

Struktur von Gläsern des Systems $\text{TeO}_2\text{—VO}_2$

Janko Dimitriev*^a, Vesselin Dimitrov^a
und Michail Arnaudov^b

^a Hochschule für chemische Technologie, Lehrstuhl für Technologie
der Silikate, Sofia 56, Bulgarien

^b Universität „Kliment Ochridsky“, Chemische Fakultät, Sofia,
Bulgarien

(Eingegangen 12. September 1977)

Structure of Glasses From the $\text{TeO}_2\text{—VO}_2$ System

Glasses from the $\text{TeO}_2\text{—VO}_2$ system and α - and β -crystalline modifications of $\text{TeO}_2 \cdot \text{VO}_2$ (TeVO_4) are studied by IR-spectroscopy in the 1400–400 cm^{-1} range. Similarity is established in the area near 970 cm^{-1} of the spectrum between TeVO_4 glass and the β -form. The continuous shift of the band from 970 cm^{-1} to 950 cm^{-1} with increasing TeO_2 content in the glasses is connected with the indirect influence on the nonbridging V—O bond.

It is shown that the local environment of the V in some glasses from $\text{TeO}_2\text{—VO}_2$ and $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ system is similar: VO_5 polyhedra.

I. Einführung

Die Tellurit—Vanadatgläser zeichnen sich durch eine hohe Elektro-
leitfähigkeit aus, so daß sie in der heutigen Elektronik Anwendung
finden können. Deshalb ist eine gründlichere Untersuchung erforder-
lich. In unseren zwei vorangegangenen Arbeiten^{1,2}, wurden an Hand
von IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturuntersuchungen Schlußfol-
gerungen über die Grundstruktureinheiten des Systems $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$
gezogen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen über die bei
Reduktionsbedingungen erhaltenen Gläser weitergeführt. Da die
Ausgangskomponenten TeO_2 und VO_2 sind, nehmen wir an, daß das
Vanadium hauptsächlich als Vanadium(IV) vorliegt. Es ist bekannt,
daß diese zwei Oxide die Verbindung $\text{TeO}_2 \cdot \text{VO}_2$ (TeVO_4) bilden, welche
dimorph ist^{3,4}.

II. Experimenteller Teil

Als Ausgangskomponenten für die Durchführung der Synthese wurden TeO_2 (Merck, 99,9%) und V_2O_5 (Reanal, 99,5%) benutzt. Zuerst wurde V_2O_3 durch Reduktion von V_2O_5 in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1000°C synthetisiert. VO_2 wurde durch 70stdg. Sinterung einer Mischung von gleichen (molaren) Mengen V_2O_3 und V_2O_5 in einer evakuierten Quarzampulle bei 900°C gewonnen⁵. Die Verbindung TeVO_4 ist nach $\text{TeO}_2 + \text{VO}_2 = \text{TeVO}_4$ dargestellt worden.

Das α - TeVO_4 wurde bei 600°C 12 Std. unter Vakuum, das β - TeVO_4 bei 650°C aus der α -Form erhalten³. Alle Phasen wurden röntgenographisch mit einem Gerät URS 50 IM (CuK_α -Strahlung, Ni-Filter) identifiziert. Das glasartige TeVO_4 und die Gläser im Bereich von 50 bis 75 mol% TeO_2 wurden durch Abschrecken der Schmelzen in evakuierten Quarzampullen erhalten.

Die IR-Spektren der Gläser und die kristallinen Proben wurden in Nujol photometriert. Die Spektren wurden am Doppelstrahlspektrometer UR-10 Zeiss Jena im Bereich $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($1400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ Prisma NaCl, $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ Prisma KBr) aufgenommen. Die Genauigkeit der Absorptionsmaxima für die glasartigen Proben, betrug $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ und bei den kristallinen Proben $\pm 1,5\text{ cm}^{-1}$.

