

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.23.022+544.236.2

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА С ЭЛЕМЕНТАМИ САМОСБОРКИ

© 2021 г. Н. С. Саетова^{a, *}, А. А. Расковалов^a, Е. А. Ильина^a,
Б. Д. Антонов^a, К. В. Гржегоржевский^b

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

^bУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: n.saetova@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.08.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 05.11.2020 г.

С использованием экспериментальных подходов и моделирования методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил изучены свойства и структура стекол системы $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ с x в интервале от 30 до 47.5 мол. %. Показано, что при замещении оксида бора оксидом ванадия снижаются температура стеклования и термическая стабильность стекол. Согласно результатам инфракрасной спектроскопии, во всем изученном ряду концентраций не происходит значительного изменения типа структурных групп, формирующих сетку стекла. Данный вывод подтверждается отсутствием аномальных изменений на концентрационных зависимостях характеристических температур и проводимости, которая монотонно возрастает с ростом содержания V_2O_5 . Для получения структурной модели впервые использована процедура самосборки стекла из расплава методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Определены межатомные расстояния между катионами ванадия и траектории движения ионов в системе. Показано, что проводимость осуществляется за счет электронного переноса.

Ключевые слова: борованадатные стекла, полупроводниковые стекла, молекулярная динамика, непостоянное поле сил, самосборка

DOI: 10.31857/S0044457X21030132

ВВЕДЕНИЕ

В течение нескольких десятилетий значительное внимание уделяется исследованию физико-химических свойств стекол, обладающих электронной проводимостью. Этот интерес обусловлен тем, что такие материалы обладают потенциалом для применения их в различных сферах электроники, электротехники и оптики [1–3]. Электронная проводимость в стеклах обеспечивается за счет перескока электронов между ионами металлов с переменной валентностью, находящимися в различных зарядовых состояниях [4, 5]. В настоящее время наиболее интересными с точки зрения электрохимических свойств являются стекла, содержащие оксид ванадия, поскольку они обладают наиболее высокой величиной проводимости, а V_2O_5 является хорошим стеклообразователем, что позволяет получать стекла с его высоким содержанием [3, 6–8].

Наиболее удачным для стеклообразования является сочетание $\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$, так как в такой системе можно получать материалы с высокой про-

водимостью за счет увеличения содержания V_2O_5 вплоть до 95 мол. % [6]. Кроме того, в данную систему можно вводить оксиды щелочных металлов, обеспечивая тем самым смешанную электронно-ионную проводимость, что делает стекла системы $\text{R}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ кандидатами для электродов аккумуляторов. Совокупность этих двух факторов, а также активный поиск новых материалов для литий-ионных источников тока привели к повышенному интересу к подобным системам и появлению значительного количества работ по данному направлению [9–13]. В то же время ванадийсодержащим системам на основе оксида бора уделяется недостаточно внимания несмотря на то, что их электрохимические характеристики по величине незначительно уступают характеристикам фосфатных стекол [7, 14, 15], а в пересчете на удельный вес и превосходят. В работе [14] было продемонстрировано, что стекло состава $80\text{V}_2\text{O}_5 : 20\text{LiBO}_2$ (мас. %) устойчиво в условиях циклирования электрохимической ячейки, а его емкость составляет ~300 мА ч/г в течение первых 100 циклов работы.

Влияние кристаллизации на транспортные свойства стекла состава $30\text{V}_2\text{O}_5\text{--}70\text{V}_2\text{O}_5$ было исследовано в работе [15]; проводимость исходного и закристаллизованного при 130°C стекла составила 2.7×10^{-6} и 4.9×10^{-6} См/см соответственно.

Можно выделить ряд работ, посвященных исследованию транспортных характеристик Li-содержащих борованадатных стекол и перспективам их применения в литий-ионных аккумуляторах [16–19]. Однако они посвящены в основном исследованию стекол с небольшим содержанием оксида ванадия и преимущественно ионной проводимостью, которые рассматриваются в качестве электролитов для литий-ионных аккумуляторов. Например, в работе [16] максимальное содержание оксида ванадия в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ составило 15 мол. % и наблюдалась преимущественно ионная проводимость, а в работах [17, 19] основное внимание было уделено изучению влияния эффекта смешения стеклообразователей (mixed glass former effect) на величину ионной проводимости. Интересные результаты были получены в работе [18], где было показано присутствие фазового расслоения в стеклах системы $\text{Li}_2\text{O--V}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$, которое привело к формированию областей, обогащенных оксидами ванадия и бора и обладающих преимущественно электронной и ионной проводимостью соответственно.

В последние годы растущий интерес исследователей направлен на создание натрий-ионных аккумуляторов и, следовательно, функциональных материалов для них. Однако основное внимание сосредоточено на получении кристаллических аналогов материалов, уже зарекомендовавших себя в литий-ионных аккумуляторах (например, различные слоистые структуры на основе кобальтита натрия [20]). В то же время имеется недостаток данных об исследовании физико-химических свойств натрийсодержащих стекол со смешанной проводимостью [4, 21] для этих целей. В работе [4] изучено влияние замещения небольшого (до 10 мол. %) количества оксида ванадия оксидами натрия и стронция на величину проводимости стекол и стеклокерамик системы $20\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--}20\text{B}_2\text{O}_3\text{--}(60-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{--}x\text{Na}_2\text{O}(\text{SrO})$. Показано, что в обоих случаях замещение приводит к увеличению проводимости системы благодаря модифицирующему влиянию Na_2O и SrO . Однако введение оксида стронция является предпочтительным из-за более благоприятного влияния на величину проводимости системы: электропроводность при 180°C составляет 5.11×10^{-4} для исходного стекла и 2.93×10^{-3} и 1.03×10^{-2} См/см для стекол, допированных Na_2O и SrO соответственно. Влияние содержания Na_2O на свойства стекол псевдобинарной системы $x\text{NaBO}_2\text{--}(100-2x)\text{V}_2\text{O}_5$ исследовано в работе [21]. Доля оксида ванадия в

этих стеклах не превышает 30 мол. %, так что электропроводность обусловлена главным образом переносом ионов натрия, и она закономерно увеличивается с ростом содержания Na_2O от 35 до 45 мол. %. Таким образом, можно сказать об отсутствии в литературе информации о величине проводимости натрийсодержащих стекол со смешанной проводимостью.

