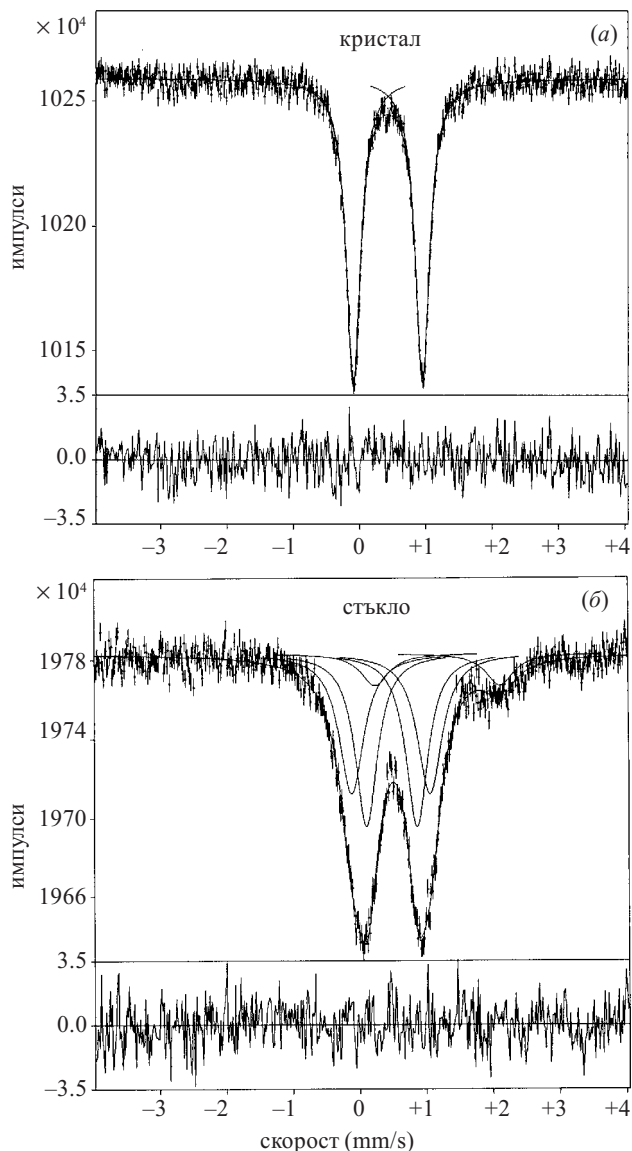


**Фиг. 8.** ИЧ спектри на стъкла от системата  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $Fe_2O_3$ ,  
 1 -  $90V_2O_5 \cdot 60MoO_3 \cdot 4Fe_2O_3$ ; 2 -  $80V_2O_5 \cdot 12MoO_3 \cdot 8Fe_2O_3$ ;  
 3 -  $70V_2O_5 \cdot 20MoO_3 \cdot 10Fe_2O_3$ ; 4 -  $55V_2O_5 \cdot 30MoO_3 \cdot 15Fe_2O_3$ ;  
 5 -  $40V_2O_5 \cdot 40MoO_3 \cdot 20Fe_2O_3$ ; 6 -  $25V_2O_5 \cdot 50MoO_3 \cdot 25Fe_2O_3$ ;  
 7 -  $17V_2O_5 \cdot 50MoO_3 \cdot 33Fe_2O_3$

и  $Fe_2O_3$  към  $V_2O_5$  ( $MoO_3$ ) води до трансформиране на слоестата аморфна мрежа в мрежа, изградена от тетраедрични групи [34–39]. В широка област от състави ИЧ спектралната характеристика на  $VO_4$  и  $MoO_4$  групи отговаря на колебанията, характерни за изолирана тетраедрична група ( $\nu^d$  840–760  $cm^{-1}$ ), от където косвено следва, че мостови връзки  $Me-O-Me$  между две едноименни тетраедрични групи в голяма част от стъклата не се формират (фиг. 8). Атомите на  $Bi$  и  $Fe$  се вграждат в мрежата на стъклата като  $BiO_6$  (480–460  $cm^{-1}$ ),  $FeO_6$  (580–540  $cm^{-1}$  и 470  $cm^{-1}$ ) и  $FeO_4$  (680–620  $cm^{-1}$ ) групи.

