

Анионпроводящие фторидные и оксифторидные стекла

Н.И.Сорокин

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук
117333 Москва, Ленинский просп., 59, факс (095) 135 – 1011

Проанализированы основные механизмы анионного (фторионного) транспорта во фторидных и оксифторидных стеклах. Прослежено изменение чисел переноса ионов F^- в зависимости от состава стекол. Обсуждены методы оптимизации характеристик проводимости рассматриваемых стекол. Указано на перспективность применения фторпроводящих стекол в электрохимических устройствах.

Библиография — 90 ссылок.

Оглавление

I. Введение	901
II. Фторидные стекла на основе MF_2	903
III. Фторидные стекла на основе MF_3	903
IV. Фторидные стекла на основе MF_4	904
V. Оксифторидные стекла	904
VI. Оптимизация характеристик фторпроводящих стекол и перспективы их практического использования	905
VII. Заключение	906

I. Введение

Обнаружение¹ анионной проводимости (по фтору) у фторбериллатных стекол типа $BeF_2 + MF$ ($M = Na, Cs$) и фторфосфатных стекол типа $Ba(PO_3)_2 + MF_2$ ($M = Ca, Sr, Ba, Mg$) и особенно получение и исследование² транспортных свойств фторцирконатных стекол в системах с участием ZrF_4 и BaF_2 стимулировали интенсивные исследования фторионного переноса в стеклообразных материалах. Стекла с высокой электропроводностью по ионам F^- образуют отдельный класс анионпроводящих твердых электролитов. Стеклообразное состояние характеризуется особым структурным разупорядочением твердых тел, что позволяет предположить возможность достижения высоких значений анионной проводимости в аморфных материалах. Фторидные стекла представляют практический интерес для поиска новых твердых электролитов также и по причине их технологичности и дешевизны по сравнению с кристаллическими материалами. Поиск стеклообразных твердых электролитов проводят в основном по двум направлениям: во-первых, исследуют новые стеклообразующие системы, во-вторых, модифицируют электрофизические свойства уже известных фторидных стекол за счет введения добавок (увеличение числа компонен-

тов). Трудность получения фторидных стекол связана с их повышенной склонностью к кристаллизации. Для подавления этого эффекта вводят стабилизирующие добавки различ-

ных фторидов металлов, а это усложняет состав стекол. Варьируя состав, можно повысить химическую устойчивость стекол и получить объемные образцы³ толщиной до ~ 1 см, а также расширить температурный диапазон использования, выделить вклады различных компонентов в динамику ионов проводимости, получить информацию о подвижности и концентрации носителей заряда.

Вопросам образования и атомного строения стекол во фторидных системах посвящены обзоры^{4–9}. Построение структурных моделей основывается, как правило, на сравнении структурных данных для стеклообразных и кристаллических фаз с одинаковым химическим составом. Базисной моделью строения стекла в настоящее время является модель неупорядоченной сетки.¹⁰ Согласно этой модели, основу структуры стекла составляет неупорядоченная (отсутствует дальний порядок) трехмерная стеклообразующая сетка, состоящая из координационных полиэдров катионов-стеклообразователей, которые связаны вершинными мостиковыми анионами F_b^- . В пустотах сетки располагаются катионы-модификаторы, связанные с немостиковыми анионами F_{nb}^- . Чтобы составить представление о структуре стекол, необходимо выяснить возможные причины образования неупорядоченных сеток.

Модель неупорядоченной сетки (ближний порядок в структуре стекла) уточняют с учетом современных экспериментальных данных. Среди различных моделей строения фторидных стекол наиболее распространена⁸ кластерная (ближний и «средний» порядок в структуре стекла) модель (см., например,¹¹), тесно связанная с моделью неупорядоченной сетки. В структурах фторидных кристаллических фаз, близких по химическому составу к составу стекол, образуются бесконечные цепи координационных полиэдров катионов-стеклообразователей, объединенных F_b^- . В свою очередь, цепи полиэдров соединяются в трехмерную неупорядоченную стеклообразующую сетку. Крупные малозарядные катионы-модификаторы занимают места вне этой сетки

Н.И.Сорокин. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ИК РАН. Телефон: (095) 330 – 7874, e-mail: sorokin1@mail.ru

Область научных интересов: импедансная спектроскопия, ионные проводники, твердые электролиты, стекла, неорганические фториды.