В настоящей работе проведено исследование стекол системы $30\text{Na}_2\text{O--}x\text{V}_2\text{O}_5\text{--}(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$, в частности, их электропроводности. Выбор этого разреза обусловлен ранее полученными данными для аналогичной литийсодержащей системы, где наблюдалось значительное увеличение проводимости с ростом содержания оксида ванадия (с 2.2×10^{-6} до 7.6×10^{-4} См/см при 170°C) [7]. Кроме того, структура стекла была смоделирована методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Для этого впервые была проведена процедура самосборки стекла из соответствующего расплава, полностью диссоциированного на ионы. Если ранее мы использовали специальный генератор, чтобы составить разветвленную сетку стекла [6, 22], то теперь – программу azTotMD [23], чтобы создать эту же сетку из случайно распределенной смеси ионов “естественным путем”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Карбонат натрия (Na_2CO_3 , х. ч.), борную кислоту (H_3BO_3 , х. ч.) и оксид ванадия (V_2O_5 , х. ч.) использовали в качестве исходных реактивов для синтеза стекол системы $30\text{Na}_2\text{O--}x\text{V}_2\text{O}_5\text{--}(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$. Навески компонентов были взяты в соответствии с рассчитанными стехиометрическими соотношениями и смешаны в яшмовой ступке для получения однородной шихты. Затем полученную смесь помещали в платиновый тигель и нагревали до температуры $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ в зависимости от состава стекла: увеличение концентрации оксида ванадия требовало повышения температуры выдержки для достижения максимальной скорости охлаждения и получения аморфного материала. Стекла получали закаливанием расплава между стальными пластинами, после чего проводили отжиг полученных образцов для снятия термических напряжений. Температуру отжига выбирали на 50°C ниже температуры стеклования, полученной из данных дифференциальной сканирующей калориметрии.

Для подтверждения аморфности полученных материалов был применен метод рентгенофазового анализа (РФА). Измерения проводили на дифрактометре D/Max 2200 (Rigaku, Япония) с CuK_α -излучением (длина волны $1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 15° до 55° .

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) был использован для опреде-

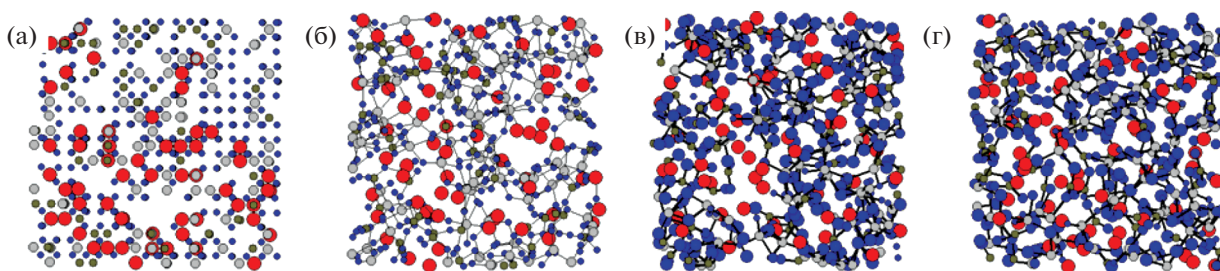


Рис. 1. Конфигурации моделируемой системы: из генератора (а); после релаксации в расплаве (б); после самосборки (в); после основной части моделирования (г). Обозначения элементов: $\bullet$ — Na, $\bullet$ — B, $\bullet$ — V, $\bullet$ — O.

ления характеристических температур стеклования и кристаллизации. Измерения проводили на калориметре 204 F1 Phoenix (Netsch, Германия) в платиновом тигле в интервале температур $25-600^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в атмосфере высокочистого аргона. Все характеристические температуры были определены с помощью программного обеспечения Proteus с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Структура полученных стекол была изучена методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры записывали при комнатной температуре с помощью ИК-спектрометра с Фурье-преобразователем Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США). Для съемки спектров образцы стекол прессовали в таблетки со свежепрокаленным KBr.

Для определения электрического сопротивления был использован метод импедансной спектроскопии. Измерения проводили на потенциостат-гальваностате Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Швейцария) в частотном диапазоне $1-1000000$ Гц, температурный интервал измерений выбирали таким образом, чтобы максимальная температура была ниже температуры стеклования. В качестве электродов на торцевые стороны образцов — плоско-параллельных пластин толщиной ~ 0.5 мм — наносили платину методом электроплазменного напыления. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения NOVA 1.8.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование стекла методом молекулярной динамики (МД) было выполнено с помощью компьютерной программы azTotMD [23] (последнюю версию программы и руководство пользователя можно найти на сайте <http://aztotmd.ru/>) в каноническом (NVT) ансамбле с применением кубических периодических границ в две стадии. На первой стадии стекло было “собрано” из расплава. Стартовыми конфигурациями для расплава служили ионы V^{5+} , B^{3+} , Na^+ и O^{2-} , расположенные случайным образом в узлах кристаллической

решетки типа ZnS с большим количеством вакансий (рис. 1а).

Для статистической значимости моделирования было исследовано несколько конфигураций (№ 1–6), каждая из которых состояла из 80, 60, 60 и 240 ионов ванадия, бора, натрия и кислорода соответственно, помещенных в периодический кубический бокс с длиной ребра $18.5 \text{ \AA}$. Конфигурации отличались начальным расположением ионов и количеством вакансий. Затем эти конфигурации подвергались релаксации методом молекулярной динамики при температуре 1598 K с кулоновским и короткодействующим потенциалом в форме отталкивающей экспоненты $A\exp(-r/\rho)$, где r — расстояние между ионами, а коэффициенты A и ρ — постоянные для каждой пары ионов и взяты таким образом, чтобы в результате отталкивания ионов расстояние между ними приблизительно соответствовало ионным радиусам. В результате релаксации в течение 2000 шагов интегрирования все начальные конфигурации полностью теряли черты кристаллической структуры (рис. 1б).

Полученные выходные конфигурации использовали для первой стадии моделирования, т.е. процедуры самосборки. Были заданы возможности образования ковалентных связей между определенными парами ионов, при этом целые заряды ионов заменялись на частичные (парциальные). Величина единичного парциального заряда δ была выбрана равной $0.6e$ аналогично работе [24]. Были заданы схемы образования связей между ионами (рис. 2).