#### Мьосбауерова спектроскопия

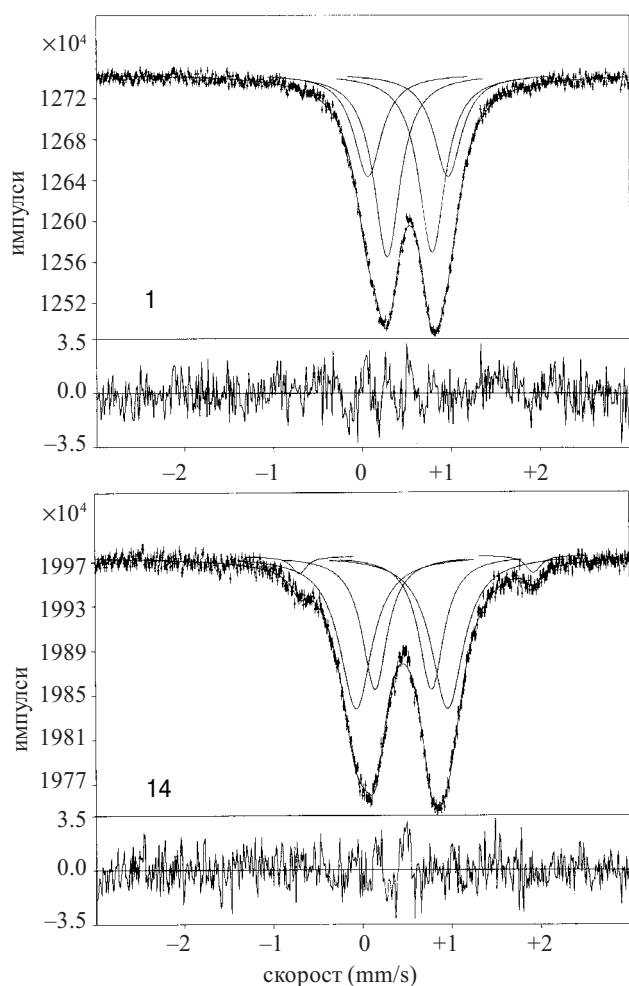
Експерименталните спектри [37,38] на синтезираните от нас кристални съединения  $FeVMoO_7$ ,



**Фиг. 9.** Мьосбауерови спектри на  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$  – кристал (а) и стъкло (б)

$Fe_4V_2Mo_3O_{20}$ ,  $Fe_2(MoO_4)_3$  и  $Bi_3(FeO_4)(MoO_4)_2$  са обработени с единични Лоренцови дублети поради присъствие на желязото в един вид кристалографско място, което е в съгласие с литературните данни [64–66]. Доказано е, че в мрежата на изследваните стъкла атомите на  $Fe$  се вграждат едновременно като  $FeO_6$  и  $FeO_4$  полиедри (фиг. 9), [36–39]. Спектрите на всички стъкла се състоят от слабо асиметрични парамагнитни дублети с широки линии, което е указание за разпределение на изомерното отместване ( $\delta E$ ) и квадруполно разцепване ( $\Delta E_Q$ ) поради присъствие на желязото в повече от едно неидентично място. В стъклата присъстват предимно  $Fe^{3+}$ , разпределени в октаедрични (в зависимост от състава  $\delta E = 0.414 \pm 0.314$  mm/s и  $\Delta E_Q = 0.760 \pm 0.487$  mm/s) и тетраедрични позиции ( $\delta E = 0.399 \pm 0.297$  mm/s и  $\Delta E_Q = 1.176 \pm 0.886$  mm/s), като при състави





**Фиг. 10.** Мьосбауерови спектри на стъкла:  
 1 –  $80\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 14 –  $80\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$