Дата поступления 11 апреля 2001 г.

и создают в стеклах ионные связи катион — фтор. При этом введение фторидов-модификаторов с высокой степенью ионной связи укрепляет ковалентные связи в стеклообразующей сетке за счет переноса заряда.

Образование анионов F_{nb}^- и варьирование координационных чисел (КЧ) катионов-стеклообразователей, по-видимому, являются ключевыми моментами для понимания механизма анионного транспорта во фторидных стеклах. Именно возможность катионов-стеклообразователей приспособляться к изменению КЧ способствует прыжкам подвижных анионов между соседними полиэдрами. Как показали результаты исследований ЯМР ^{19}F (см. ^{12–14}) и компьютерного моделирования,¹⁵ подвижными носителями заряда во фторидных стеклах являются именно анионы F_{nb}^- , находящиеся вблизи катионов-модификаторов. Локальные движения анионов F_{nb}^- инициируют диффузионное движение ионов фтора (анионную проводимость) через стеклообразующую сетку.

Особенностью стекол с ионной проводимостью является существование диэлектрической релаксации, связанной с прыжковой миграцией носителей заряда, которая приводит к зависимости ионной проводимости от частоты.¹⁶ При этом для непроводящих стекол выполняется универсальная закономерность: постоянноточковая проводимость σ прямо пропорциональна частоте диэлектрической релаксации ω_m . Предложено¹⁷ объяснение этой универсальной закономерности в рамках модели распределения потенциальных барьеров, согласно которой частота пика диэлектрических потерь является минимальной прыжковой частотой ионов проводимости, и таким образом прямая пропорциональная зависимость между σ и ω_m становится физически обоснованной. В рамках такого подхода изучены особенности прыжкового механизма носителей тока во фторидных стеклах на основе ZrF_4 .^{18–20} Найдено, что анионная проводимость во фторидных стеклах зависит главным образом от энергии активации ионного переноса.

Конкретные механизмы транспорта анионов в стеклах мало изучены, поскольку доступной структурной информации в настоящее время немного. Существование высококоординированных полиэдров катионов-стеклообразователей, различающихся формой и размерами, — необходимое условие для проявления значительной анионной проводимости. Низкие координационные числа катионов-стеклообразователей (фторбериллатные и фторалюминатные стекла) обуславливают невысокую анионную проводимость.

Для катионпроводящих стекол хорошо известен поликатионный (полищелочной) эффект, заключающийся в том, что при замещении одного катиона щелочного металла другим наблюдается минимум на зависимости ионной проводимости от состава. Поликатионный эффект во фторидных и оксифторидных стеклах проявляется, если катионная проводимость превышает фторионную.^{21–24} В стеклах $Ba(PO_3)_2 + NaX$ ($X = F, Cl, I$) и $Ba(PO_3)_2 + BaF_2 + BaX_2$ ($X = Cl, Br$) при замещении одного галогена на другой экспериментально обнаружен полианионный эффект, названный так по аналогии с поликатионным эффектом.^{25,26} Полианионный эффект подтвержден для стекол $ZrF_4 + BaX_2$ ($X = F, Cl$)²⁷ и $30 SiO_2 \cdot 55 PbO \cdot 15 Pb(F_{1-x}Cl_x)_2$ ($0 \leq x \leq 1$).²⁸ В стеклах $ZrF_4 + BaF_2 + MX$ ($M = Li, Na; X = F, Cl$)²⁹ и $ZrF_4 + BaF_2 + MF_n + LiF$ ($M^{n+} = La^{3+}$ и Th^{4+} , подвижные ионы Li^+ и F^-) обнаружен комбинированный эффект, связанный с понижением электропроводности из-за одновременного присутствия подвижных катионов и анионов.³⁰

В обзоре предпринята попытка проанализировать результаты исследований фторионного транспорта в стеклообразных твердых электролитах. Механизмы катионного переноса во фторидных и оксифторидных стеклах требуют отдельного обсуждения и в данном обзоре не рассмотрены.