Das Diffraktogramm des glasartigen TeVO_4 wurde im Apparat „Philips“ (CuK_α -Strahlung, Ni-Filter, Impulsanalysator, Proportionalzähler) aufgenommen. Durch die Anwendung der *Fourier*-Analyse wurde die Kurve der radialen Elektronenverteilung berechnet⁶. An der experimentellen Intensitätskurve wurden vorher Korrekturen für Untergrund, Polarisation und nichtkohärente Streuung eingetragen. Die Normierung wurde gemäß *Normann*⁷ durchgeführt. Das Integral wurde mittels einer von *Tatarinowa*⁸ beschriebenen Methode berechnet. Der Abbrucheffect wurde gemäß *Hosemann* u. a.⁹ eingeschätzt.

III. Ergebnisse

Die IR-Spektren der kristallinen und glasförmigen Phasen sind in Abb. 1 gezeigt. Zum Vergleich sind auch die Spektren der Verbindung $2\text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ (*2TV*) in kristallinem und glasartigem Zustand gegeben¹. Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 1 angegeben. Die radiale Elektronenverteilung für das Glas TeVO_4 ist in Abb. 3 dargestellt.

IV. Diskussion

Nach *Meunier*, *Darriet* und *Gally*^{3,4} sind die Strukturen von α - und β - TeVO_4 verschieden. Die Grundstruktureinheiten in α - TeVO_4 sind TeO_3 -trigonale Pyramiden und VO_6 -Oktaeder³. Das β - TeVO_4 ist aus VO_5 -Polyedern (Abb. 2a) mit einer nichtbrückenartigen, kürzeren Bindung V—O ($1,61\text{ \AA}$) aufgebaut. Das elementare Polyeder des Tellurs in der β -Form ist eine trigonale Bipyramide (Abb. 2b), wobei eine von den Bindungen Te—O ($2,20\text{ \AA}$) bedeutend länger ist. Zwei TeO_4 -Gruppen bilden Te_2O_6 -Einheiten, wobei ihre Sauerstoffatome gleichzeitig auch den VO_5 -Gruppen angehören (Abb. 2c)⁴.

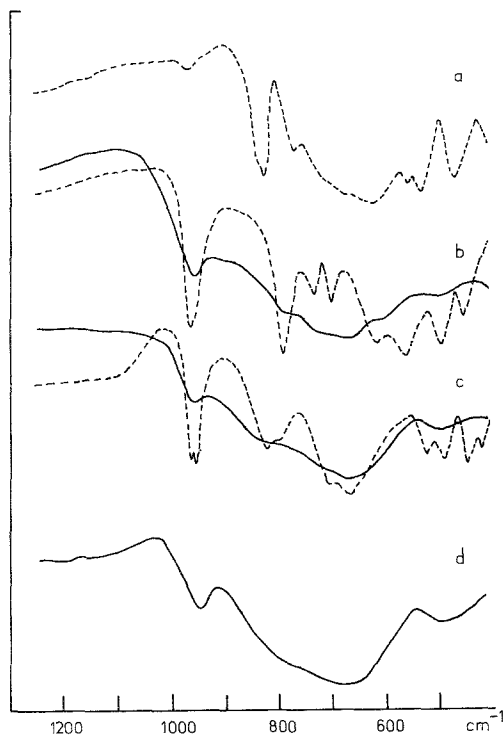


Abb. 1. IR-Spektren von Gläsern (—) und kristallinen Phasen (-----).
 a) $\alpha\text{-TeVO}_4$, b) $\beta\text{-TeVO}_4$, c) $2TV = 2\text{TeO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, d) 75 mol% TeO_2 , 25 mol% VO_2

Tabelle 1. IR-Spektren von kristallinen und glasartigen Phasen (Absorptionsfrequenz in cm^{-1})

$\alpha\text{-TeVO}_4$	$\beta\text{-TeVO}_4$	$2TV$	TeVO_4	$2TV$	75 mol% TeO_2 25 mol% VO_2
	Kristall			Glas	
970	970	960—950	970	975	950
835	790	820	680	680	680
760	730	800	500	500	500
620	700	670			
570	615	530			
545	575	495			
475	498	450			
	463	425			