Далее в статье парциальные заряды, кратные δ , для краткости опущены и приведенные выше формы ванадия и бора обозначены символами V^{3+} , V^{2+} , V^+ , V , B^{2+} , B^+ и B . Частицы $\text{O}_\text{д}$, $\text{O}_\text{т}$ и $\text{O}_\text{с}$ с зарядами 2δ -, $-\delta$ -1 и 2δ - соответственно означают связанный двойной связью, терминальный и мостиковый ионы кислорода соответственно. Терминальный ион кислорода связан ковалентной связью только с одним ионом бора или ванадия, а мостиковый — с двумя. Все образованные/уничтоженные связи добавлялись (удалялись) в систему в виде внутримолекулярного парного по-

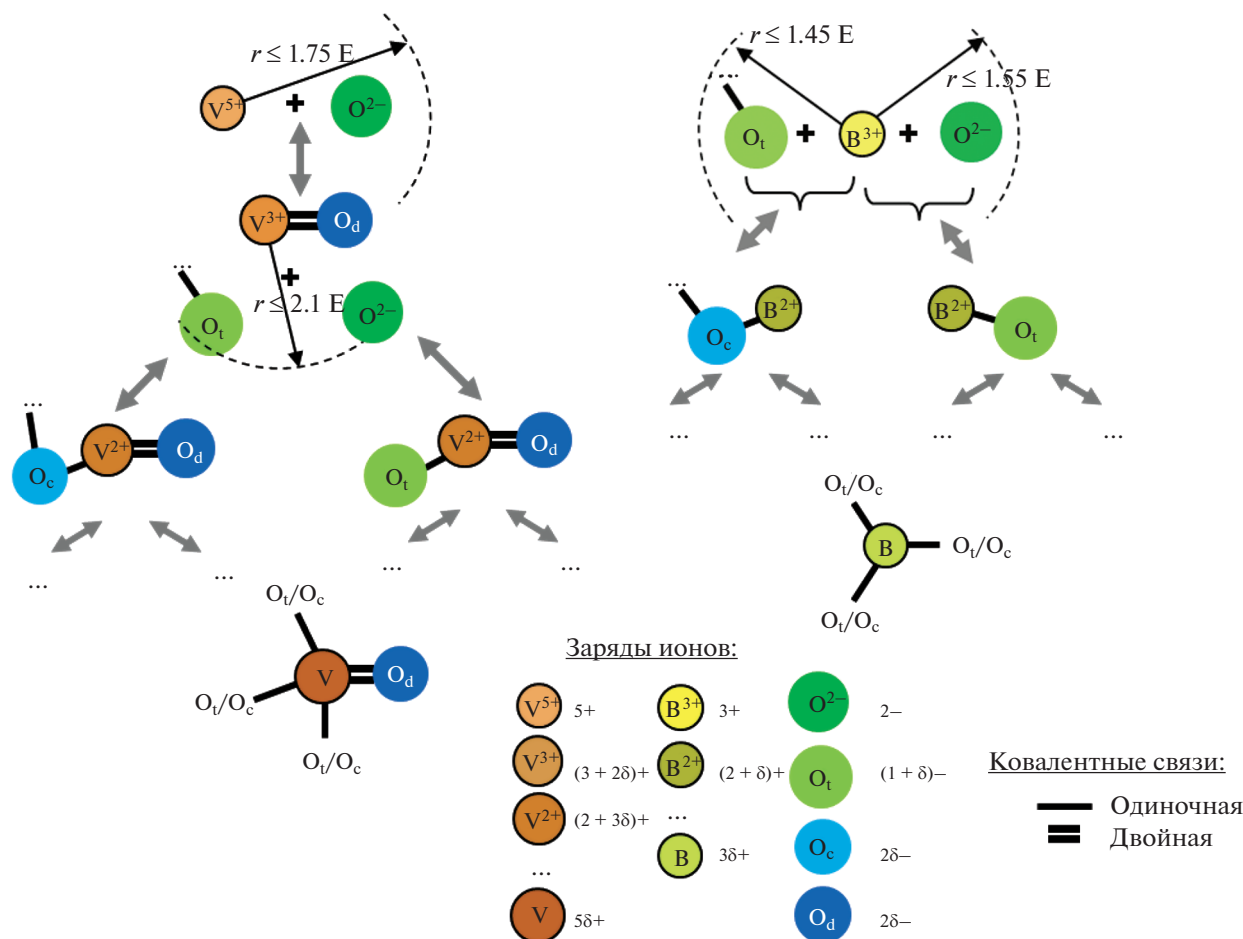


Рис. 2. Схема образования ковалентных связей между ионами.

тенциала Морзе между двумя конкретными частицами:

$$U_{ij} = D_{ij} \left[(1 - \exp(-\alpha_{ij}(r_{ij} - \sigma_{ij})))^2 - 1 \right], \quad (1)$$

где U_{ij} — энергия связи между i -ым и j -ым ионами, а D_{ij} , α_{ij} и σ_{ij} — параметры, характеризующие глубину потенциальной ямы, ее ширину и равновесное межатомное расстояние соответственно. Параметры для внутримолекулярных потенциалов между ионами ванадия и кислорода взяты согласно нашей предыдущей работе [6]. Выбор параметров потенциала для связей $B-O_c$ и $B-O_t$ приведен в работе [25]. Для простоты параметры потенциалов для частиц с разной степенью замещения зарядов на парциальные были приняты одинаковыми. Параметры использованных внутримолекулярных парных потенциалов приведены в табл. 1. Всякий раз, когда в системе образовывалась/уничтожалась частица мостикового кислорода (O_c), в список поля сил автоматически добавлялся (удалялся) потенциал валентного угла с вершиной в

этом атоме. Потенциал валентного угла задан в форме гармонического косинуса:

$$U_{ijk} = \frac{k_{tb}}{2} (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2, \quad (2)$$

где U_{ijk} — энергия валентного угла с вершиной в i -ом ионе, k_{tb} — упругая постоянная, равная 50 эВ, θ_{ijk} — угол между связями ij , ik и $\cos \theta_0$ равен -0.33326 (косинус “тетраэдрического угла”, 109.5°); i, j и k — индексы атома O_c и его ковалентно-связанных соседей соответственно. Самосборка проводилась в течение 400000 шагов с шагом интегрирования 1 фс. Конечные конфигурации (рис. 1в) со списками образованных валентных связей и валентных углов были использованы для второй (основной) стадии моделирования.

Основная стадия моделирования длилась 1 млн шагов со временем шага 0.5 фс. Траектории движения записывались начиная с 900000 шагов через каждые 10 шагов. Во всех случаях уравнения движения Ньютона были интегрированы по скоростному алгоритму Верле (Velocity Verlet), температуру поддерживали с помощью термостата

Таблица 1. Параметры внутримолекулярных потенциалов в форме потенциала Морзе

Пара	D , эВ	α , $\text{\AA}^{-1}$	σ , $\text{\AA}$	Литература
$\text{V}/\text{V}^+/\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}=\text{O}_d$	10.0	1.4959	1.584	[6]
$\text{V}/\text{V}^+/\text{V}^{2+}-\text{O}_c/\text{O}_t$	6.496	1.4959	1.791	[6]
$\text{B}/\text{B}^+/\text{B}^{2+}-\text{O}_t$	3.470488	1.8	1.4	[25]
$\text{B}/\text{B}^+/\text{B}^{2+}-\text{O}_c$	4.65461	2.4	1.22	[25]