Таблица 1. Характеристики фторионной проводимости двух- и трех-компонентных фторидных и оксифторидных стекол.

Стекло	σ , См·м ⁻¹	T , °C	E_a , эВ	Ссылки
<i>Фторидные стекла на основе MF₂</i>				
80 BeF ₂ ·20 CsF	$6 \cdot 10^{-11}$	150	1.12	32 ^a
67 MnF ₂ ·33 BaF ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	180	0.55	32
67 ZnF ₂ ·33 BaF ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	180	0.59	32
55 ZnF ₂ ·45 PbF ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	180	0.55	32
30 ZnF ₂ ·25 AlF ₃ ·45 LiF	$1 \cdot 10^{-4}$	200	0.86	33
35 ZnF ₂ ·20 BaF ₂ ·45 LiF	$3 \cdot 10^{-3}$	200	0.85	34
45 ZnF ₂ ·30 BaF ₂ ·25 YF ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	200	0.73	34
<i>Фторидные стекла на основе MF₃</i>				
30 AlF ₃ ·40 PbF ₂ ·30 ZnF ₂	$2 \cdot 10^{-7}$	150	0.79	32
40 AlF ₃ ·22 CaF ₂ ·38 YF ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	150	0.83	32
40 AlF ₃ ·40 BaF ₂ ·20 YbF ₃	$4 \cdot 10^{-7}$	200	1.13	35
30 GaF ₃ ·50 PbF ₂ ·20 MnF ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	200	0.61	32
40 GaF ₃ ·40 BaF ₂ ·20 YbF ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	200	0.96	35
40 ScF ₃ ·40 BaF ₂ ·20 YbF ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	200	0.75	35
40 ScF ₃ ·40 BaF ₂ ·20 YF ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	200	0.70	12
54 InF ₃ ·36 BaF ₂ ·10 LiF	$6 \cdot 10^{-3}$	200	0.64	36
25 InF ₃ ·45 PbF ₂ ·30 ZnF ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	200	0.57	32
35 InF ₃ ·35 PbF ₂ ·30 MnF ₂	$4 \cdot 10^{-3}$	200	0.56	32
35 InF ₃ ·35 PbF ₂ ·30 SnF ₂	$2 \cdot 10^{-3}$	150	0.49	32
40 InF ₃ ·45 PbF ₂ ·15 BaF ₂	$5 \cdot 10^{-2}$	200	0.535	37
40 InF ₃ ·40 BaF ₂ ·20 YbF ₃	$1 \cdot 10^{-3}$	200	0.78	35
30 InF ₃ ·35 BaF ₂ ·35 BiF ₃	$3 \cdot 10^{-2}$	200	0.52	38
<i>Фторидные стекла на основе MF₄</i>				
60 ZrF ₄ ·15 BaF ₂ ·25 CsF	$1 \cdot 10^{-5}$	200	0.74	32
62 ZrF ₄ ·30 BaF ₂ ·8 LaF ₃	$3 \cdot 10^{-5}$	200	0.79	32
60 ZrF ₄ ·30 BaF ₂ ·10 AlF ₃	$1 \cdot 10^{-4}$	200	0.77	39
59 ZrF ₄ ·26 BaF ₂ ·15 BiF ₃	$1 \cdot 10^{-5}$	200	0.73	32
62.5 ZrF ₄ ·28 BaF ₂ ·9.5 ThF ₄	$3 \cdot 10^{-5}$	200	0.79	32
59 ZrF ₄ ·26 BaF ₂ ·15 HfF ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	200	0.76	32
60 ZrF ₄ ·33 ThF ₄ ·7 LaF ₃	$3 \cdot 10^{-6}$	200	0.83	32
70 HfF ₄ ·30 BaF ₂	$8 \cdot 10^{-5}$	200	0.925	35
55 HfF ₄ ·30 BaF ₂ ·15 CsF	$2 \cdot 10^{-5}$	200	0.71	32
62 HfF ₄ ·30 BaF ₂ ·8 NdF ₃	$9 \cdot 10^{-5}$	200	0.88	35
62 HfF ₄ ·30 BaF ₂ ·8 YbF ₃	$9 \cdot 10^{-5}$	200	0.88	35
<i>Оксифторидные стекла</i>				
20 Al(PO ₃) ₃ ·80 PbF ₂	$8 \cdot 10^{-7}$	200	1.00	32
10 Al(PO ₃) ₃ ·85 PbF ₂ ·5 MnF ₂	$1 \cdot 10^{-2}$	200	0.63	32
10 Pb(PO ₃) ₂ ·35 PbF ₂ ·55 MnF ₂	$8 \cdot 10^{-3}$	200	0.56	32
20 NaPO ₃ ·40 BaF ₂ ·40 MnF ₂	$4 \cdot 10^{-6}$	200	1.09	12
10 B ₂ O ₃ ·90 PbF ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	200	0.91	34
30 B ₂ O ₃ ·50 PbO·20 PbF ₂	$2 \cdot 10^{-5}$	127	0.55	40
5 Bi ₂ O ₃ ·95 PbF ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	200	0.85	34
10 V ₂ O ₃ ·90 PbF ₂	$5 \cdot 10^{-7}$	200	0.85	34
10 SnO ₂ ·90 PbF ₂	$2 \cdot 10^{-4}$	200	0.79	34
10 GeO ₂ ·90 PbF ₂	$3 \cdot 10^{-5}$	200	1.05	34
15 GeO ₂ ·15 PbO·15 PbF ₂	$3 \cdot 10^{-5}$	300	1	41
10 GeO ₂ ·80 PbF ₂ ·10 BiF ₃	$9 \cdot 10^{-4}$	200	0.80	34
10 GeO ₂ ·80 PbF ₂ ·10 PbCl ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	200	0.84	34
35 SiO ₂ ·50 PbO·15 PbF ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	200	0.74	32
30 SiO ₂ ·30 PbO·40 PbF ₂	$6 \cdot 10^{-4}$	200	0.75	42