Es ist bekannt, daß die Frequenzen der V—O-Valenzschwingungen bei einem Übergang von der XO_4 - zur XO_6 -Koordination¹⁰ sinken, was mit einer Vergrößerung der Länge der X—O-Bindungen erklärt werden kann. Im IR-Spektrum von VO_2 wurden von *Fredericson* u. a.¹¹

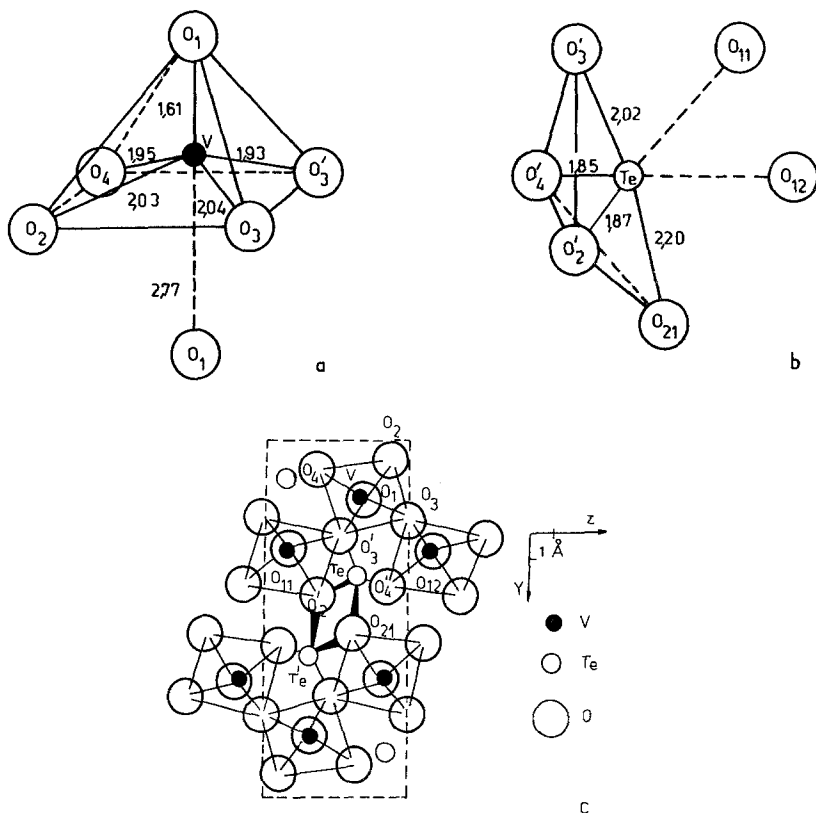


Abb. 2. Kristalline Struktur der Verbindung β - $TeVO_4$ (gemäß ⁴). a) Elementares Koordinationspolyeder des Vanadiums (Distanz in Å). b) Elementares Koordinationspolyeder des Tellurs (Distanz in Å). c) Grundmotiv der Struktur des β - $TeVO_4$

intensive Banden bei 880 und 850 cm^{-1} und ein ganz schwaches Absorptionsmaximum bei 980 cm^{-1} beobachtet. Nach unseren und auch *Oppermanns* u. a.⁵ Untersuchungen liegen die intensiven Banden sogar unter 700 cm^{-1} . Aus Abb. 1a ist zu ersehen, daß α - $TeVO_4$ durch eine intensive Bande bei 835 cm^{-1} charakterisiert ist, und eine weitere bei 970 cm^{-1} , nur angedeutet wird. Umgekehrt ist bei β - $TeVO_4$ die

Bande 970 cm^{-1} stark intensiviert (Abb. 1b), was von Vanadaten, die nichtbrückenartige kürzere V—O-Bindungen (siehe z. B. ^{11,12}) enthalten, bekannt ist. In einer vorangegangenen Arbeit¹ haben wir das Absorptionsmaximum bei $960\text{—}950\text{ cm}^{-1}$, der Schwingung der deformierten Vanadyl-Bindung im VO_5 -Polyeder zugeordnet. Analog zu diesen Ergebnissen muß die Bande der β -Form bei 970 cm^{-1} den Valenzschwingungen der isolierten Bindung V—O ($1,61\text{ \AA}$) zugeordnet werden (Abb. 2a). Die wesentlich verschiedenen Spektren der beiden Modifikationen bestätigen die schon genannten röntgenographischen Angaben^{3,4}.