Нозе–Хувера (Nosé–Hoover) со временем релаксации 0.02 и 1 пс в процессе самосборки и в основной части соответственно. Электростатические взаимодействия рассчитывали по схеме Эвальда. Все межмолекулярные парные потенциалы были взяты в форме потенциала Букингема:

$$U_{ij} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3)$$

или Борн–Майера–Хаггинса:

$$U_{ij} = A_{ij} \exp[-k_{ij}(\sigma_{ij} - r_{ij})] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8}. \quad (4)$$

Данные потенциалы применены с радиусом обреза 6 $\text{\AA}$. Некоторые параметры парных потенциалов взяты из работ [24, 26]. Логика выбора параметров для межмолекулярных парных потенциалов представлена в работе [6]. Помимо мостикового, терминального и связанного двойной связью кислорода в настоящей работе фигурирует свободный ион кислорода (O^{2-}), параметры потенциалов для которого для простоты выбраны такими же, как и для терминального (O_t) как наиболее близкого по фактическому заряду. Межмо-

лекулярные парные потенциалы, использованные на первой и второй стадиях моделирования, перечислены в табл. 2 и 3 соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Аттестация стекол. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 3), все полученные материалы являются аморфными, на дифрактограммах не наблюдается пиков кристаллических включений.

ДСК-кривые всех полученных стекол представлены на рис. 4а. Как видно из полученных данных, на всех кривых наблюдается перегиб, соответствующий процессу стеклования, в интервале температур 250–300 $^{\circ}\text{C}$ и несколько экзотермических пиков, указывающих на процесс кристаллизации.

По мере увеличения концентрации оксида ванадия наблюдается уменьшение интенсивности пиков кристаллизации. Позиция первого пика кристаллизации сдвигается в область низких температур, в то время как температура стеклования изменяется слабо. Совокупность этих факторов приводит к уменьшению термической стабильности стекол (рис. 4б). Такое поведение характеристических температур отличается от наблюдаемого нами ранее для стекол системы $30\text{Li}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ [7], где температура стеклования увеличивалась с ростом содержания V_2O_5 , а температура кристаллизации, напротив, оставалась почти постоянной. Тем не менее оно согласуется данными других работ, где исследовали термические свойства стекол аналогичной системы с концентрацией оксида ванадия вплоть до 40 мол. % [29]. Интересно также отметить, что полученные нами величины температуры стекло-

Таблица 2. Межмолекулярные парные потенциалы, использованные на первой стадии моделирования (процедура самосборки). Единицы энергии даны в эВ, расстояния – в $\text{\AA}$

Пара ионов	Потенциал	Реалистичный/произвольный
$\text{V}...\text{O}_d/\text{O}_b/\text{O}_t$	См. [6]	Реалистичный
$\text{V}^+/\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}/\text{V}^{5+}...\text{O}_d/\text{O}_b/\text{O}_t/\text{O}^{2-}$	$U = 4550 \exp(-r/0.25)$	Произвольный
$\text{V}...\text{O}^{2-}$	$U = 4550 \exp(-r/0.25)$	Произвольный
$\text{Na}...\text{O}_d/\text{O}_b/\text{O}_t/\text{O}^{2-}$	$U = 1226.8 \exp(-r/0.3565)$	Произвольный
$\text{Na}...\text{Na}$	$U = 300 \exp(-r/0.7)$	Произвольный
$\text{B}...\text{O}_d/\text{O}_c$	См. [26]*	Реалистичный
$\text{B}^+/\text{B}^{3+}...\text{O}_d/\text{O}_c$	Как $\text{B}...\text{O}_d/\text{O}_c$	Реалистичный
$\text{B}...\text{O}_t/\text{O}^{2-}$	См. [27]*	Реалистичный
$\text{B}^+/\text{B}^{3+}...\text{O}_t/\text{O}^{2-}$	Как $\text{B}...\text{O}_t/\text{O}^{2-}$	Реалистичный
$\text{B}^{2+}...\text{O}_d/\text{O}_b/\text{O}_t/\text{O}^{2-}$	$1350 \exp(-r/0.25)$	Произвольный

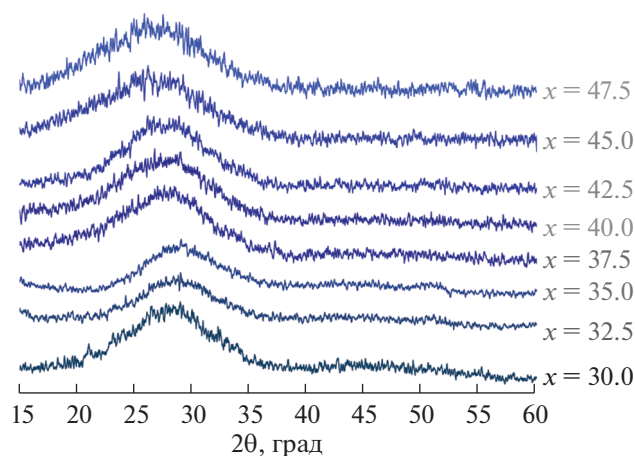
* Параметры были пересчитаны и конвертированы из оригинальных единиц.

Таблица 3. Межмолекулярные парные потенциалы, использованные на первой стадии моделирования (процедура самосборки). Единицы энергии даны в эВ, расстояния — в Å

Пара ионов	Потенциал	Реалистичный/произвольный
$O_d/O_b/O_t \dots O_d/O_b/O_t$	См. [6]	Реалистичный
$O^{2-} \dots O_t/O^{2-}$	Как $O_t \dots O_t$ в [6]	Реалистичный
$O^{2-} \dots O_d$	Как $O_t \dots O_d$ в [6]	Реалистичный
$O^{2-} \dots O_c$	Как $O_t \dots O_c$ в [6]	Реалистичный
$V \dots O_d/O_b/O_t$	См. [6]	Реалистичный
$V \dots O^{2-}$	Как $V \dots O_t$ в [6]	Реалистичный
$V^+ \dots O_d/O_b/O_t$	Как $V \dots O_d/O_b/O_t$ в [6]	Реалистичный
$V^{2+}/V^{3+}/V^{5+} \dots O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	$U = 4550 \exp(-r/0.25)$	Произвольный
$Na \dots O_d/O_b/O_t/O^{2-}$	Как $Na^+ \dots O^{2-}$ в [28]* $U = 1396 \exp(-r/0.29)$ $A = 22.37 E-10 \text{ эрг} \approx 1396 \text{ эВ}$ $\rho = 0.29 \text{ Å}^{-1}$	Реалистичный
$Na \dots Na$	См. [28]* $A = 13.49 \approx 842 \text{ эВ}$ $\rho = 0.29 \text{ Å}^{-1}$	Реалистичный
$B \dots O_d/O_c$	См. [26]* $U = 349.5753 \exp(-r/0.29)$	Реалистичный
$B^+/B^{2+}/B^{3+} \dots O_d/O_c$	Как $B \dots O_d/O_c$	Реалистичный
$B \dots O_t/O^{2-}$	См. [27]* $U = 10585 \exp(-r/0.165)$	Реалистичный
$B^+/B^{2+}/B^{3+} \dots O_t/O^{2-}$	Как $B \dots O_t/O^{2-}$	Реалистичный

*Параметры были пересчитаны и конвертированы из оригинальных единиц.