стъкла, съдържащи  $\text{MoO}_3$  над 40 мол.%, присъстват и  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\delta E = 1.188 \div 1.029$  mm/s и  $\Delta E_Q = 1.875 \div 1.624$  mm/s) (фиг. 9). В стъкла с малко съдържание на  $\text{V}_2\text{O}_5$  (5 мол.%) броят на  $\text{Fe}^{3+}$  йони, заемащи тетраедрични места в аморфната мрежа, е значително по-голям от броя на  $\text{Fe}^{n+}$  ( $n=2, 3$ ) йони, заемащи октаедрични места (фиг. 10). Това е доказателство за повишената мрежообразуваща роля на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в тези състави. В мрежата на трикомпонентни стъкла, в които количеството на  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 30$  мол.%, присъстват кристали  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , т.е. над тази концентрация се изчерпва способността на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  да се включва в мрежата на стъклата.

Според съвременните представи, като успешно приложими работни модели, определящи структурата на неорганичните стъкла, се приемат моделът на „непрекъсната безпорядъчна мрежа“, създаден от Zachriassen [67], „безпорядъчна плътна опаковка от сфери“ на Bernal и Polk [68], „микронеоднородна структура“ [69], „локална химична подреденост“ на Gaskell [70] и „химично подредена ковалентна решетка“ на Phillips [71].

Моделът за „непрекъснатата безпорядъчна мрежа“ е приложим за изясняване структурата на основните оксидни стъклообразуватели –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Тяхната мрежа е изградена в съответствие с правилата на Zachriassen, които гласят, че всеки кислороден атом трябва да бъде свързан най-много с два мрежообразуващи катиона, чието координационно число трябва да бъде малко (3 или 4). Металооксидните полиедри трябва да бъдат свързани само с върховете си и то най-малко с три от тях, за да се образува тримерна мрежа. Независимо, че е приложим при еднокомпонентните оксидни стъкла, този модел може да служи като база за сравнение при изясняване мрежообразуването и на многокомпонентни стъкла.

За оксидни стъкла, съдържащи голям процент модифициращи оксиди, са приложими идеите на Greaves и Gaskell за „локална химична подреденост“. Според този модел модифициращите катиони не са само статистически разпределени в аморфната мрежа, а участват в нейното изграждане, като образуват свое локално обкръжение. Моделът на „безпорядъчната плътна опаковка от сфери“ е създаден за метални системи, в които не е възможно да се дефинират насочени химични връзки. Очевидно този модел е по-малко приложим при оксидните стъкла, където е доказано формиране на структурни единици, които се свързват с общи върхове. Концепциите на Porai-Koshits за химична и структурна нехомогенност в многокомпонентните стъкла при изучаваните системи също има ограничено приложение, тъй като в разглежданите случаи не е доказано формиране на суперструктурни единици, които биха довели до формиране на микрохетерогенни области. Моделът на Phillips за „химично подредена ковалентна решетка“ описва мрежата на халкогенидните стъкла и е неприложим при изучаваните стъкла.

Ето защо при обсъждане на структурата на стъклата основно се придържахме към идеите на Zachriassen за сходство в структурните единици на аморфната и съответната кристална фаза и постулата на Belov и Gaskell, че стъклото и кристалът трябва да имат сходен близък порядък. В тази връзка ще повторим, че основните структурни единици в кристалните фази  $\text{FeVMoO}_7$ ,  $\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Mo}_3\text{O}_{20}$ ,  $\text{FeVO}_4$  и  $\text{Bi}_3(\text{FeO}_4)(\text{MoO}_4)_2$ , които присъстват в изследваните системи и попадат в областите на стъклообразуване, са  $\text{MeO}_4$  ( $\text{Me}=\text{V}, \text{Mo}$ ). Спектрално беше доказано, че мрежата на получените стъкла е изградена от структурни единици с малко координационно число (4), което удовлетворява един от критериите на Zachriassen. В този смисъл  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  са основните стъклообразуващи оксиди в разглежданите системи, още повече, че областите на стъклообразуване са разположени при състави, богати на  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