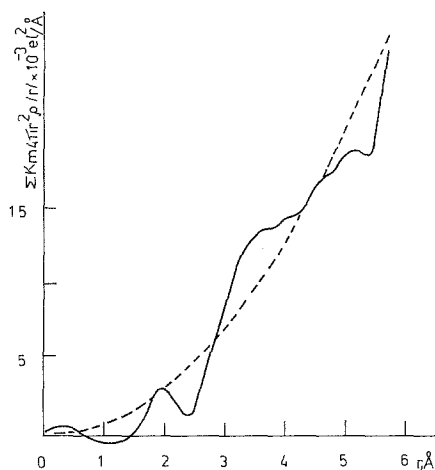


Abb. 3. Kurve der radialen Elektronenverteilung im Glas TeVO_4

Im Glas mit der Zusammensetzung TeVO_4 wird auch eine Bande bei 970 cm^{-1} (Abb. 1b) beobachtet, die der gleichen Bande im kristallinen β - TeVO_4 entspricht. Daraus folgt, daß das Glas eine Nahordnung ähnlich der der β -Form und nicht der der α -Modifikation besitzt. Eine analoge Strukturinformation erhalten wir auch aus der Kurve der Elektronenverteilung. Auf der radialen Kurve (Abb. 3) ist ganz deutlich ein Maximum bei 2 \AA zu erkennen. Es kann als bedingt von den Abständen Te—O und V—O interpretiert werden, welche Abstände für die kristalline β -Form die Mittelwerte von $1,98\text{ \AA}$ für Te—O- bzw. $1,91\text{ \AA}$ für die V—O-Bindungen, aufweisen. Aus der Fläche des Maximums wurde die Koordination des Vanadiums gegenüber dem Sauerstoff auf 4,90 und des Tellurs gegenüber dem Sauerstoff auf 2,88 berechnet. Diese Ergebnisse weisen auf das Vorhandensein von VO_5 - und TeO_3 -Gruppen im glasartigen TeVO_4 hin.

Die Herabsetzung der Koordination des Tellurs gegenüber dem Sauerstoff im Glas, im Vergleich mit der kristallinen β -Form, wo man das Bestehen von TeO_4 -Gruppen⁴ annimmt, verdankt man wahrscheinlich der Zerstückelung der Strukturelemente der längeren Te—O -Bindungen (2,20 Å; Abb. 2c). Diese Veränderung der Koordinationszahl des Tellurs ist vielleicht auch ein Grund für den Unterschied zwischen den IR-Spektren des glasartigen TeVO_4 und der β -Form im Bereich 750—650 cm^{-1} .

Die obigen Ergebnisse bestätigen das allgemeine Prinzip, daß solche Verbindungen eine Neigung zur Glasbildung haben, die eine niedrige Koordinationszahl des Kations dem Sauerstoff gegenüber besitzen.

Speziell für die Gläser vom System $\text{TeO}_2\text{—VO}_2$ könnte man bestimmte strukturelle Schlußfolgerungen ziehen. Das vierwertige Vanadium ist nicht günstig für die Glasbildung, wenn es in einer sechsfachen Koordination gegenüber dem Sauerstoff (z. B. VO_2 , α - TeVO_4) steht. In diesem Falle spielt es die Rolle eines Gitterbildners, weil es möglich ist VO_5 -Polyeder zu bilden, die sich bei einer genügend hohen Konzentration des Vanadiums zu Ketten $(\text{VO}_4)_n^{4n-}$ polymerisieren. Sie sind nicht gleichmäßig verteilt und haben eine gestörte Weitordnung wegen des obengenannten Zerbrechens der Te—O -Bindungen.