вания несколько выше, чем приведены для аналогичных составов в работе [29]. Это, по-видимому, связано с различной термической историей стекол: стекла в работе [29] получены в интервале

**Рис. 3.** Дифрактограммы стекол системы $30Na_2O-xV_2O_5-(70-x)B_2O_3$.

температур 827–1027°C с выдержкой 30 мин, в то время как в данной работе температура синтеза варьировалась в интервале 900–1200°C, а максимальное время выдержки достигало 3 ч. Слабое уменьшение T_g в данном случае может быть связано с тем, что по мере увеличения содержания V_2O_5 прочные связи $B-O-B$ замещаются более слабыми $V-O-V$, что позволяет снизить энергию разрыва связей и, следовательно, температуру стеклования. Уменьшение T_c по мере снижения содержания B_2O_3 связано, по-видимому, с изменением фазового состава продуктов кристаллизации и близостью к краю области стеклообразования при высоких концентрациях V_2O_5 .

В полученных ИК-спектрах (рис. 5) можно выделить полосы, соответствующие колебаниям связей $B-O$ и $V-O/V=O$ в составе различных структурных групп (табл. 4).

Как видно из представленных данных, не наблюдается значительных изменений формы, положения или интенсивности отмеченных полос, что говорит о сохранении химического окружения ионов, формирующих сетку стекла. Следует отметить, что при увеличении доли V_2O_5 происхо-

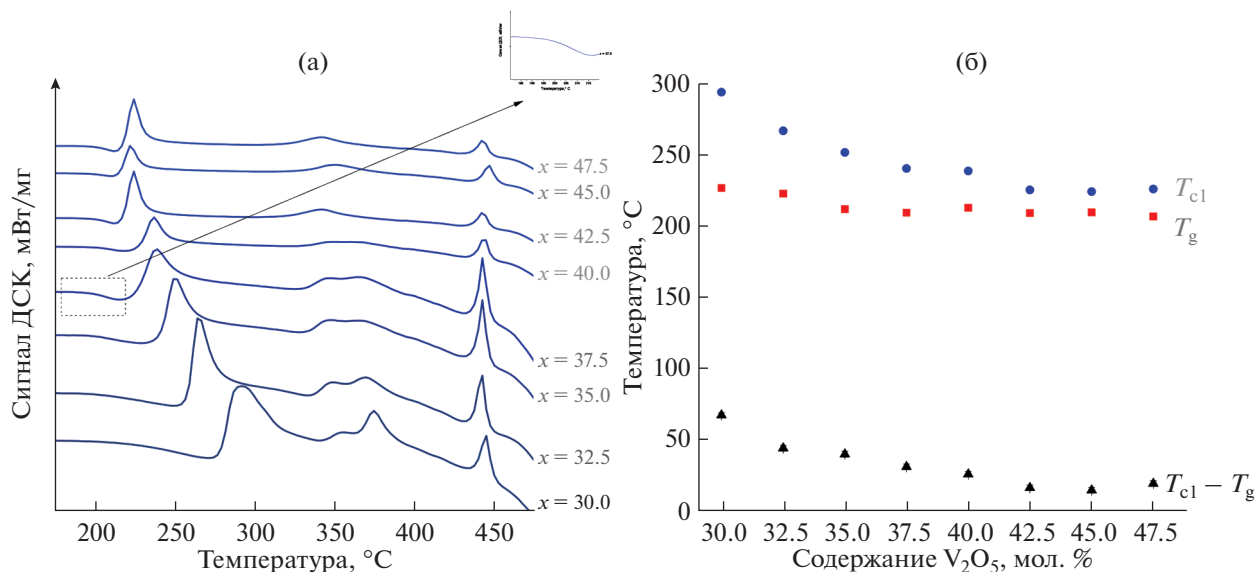


Рис. 4. Кривые ДСК (а) и концентрационные зависимости характеристических температур (б) стекол системы $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

дит закономерный рост интенсивности сигнала, относящегося к колебаниям групп VO_4 [33].

Транспортные характеристики. Температурные зависимости проводимости в координатах Аррениуса (рис. 6а) имеют линейный вид, что указывает на активационный характер процесса переноса заряда в исследуемых стеклах. Как видно из представленных данных, наибольшее различие в величинах проводимости наблюдается в области низких температур; с увеличением температуры происходит значительное сужение разницы между электропроводностью образцов с наименьшим и наибольшим содержанием оксида ванадия. Это, по-видимому, связано с уменьшением энергии активации процесса по мере увеличения содержания V_2O_5 .

Основываясь на результатах, полученных нами ранее для Li-содержащих стекол аналогичного состава, можно предположить, что в данных материалах электропроводность осуществляется в основном за счет перескока электронов между катионами ванадия $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Вклад же ионной составляющей в общую величину электропроводности незначителен вследствие низкого содержания ионов Na^+ в составе стекла и большого ионного радиуса. Из рис. 6б видно, что с увеличением содержания V_2O_5 наблюдается снижение энергии активации, сопровождаемое ростом электропроводности. Известно, что величина энергии активации обусловлена главным образом концентрацией носителей заряда в системе (в данном случае электронов) и расстоянием между атомами, между которыми возможен перескок заряженных частиц (в данном случае ионами $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$). В рассматриваемой

моей системе вклад в увеличение проводимости вносят оба ранее упомянутых фактора.