и  $\text{MoO}_3$ . От друга страна, спектралното поведение на тези тетраедрични единици, което е типично за изолирани групи, поставя под въпрос начина, по който ще се формира аморфната мрежа, тъй като съществуването на мостови връзки  $\text{Me-O-Me}$  е другият важен показател за мрежообразуване. Вероятно в тези състави от значение за формиране на мрежата са връзките  $\text{V-O-Mo}$ , които са близки по характер на типичните мостови  $\text{V-O-V}$  и  $\text{Mo-O-Mo}$  връзки.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , внесени в някакви пределни концентрации, макар и като по-слаби звена, играят роля на свързващи единици и не влошават стъклообразуването. При стъкла с високо съдържание на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обаче ще е налице голямо количество „слаби“  $\text{MeO}_6$  групи, които ще разрушат аperiодичната мрежа от тетраедрични комплекси. Според модела на Goeu и Murphy [72] е възможно формиране на безпорядъчна мрежа от октаедри, свързани чрез общи върхове. В разглеждания случай вероятно ще се проявява тенденция за взаимно свързване на  $\text{BiO}_6$  и  $\text{FeO}_6$  комплексите не само с общи върхове, но и чрез общи ребра, дори стени, по аналогия с кристалните  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и по-сложни фази с тяхно участие. Тази тенденция към намаляване броя на върхово свързани полиедри е причина част от съставите с голямо съдържание на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  да не се застъклят.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В резултат на проведените от нас системни изследвания са определени областите на стъклообразуване в системите:  $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Получени са ниско топими стъкла, в области, богати на  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ , следователно тези оксиди са основни стъклообразуватели в изследваните системи. Структурата на аморфните състави не удовлетворява едновременно всички принципи на Zachariasen. Причините за трудното застъкляване и ниската термична стабилност на стъклата са:

1. Мрежообразуващите оксиди  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  не притежават тримерна мрежа. Полиедрите на V и Mo се характеризират с голямо координационно число – 5 и 6.

2. Добавянето на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  към  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  води до намаляване количеството на мостовите връзки  $\text{Me-O-Me}$  ( $\text{Me}=\text{V}$  и  $\text{Mo}$ ) и нарастване подвижността на  $\text{MeO}_4$  групите.

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Murawski, C. Chung, J. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 32 (1979) 91.
2. C. Chung, J. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 42 (1980) 357.