Примечание. E_a — энергия активации проводимости. Значения E_a рассчитывались разными авторами по формулам

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \text{ или } \sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Результаты различались на величину менее 0.05 эВ.

^a Ссылки на оригинальные работы приведены в статье³².

Для систематизации обширного экспериментального материала там, где это возможно, фторидные стекла разделены на группы по типу базисного фторида-стеклообразователя. Следует отметить, что по мере усложнения состава многокомпонентных стекол (наиболее устойчивые фторидные стекла содержат три и более компонента) такое разделение во многих случаях затруднено. Рассмотрены различные семейства стекол на основе MF_2 , MF_3 и MF_4 . Недавно открыты стекла на основе MF_5 , $\text{M} = \text{Nb}$, Ta , V , Mo (с температурами стеклования T_g от -45 до -60°C , температурами кристаллизации T_{cr} от 0 до -10°C),³¹ но их электрофизические свойства пока не изучены. Характеристики анионной проводимости некоторых двух- и трехкомпонентных фторидных и оксифторидных стекол приведены в табл. 1.

Значительный интерес к фторидным стеклам обусловлен тем, что они прозрачны в ИК-диапазоне и имеют низкие температуры стеклования, а также тем, что это перспективные материалы для волоконной оптики. По данным расчетов теоретические потери на передачу оптической информации в них в десятки раз меньше, чем в традиционных оксидных (силикатных) стеклах.