Результаты моделирования. Несмотря на различие в начальных координатах ионов, изменение числа ионов в ходе процесса самосборки идет одинаково во всех исследованных системах, что подтверждает статистическую значимость расчетов. Этот факт иллюстрирует рис. 7а: доля ионов O^{2-} закономерно уменьшается и достигает некоторого равновесного значения, близкого для всех систем. Во время процедуры самосборки частицы B^{3+} , B^{2+} , V^{5+} , V^{3+} и V^{2+} практически полностью исчезают уже после 100 000 шагов моделирования

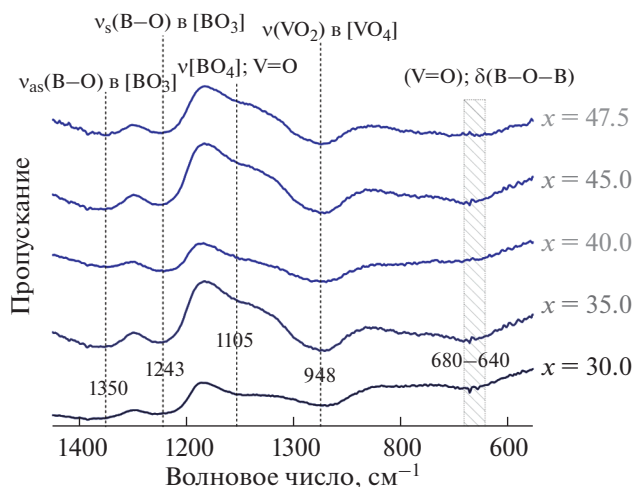


Рис. 5. ИК-спектры стекол системы $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

Таблица 4. Характеристические полосы поглощения ванадатных и боратных структурных единиц и их соотношение с литературными данными

Волновое число, см ⁻¹	Тип вибрации	Литература
640–680	$\delta(\text{B-O-B})$ $\delta(\text{V=O})$	[30, 31] [32]
948	$\nu(\text{VO}_2)$ в $[\text{VO}_4]$	[33–36]
1105	$\nu[\text{BO}_4]$ $\nu(\text{V=O})$	[31, 37, 38] [36, 39]
1243	$\nu_s(\text{B-O})$ в $[\text{BO}_3]$	[40]
1350	$\nu_{\text{as}}(\text{B-O})$ в $[\text{BO}_3]$	[41]

(100 пс, рис. 7б), что позволяет не искать для этих ионов реалистичные парные потенциалы (табл. 3). Пример конечной конфигурации системы приведен на рис. 1г.

Длины ковалентных связей между ионами ванадия и разными типами ионов кислорода от системы к системе приведены на рис. 8. Видно, что для каждого типа связи ее длина не зависит от системы, т.е. результаты моделирования статистически достоверны. Естественно, что двойная связь оказалась самой короткой. В целом длины связей хорошо согласуются с экспериментальными данными, что подробно рассмотрено в [6].

Распределение длин связей В–О дано на рис. 9 (статистика собрана по всем системам). Наиболее распространенная длина связи между бором и терминальным ионом кислорода приходится на ~1.45 Å. Связи бора с мостиковым кислородом короче, максимум распределения приходится на ~1.28 Å.

Авторы расчетной работы [42] получили значения 1.42 и 1.33 Å для расстояний $\text{B}\dots\text{O}_c$ и $\text{B}\dots\text{O}_t$ соответственно, на основании чего заключили, что их результаты близки к экспериментальным данным, полученным Свенсоном на основании дифракционных экспериментов [43]. Однако в работе [43] указано расстояние 1.37 Å для группы VO_3 и 1.47 Å для VO_4 . Поскольку в оксиде бора существуют только трехкоординированные ионы бора, все они соединены с мостиковыми атомами кислорода. Можно предположить, что длина связи 1.37 Å относится к связи B-O_c , а 1.47 Å – к B-O_t , что близко к нашим результатам моделирования.

Наиболее типичные траектории движения некоторых ионов представлены на рис. 10 (дана проекция на координатную плоскость Oxy).

Можно выделить несколько типов траекторий: осцилляции вокруг одной позиции, вытянутые траектории и траектории с прыжком между двумя позициями. Для большинства ионов характерен первый тип траекторий (на рисунке это не так, поскольку выбраны в основном примечательные траектории). Это подтверждает, что стекло является твердым телом, ионы колеблются вокруг своих положений, даже не обладая строгой периодической решеткой. Наибольший интерес в контексте данной статьи представляют ионы натрия и ванадия. Как уже было сказано, большая часть ионов натрия колеблется вокруг одного положения, т.е. доля подвижных ионов очень мала. Это подтверждает наше предположение о низкой доле ионной проводимости в исследуемых стеклах. Ионы натрия должны быть наиболее подвижными, поскольку не связаны ковалентно с сеткой стекла, тем не менее другие ионы тоже иногда демонстрируют перемещение между позициями и вытянутые траектории. Такие флукту-

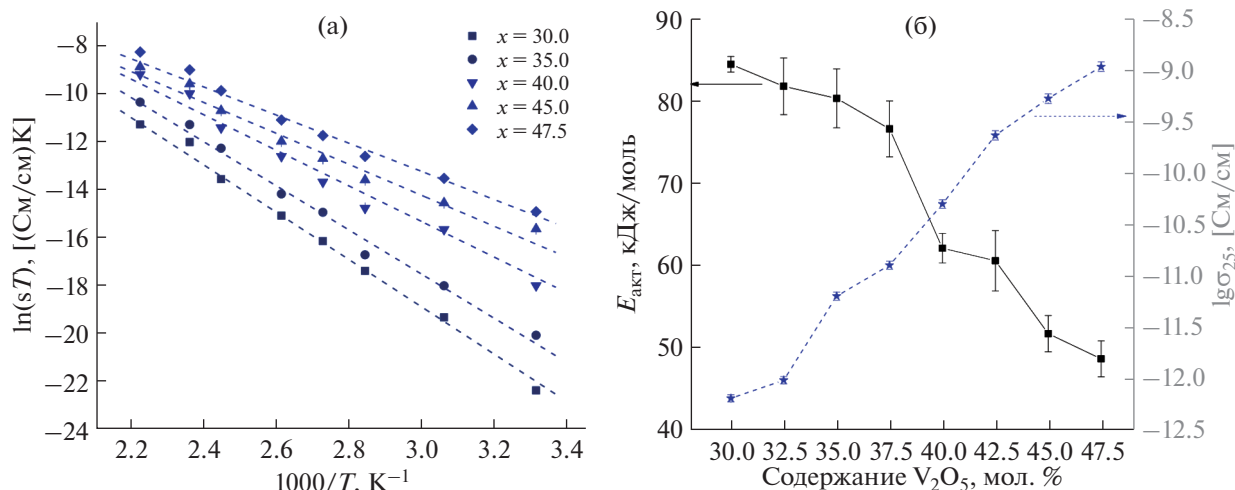


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса (а) и концентрационные зависимости электропроводности (при 25°C) и ее энергии активации (б).