Mit der Veränderung der Glaszusammensetzung des analysierten Systems in Richtung von TeO_2 sinkt die Absorptionsbande von 970 cm^{-1} bis 950 cm^{-1} (Abb. 1d). Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im System $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ festgestellt. Das kann, wie dort,⁵ durch die weitere Deformation der VO_5 -Polyeder und durch den indirekten Einfluß auf die kürzere V—O -Bindung der Telluritkomplexe, die mit einer Annäherung an TeO_2 sich vielleicht von TeO_3 in TeO_4 umwandeln, erklärt werden. Wir aber nehmen in allen Fällen an, daß der isolierte Charakter der Bindung V—O erhalten bleibt, d. h., daß sie nichtbrückenartig bleibt. Das wird bei der Untersuchung der Gläser vom System $\text{R}_2\text{O—V}_2\text{O}_5\text{—TeO}_2$ ¹³ bestätigt, wobei ein Übergang von VO_5 - in VO_4 -Gruppen mit zwei kurzen Bindungen beobachtet wird (R ist ein Alkali-Element).

Beim Vergleich der IR-Spektren der glasartigen TeVO_4 und $2TV$, ist hervorzuheben, daß der Verlauf der Spektral-Kurven analog ist (Abb. 1c). Außerdem wird bei einem Vergleich der von uns erhaltenen Kurve der radialen Verteilung in TeVO_4 mit der in $2TV$ festgestellt², daß die Koordinationszahl des Tellurs und des Vanadiums gegenüber dem Sauerstoff in beiden Fällen die gleiche ist. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das Vanadium(IV) und -(V) VO_5 -Polyeder bilden. Diese Tatsache läßt uns annehmen, daß in komplizierten Vanadatgläsern, gleichzeitig mit hoher Konzentration von Vanadium(IV) und

Vanadium(V), die Polyeder des Vanadiums gleichartig sein werden, was von einer wesentlichen Bedeutung für die Interpretierung ihrer elektrischen Eigenschaften ist.

V. Schlußfolgerung

Die Struktur des glasartigen TeVO_4 ist gleichartig mit der der kristallinen β -Modifikation. Als Grundbauelemente erscheinen TeO_3 - und VO_5 -Gruppen mit einer nichtbrückenartigen V—O-Bindung. Es wird bewiesen, daß die Koordination des Vanadiums gegenüber dem Sauerstoff in Gläsern des Systems $\text{TeO}_2\text{—VO}_2$ und $\text{TeO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$, den VO_5 -Gruppen gleich ist.

Literatur

- ¹ J. Dimitriev, M. Arnaudov und V. Dimitrov, *Mh. Chem.* **107**, 1335 (1976).
- ² J. Dimitriev, E. Gateff, E. Kashchieva und V. Dimitrov, XI. Internat. Congress on Glass, Prague **1**, 159 (1977).
- ³ G. Meunier, J. Darriet und J. Galy, *J. Solid State Chem.* **5**, 314 (1972).
- ⁴ G. Meunier, J. Darriet und J. Galy, *J. Solid State Chem.* **6**, 67 (1973).
- ⁵ H. Oppermann, W. Reichelt, U. Gerlach, E. Wolf, W. Bruckner, W. Moldenhauer und H. Wich, *Phys. Stat. Sol. (a)* **28**, 439 (1975).
- ⁶ B. E. Warren, H. Kruter und Ö. Morningstar, *J. Amer. ceram. Soc.* **19**, 202 (1936).
- ⁷ N. Norman, *Acta Crystallogr.* **10**, 370 (1957).
- ⁸ L. Talarinova, *Elektronografia amorfnych vechtstv.* Moskva: Nauka, 1972.
- ⁹ R. Hosemann, K. Lemm und H. Krebs, *Z. Phys. Chem.* **41**, 121 (1965).
- ¹⁰ J. Zarzycki, *Phys. Non-Cryst. Sol.*, Delft, S. 525, 1964.
- ¹¹ L. Frederickson und D. M. Hausen, *Anal. Chem.* **35**, 818 (1963).
- ¹² A. A. Ivakin und A. A. Fotiev, *Chimia piativalentnogo vanadia v vodnich rastvorach*, S. 69. Svredlovsk: 1971.
- ¹³ J. Dimitriev, M. Arnaudov und V. Dimitrov, in Vorbereitung.