3. I. Thurzo, J. Doupovec, J. Kakos, J. Non-Cryst. Solids, 33 (1979) 335.
4. H. Ohtsuka, S. Okada, J. Yamaki, Solid State Ionics 40/41 (1990) 964.
5. T. Nishida, Y. Takashima, T. Yagi, S. Tomariguchi, T. Tshizuka, J. Non-Cryst. Solids, 112 (1989) 314.
6. M. Levy, M. Duclot, F. Rousseau, J. Power Sources, 26 (1989) 381.
7. J. Jurado, A. Owen, Proc. 15 Int. Congress Glass, Leningrad, 21 (1989) 221.
8. A. Ghosh, J. Appl. Phys., 64 (1988) 2652.
9. Y. Dimitriev, E. Gattev, A. Eneva, Int. J. Electron., 50 (1981) 385.
10. W. Dumbaugh, Phys. Chem. Glasses, 19 (1978) 121.
11. E. Vogel, J. Am. Ceram. Soc., 72 (5), (1989) 719.
12. N. Borrelli, D. Hall, in 'Optical Properties of Glass', Eds. D. Uhlmann, N. Kreidel, Am. Ceram. Soc., 1991 p. 87.
13. Г. Голодец, „Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ“, Наукова думка, Киев, 1978.
14. Г. Боресков, „Катализ – вопросы теории и практики“, Наука, Новосибирск, 1987.
15. G. Bliznakov, Y. Pesheva, D. Klissurski, M. Marinov, V. Kozharov, Appl. Catal., 29 (1987) 211.
16. G. Bliznakov, Y. Pesheva, D. Klissurski, M. Marinov, V. Kozharov, Rev. Roum. Chem., 32 (1987) 985.
17. Д. Клисурски, Хетерогенен катализ, Наука и изкуство, София, 1971.
18. H. Roscoe, Phil. Trans. Roy. Soc., (1868) 158.
19. E. Denton, H. Rawson, J. Stanworth, Nature, 173 (1954) 1030.
20. О. Мазурин, М. Стрельцина, Т. Швайко-Швайковская, „Свойства стекол и стеклообразующих расплавов“, том 2, справочник, Наука, Ленинград, 1975.
21. О. Мазурин, М. Стрельцина, Т. Швайко-Швайковская, „Свойства стекол и стеклообразующих расплавов“, том 3, справочник, Наука, Ленинград, 1979.
22. Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, J. Mater. Sci., 14 (1979) 723.
23. Y. Dimitriev, V. Dimitrov, M. Arnaudov, D. Topalov, J. Non-Cryst. Solids, 57 (1983) 147.
24. V. Dimitrov, Y. Dimitriev, V. Mihailova, Monatsh. Chem., 114 (1983) 669.
25. V. Dimitrov, Y. Dimitriev, J. Non-Cryst. Solids, 122 (1990) 133.
26. V. Dimitrov, Y. Dimitriev, in 'Proc. Int. Conf. Sci. Techn. New Glasses', Tokyo, 1991, p. 305.
27. V. Dimitrov, Chimica Chronica, New Series, 23 (1994) 367.
28. V. Dimitrov, J. Non-Cryst. Solids, 192-193 (1995) 183.
29. R. Gossing, Phillips Res. Rep. Suppl., 3 (1971) 1.
30. Y. Dimitriev, J. Bart, V. Dimitrov, M. Arnaudov, Z. anorg. allg. Chem., 479 (1981) 229.
31. Y. Dimitriev, J. Bart, I. Ivanova, V. Dimitrov, Z. anorg. allg. Chem., 562 (1988) 175.
32. Y. Dimitriev, S. Iordanov, L. Lakov, J. Non-Cryst. Solids, 192-193 (1995) 179.
33. Y. Dimitriev, D. Klissurski, R. Iordanova, J. Non-Cryst. Solids, 151 (1992) 268.
34. R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, D. Klissurski, J. Non-Cryst. Solids, 167 (1994) 74.
35. R. Iordanova, V. Dimitrov, Y. Dimitriev, D. Klissurski, J. Non-Cryst. Solids, 180 (1994) 58.
36. R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, J. Non-Cryst. Solids, 204 (1996) 141.