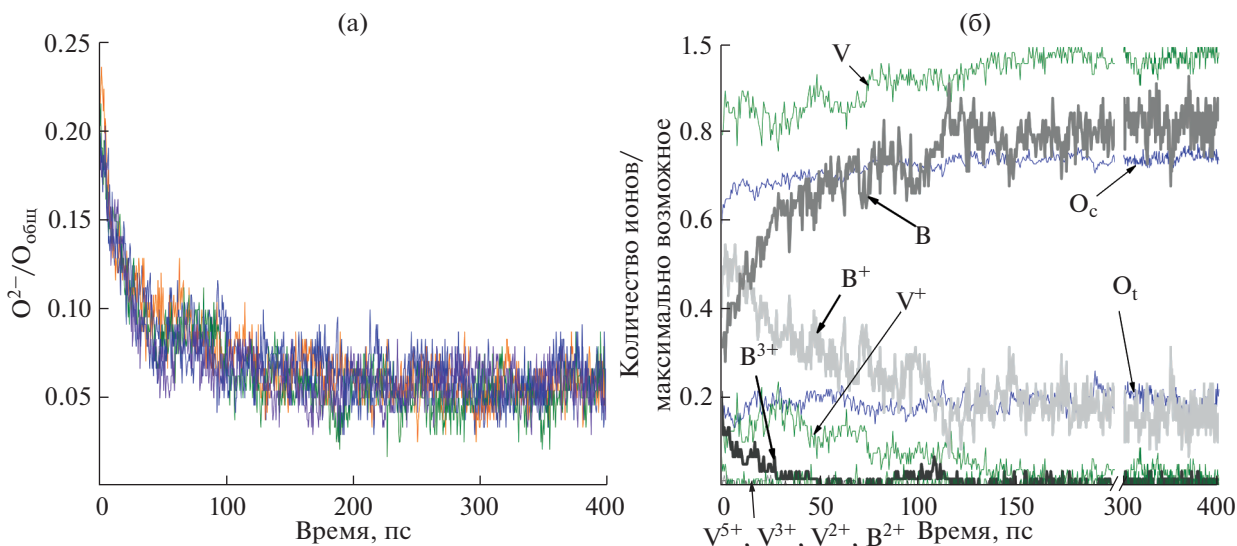


Рис. 7. Изменение числа ионов со временем во время процедуры самосборки: доля ионов O^{2-} к общему числу ионов кислорода для разных стартовых конфигураций (а); доля ионов относительно максимально возможного количества ионов данного сорта для одной из конфигураций (б).

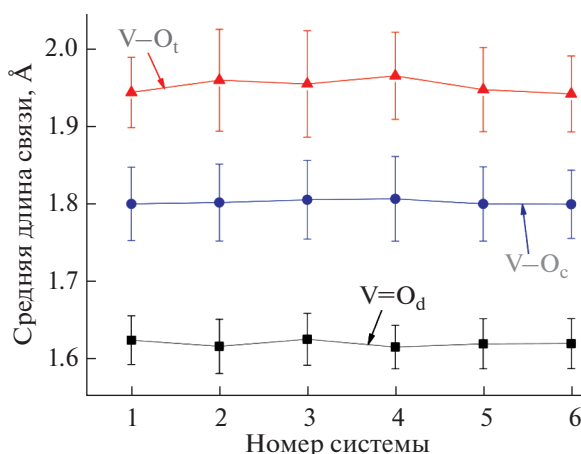


Рис. 8. Средняя длина различных типов связей ванадий–кислород. Распределение построено только по тем парам ионов, между которыми действует внутримолекулярный парный потенциал (1).

ации позиций ионов ванадия могут приводить к тому, что два иона ванадия оказываются на расстоянии, достаточном для обмена электронами, что приводит к невысоким, но заметным величинам электронной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены стекла системы $30\text{Na}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$, представлена их первичная аттестация методами РФА, ДСК и колебательной спектроскопии. С помощью ИК-спектроскопии установлено, что по мере замещения оксида бора оксидом ванадия не происходит заметных изменений структуры стекол. Электропроводность стекол

невысока и достигает величины 10^{-9} См/см при комнатной температуре для состава с максимальным количеством ванадия. Исследования аналогичной литиевой системы дают основания полагать, что электропроводность обусловлена прыжками электронов между ионами ванадия. В работе впервые применена процедура самосборки при моделировании методом молекулярной динамики с непостоянным полем сил. Данный процесс позволяет достаточно быстро получить правдоподобную конфигурацию сетки стекла. Анализ траекторий движения ионов подтверждает предположение о преимущественно электронном характере проводимости.

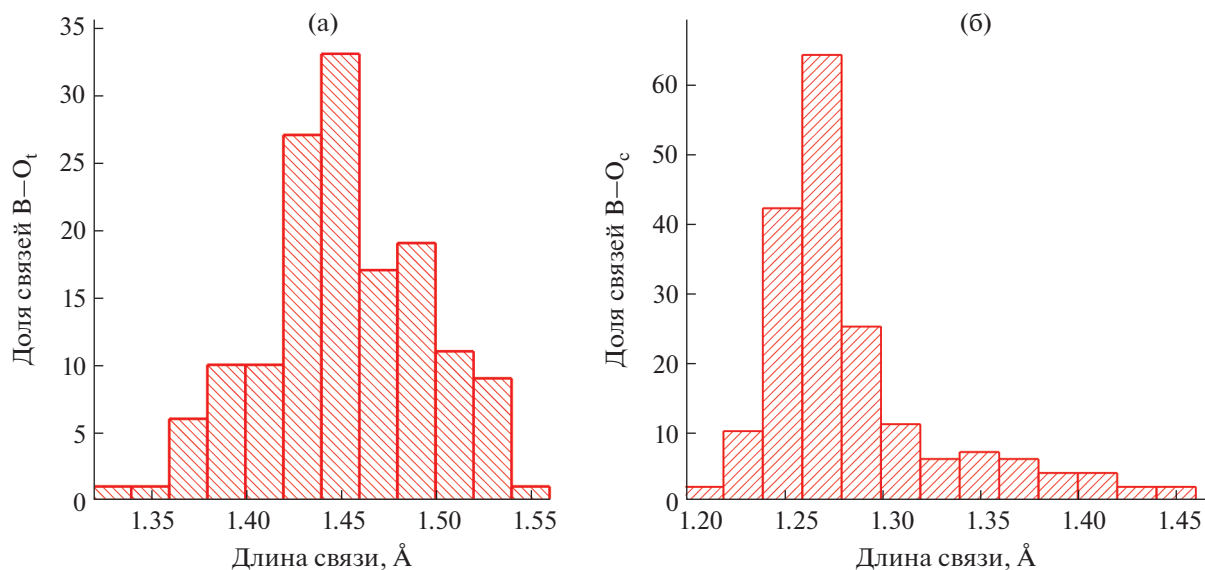


Рис. 9. Распределение длин связей В–O_t (а) и В–O_c (б). Распределение построено только по тем парам ионов, между которыми действует внутримолекулярный парный потенциал (1).

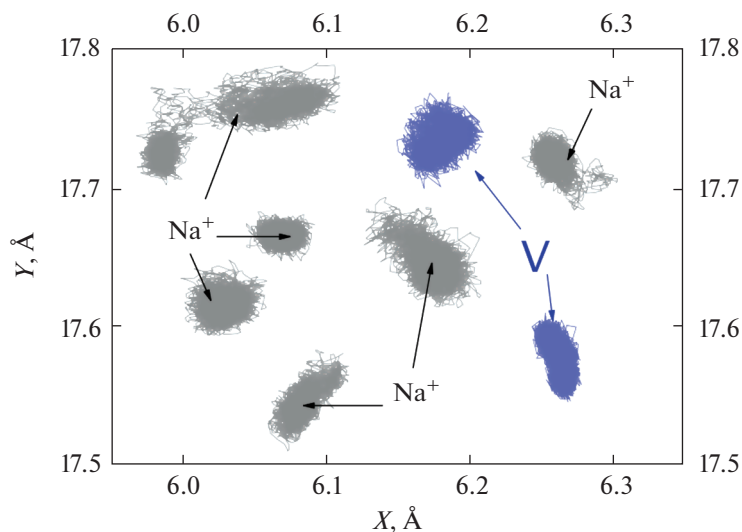


Рис. 10. Траектории движения некоторых ионов (проекция на плоскость Оху), собранные в течение 100000 шагов (50 пс).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gonçalves A.P., Lopes E.B., Delaizir G. et al.* // J. Solid State Chem. 2012. V. 193. P. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.031>
2. *Abdel-Hameed S.A.M., Fathi A.M., Eltohamy M.* // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 510. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.010>
3. *Hosseini S.F., Souri D., Mohammadi-Manesh E. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 17. P. 23364.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.036>

4. Margha F.H., El-Bassyouni G.T., Turkey G.M. // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 9. P. 11838.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.064>
5. Japari S.J., Yahya A.K., Hisam R. // *Results Phys.* 2020. V. 16. Art. 102905.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102905>
6. Saiko I.A., Saetova N.S., Raskovalov A.A. et al. // *Solid State Ionics.* 2020. V. 345. Art. 115180.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115180>
7. Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D. et al. // *Ionics.* 2018. V. 24. P. 1929.
<https://doi.org/10.1007/s11581-018-2452-3>
8. Salehizadeh S.A., Melo B.M.G., Freire F.N.A. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. V. 443. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.012>
9. Takahashi H., Karasawa T., Sakuma T., Garbacz J.E. // *Solid State Ionics.* 2010. V. 181. № 1–2. P. 27.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2009.12.001>
10. Delaizir G., Seznec V., Rozier P. et al. // *Solid State Ionics.* 2013. V. 237. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.02.006>
11. Eraiah B. // *Mapana J. Sci.* 2015. V. 14. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.12723/mjs.32.2>
12. Jozwiak P., Garbacz J.E. // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 2163.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.028>
13. Barczyński R.J., Król P., Murawski L. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2010. V. 356. P. 1965.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.001>
14. Afyon S., Krumeich F., Mensing C. et al. // *Sci. Rep-UK.* 2014. V. 4. Art. 7113.
<https://doi.org/10.1038/srep07113>
15. Gwoo D., Kim T., Han K. et al. // *Electron. Mater. Lett.* 2013. V. 9. № 3. P. 309.
<https://doi.org/10.1007/s13391-013-2199-y>
16. Singh K., Ratnam J.S. // *Solid State Ionics.* 1988. V. 31. P. 221.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90272-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90272-X)
17. Lee Y., Lee J.H., Hong S.H., Park Y. // *Solid State Ionics.* 2004. V. 175. P. 687.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.08.024>
18. Wasiucionek M., Cichosz M., Kurek P., Jakubowski W. // *Solid State Phenom.* 1994. V. 39. P. 301.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.39-40.301>
19. Singh K., Ratnam J. // *Solid State Ionics.* 1988. V. 28. P. 821.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80154-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80154-1)
20. Lyua Y., Liu Y., Yu Z. et al. // *SM&T.* 2019. V. 11. Art. e00098.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00098>
21. Rajiv A., Reddy M.S., Uchil J., Reddy C.N. // *Int. J. Eng. Res. Tech.* 2013. V. 2. № 4. P. 1893.
22. Raskovalov A.A. // *Chimica Techno Acta.* 2019. V. 6. P. 4.
<https://doi.org/10.15826/chimtech.2019.6.1.01>
23. Raskovalov A.A. // *SoftwareX.* 2019. V. 10. Art. 100233.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2019.04.005>
24. Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 11780.
<https://doi.org/10.1021/jp0611018>
25. Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2020. V. 545. Art. 120253.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120253>
26. Verhoef A.H., Den Hartog H.W. // *Radiat. Eff. Defect S.* 1991. V. 119–121. P. 493.
<https://doi.org/10.1080/10420159108220770>
27. Takahashi M., Toyuki H., Umesaki N. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1992. V. 150. P. 103.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(92\)90103-Q](https://doi.org/10.1016/0022-3093(92)90103-Q)
28. Delaye J.M., Ghaleb D. // *Mater. Sci. Eng., B.* 1996. V. 37. P. 232.
[https://doi.org/10.1016/0921-5107\(95\)01495-0](https://doi.org/10.1016/0921-5107(95)01495-0)
29. Muthupari S., Prabakar S., Rao K.J. // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 10. P. 2646.
<https://doi.org/10.1021/j100061a023>
30. Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A. et al. // *Phys. B.* 2005. V. 365. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.04.037>
31. Narayana Reddy C., Damle R., Anavekar R.V. // *Phys. Chem. Glasses.* 2006. V. 47. № 1. P. 34.
32. Laorodphan N., Pooddee P., Kidkhunthod P. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2016. V. 453. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.005>
33. Khattak G.D., Mekki A., Siddiqui M.N. // *Solid State Ionics.* 2012. V. 211. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.01.012>
34. Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A. et al. // *Physica B.* 2005. V. 635. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.04.037>
35. Dimitriev Y., Dimitrov I., Arnaudov M., Topalov D. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. V. 57. P. 147.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(83\)90417-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90417-9)
36. Mandal S., Ghosh A. // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 9388.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.9388>
37. Sindhu S., Sanghi S., Agarwal A. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2006. V. 64. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.039>
38. Narayana Reddy C., Anavekar R.V. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 112. № 2. P. 359.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.062>
39. Jordanova R., Dimitriev Y., Dimitrov V., Klissurski D. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. V. 167. № 1–2. P. 74.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90369-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90369-7)
40. Erdogan C., Bengisu M., Erenturk S. // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 445. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.025>
41. El-Egili K. // *Phys. B.* 2003. V. 325. P. 340.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01547-8](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01547-8)
42. Pedesseau L., Ispas S., Kob W. // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 91. Art. 134202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.134202>
43. Swenson J., Borjesson L., Howells W.S. // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 9310.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.9310>