37. S. Kassabov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, D. Klissurski, in 'Proceedings 12 Conference on Glass and Ceramics', Eds. B. Samuneva, Y. Dimitriev, Science Invest Publ. House, Sofia, 1997, p. 144.
38. R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids*, 231 (1998) 227.
39. Y. Dimitriev, R. Iordanova, S. Kassabov, D. Klissurski, in 'Structure of Glasses Containing Transition Metal Oxides', Proceedings 6 Int. Otto Schott Colloquium, Jena, Germany, 1998, p. 222.
40. О. Мирошниченко, О. Климашевски, Неорг. матер., 6 (1970) 1893.
41. Y. Dimitriev, V. Dimitrov, *Mater. Res. Bull.*, 13 (1978) 1071.
42. C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.*, 12 (1982) 642.
43. L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta*, 39A (1983) 641
44. M. Miyake, M. Okuno, T. Suzuki, F. Marumo, *Nip. Kag. Kai., Chem. Soc. Japan*, 6 (1982) 905.
45. U. Hoppe, R. Kranold, E. Gattev, *Solid State Commun.*, 108 (1998) 71.
46. A. Mosset, P. Lecante, J. Galy, J. Livage, *Phil. Mag.*, B63 (1982) 137.
47. H. Morikawa, M. Miyake, S. Iwai, K. Furukawa, A. Revcollevshi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 77 (1981) 361.
48. M. Nabavi, C. Sanches, J. Livage, *Phil. Mag.*, B 63 (1991) 941.
49. U. Hoppe, R. Kranold, *Solid State Commun.*, 109 (1999) 625.
50. Y. Dimitriev, J. Bart, V. Dimitrov, M. Arnaudov, *Z. anorg. allg. Chem.*, 479 (1981) 229.
51. Y. Dimitriev, J. Bart, I. Ivanova, V. Dimitrov, *Z. anorg. allg. Chem.*, 562 (1988) 175.
52. Y. Dimitriev, S. Iordanov, L. Lakov, *J. Non-Cryst. Solids*, 192–193 (1995) 179.
53. M. Kang D. Moon, *Phys. Chem. Glasses*, 16 (1975) 158.
54. T. Nishida, Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, 37 (1980) 37.
55. T. Nishida, T. Hirai, Y. Takashima, *Phys. Chem. Glasses*, 22 (1981) 94.
56. C. Kurkjian, E. Sigety, *J. Non-Cryst. Solids*, 3 (1970) 157.
57. T. Nishida, M. Ogata, Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, 95–96 (1987) 241.
58. D. Kanchan, R. Puri, R. Mendiratta, *Phys. Chem. Glasses*, 26 (1985) 217.
59. Р. Йорданова, Докторска дисертация, ИОНХ, БАН, 1999.
60. P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 467.
61. P. Tarte, in 'Physics Non-Cryst. Solids', Ed. J. Prins, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 549.
62. R. Condrate, in 'Introduction to Glass Science', Eds. L. Pye, H. Stevens, Plenum, New York, 1972, p. 101.
63. R. Condrate, *J. Non-Cryst. Solids*, 84 (1986) 23.
64. Z. Jirak, R. Salmon, L. Fournes, F. Menil, P. Hagenmuler, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 21.
65. W. Jeitscko, A. Sleight, W. McClellan, J. Weiher, *Acta Crystallogr.*, B 32 (1976) 1163.
66. G. Goya, R. Mercarder, M. Vassallo, I. Botto, R. Puche, *Hyperfine Interactions*, 83 (1994) 199.
67. W. Zachariasen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 54 (1932) 3841.
68. D. E. Polk, *Acta Metall.*, 20 (1972) 485.
69. 'The Structure of Glass', Vols. 5 and 6, Ed. E. Porai-Koshits, Academic Press, New York, 1965, 1966.
70. G. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, 192–193 (1995) 9.
71. J. Phillips, *J. Non-Cryst. Solids*, 34 (1979) 153.
72. J. Coey, P. Murphy, *J. Non-Cryst. Solids*, 50 (1982) 125.

Постъпила на 1.4.2002 г.

## NON-TRADITIONAL GLASSES CONTAINING $V_2O_5$ AND $MoO_3$

R. IORDANOVA\*, S. KASSABOV, Y. DIMITRIEV<sup>1</sup>, D. KLISSURSKI

*Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria*

<sup>1</sup>*University of Chemical Technology and Metallurgy, 1756 Sofia, Bulgaria*

*Fax: (+359 2) 705024, e-mail: reni\_11@abv.bg*

$V_2O_5$  and  $MoO_3$  oxides are known as network formers and on this basis a series of two- and multicomponent non-conventional glasses have been synthesised. The structure of  $V_2O_5$ - $MoO_3$ - $Bi_2O_3$ - $Fe_2O_3$  glasses was examined using IR and Mössbauer spectroscopy. Analysis of the spectra shows that in the  $V_2O_5$  ( $MoO_3$ )-rich region the main structural units forming the amorphous network are  $VO_5$  ( $MoO_6$ ) groups connected by V-O-V (Mo-O-Mo) bridge bonds. Introduction of small amounts of  $Bi_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  causes rapid transformation of the  $VO_5$  to  $VO_4$  ( $MoO_6$  to  $MoO_4$ ) groups (bands at 840–760  $cm^{-1}$ ) and they become determining in a wide concentration range. According to the theory of Zachariasen, the existence of tetrahedral complexes connected by strong bridge bonds is necessary for glass formation. In this case the  $VO_4$  ( $MoO_4$ ) groups are surrounded by  $MeO_6$  ( $Me=Fe, Bi$ ) complexes which have longer bonds (their vibration frequencies being below 650  $cm^{-1}$ ). They probably play the role of modifying units, break the V-O-V (Mo-O-Mo) bridge bonds and form  $Me_{long} - O_{short} - V$  (Mo) bonds. Thus, depolymerisation of the vanadate and molybdate is achieved, which deteriorates glass formation ability.

**Keywords:** glass, glass formation, IR spectroscopy, Mössbauer spectroscopy.