II. Фторидные стекла на основе MF_2

Из простых фторидов MF_n ($n = 1-4$) единственным стеклующимся фтористым соединением является BeF_2 . Координационный полиэдр катиона-стеклообразователя Be^{2+} — тетраэдр $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ($\text{KЧ} = 4$). Структурным мотивом кристаллического BeF_2 (изоструктурного SiO_2) служит упорядоченная трехмерная сетка, образованная тетраэдрами $[\text{BeF}_4]^{2-}$, связанными вершинами. Трансформация BeF_2 в стеклообразное состояние происходит путем вращений тетраэдров вокруг мостиковой связи $\text{Be}-\text{F}_b-\text{Be}$, сопровождаемых искажением углов в тетраэдрах. В результате образуется неупорядоченная трехмерная сетка искаженных тетраэдров $[\text{BeF}_4]^{2-}$, характеризующаяся отсутствием дальнего порядка. Тетраэдрические фторбериллатные стекла — структурные аналоги силикатных стекол. Введение фторидов щелочных металлов, выступающих в роли модификаторов, приводит к разрыву мостиковых связей (образуются связи типа $\text{Be}-\text{F}_{nb}-\text{M}$) и появлению немостиковых атомов фтора. Найдено, что соотношение между катионной и анионной составляющими проводимости в щелочных фторбериллатных стеклах является функцией связи щелочной металл-фтор. Измерения чисел переноса показали, что стекла $\text{BeF}_2 + \text{MF}$ и $\text{BeF}_2 + \text{MF} + \text{M}'\text{F}$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Na}, \text{Cs}$) обладают практически униполярной анионной проводимостью.¹ Механизм анионной проводимости в этих стеклах связан с образованием подвижных немостиковых ионов F_{nb}^- по мере увеличения содержания модификатора MF . Однако фторидная проводимость невелика — при 300°C достигает $\sim 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Электрические свойства многокомпонентных стекол на основе фторидов марганца и цинка в системах $\text{MnF}_2-\text{BaF}_2$, ZnF_2-MF_2 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}$), $\text{ZnF}_2-\text{BaF}_2-\text{LiF}$, $\text{ZnF}_2-\text{BaF}_2-\text{YF}_3$, $\text{ZnF}_2-\text{PbF}_2-\text{AlF}_3-\text{LiF}$ и $\text{ZnF}_2-\text{BaF}_2-\text{InF}_3-\text{SrF}_2-\text{NdF}_3-\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) изучены в работах^{33, 34, 43, 44}. По строению структурных единиц к фторцинкатным стеклам наиболее близки, по-видимому, кристаллические фазы, образующиеся в системе $\text{ZnF}_2-\text{BaF}_2$, например BaZnF_4 .^{45, 46} Кристаллическая структура BaZnF_4 состоит из цепочек октаэдров $[\text{ZnF}_6]^{4-}$, соединенных вершинами, в пустотах между которыми расположены атомы бария. Аналогичный мотив октаэдров $[\text{ZnF}_6]^{4-}$ и в структуре соединения Ba_2ZnF_6 . Можно предположить, что во фторцинкатных стеклах сохраняется ближний порядок расположения октаэдров $[\text{ZnF}_6]^{4-}$, а часть позиций Ba^{2+} занимают катионы-модификаторы Sr^{2+} ,

Nd^{3+} , Y^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ и Rb^+ , причем их расположение соответствует условию компенсации электрического заряда. Атомы индия, для которых во фторидах характерны $\text{KЧ} = 6$ и 7 ,⁹ по-видимому, встраиваются в стеклообразующую сетку. Для октаэдрических стекол $50 \text{ ZnF}_2 \cdot 19.5 \text{ BaF}_2 \cdot 10 \text{ InF}_3 \cdot 10 \text{ SrF}_2 \cdot 0.5 \text{ NdF}_3 \cdot 10 \text{ MF}$ с увеличением ионного радиуса M^+ от 0.9 (Li^+) до 1.66 \AA (Rb^+)[†] проводимость при 127°C меняется от $5 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а энергия активации проводимости E_a — от 0.82 до 0.68 эВ . В стеклах $30 \text{ ZnF}_2 \cdot 25 \text{ AlF}_3 \cdot (45-x) \text{ PbF}_2 \cdot x \text{ LiF}$ ($0 \leq x \leq 20$, $T_g = 230-275^\circ\text{C}$) группа $\text{ZnF}_2-\text{AlF}_3$ выступает в роли стеклообразователей, а PbF_2 и LiF — модификаторов. При повышении содержания LiF в результате захвата подвижных ионов F^- катионами Li^+ анионная проводимость (при 200°C) уменьшается с $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а E_a увеличивается от 0.86 до 1.24 эВ .

III. Фторидные стекла на основе MF_3

Стекла на основе трифторидов образуются в системах, содержащих MF_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$) и AF_2 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Pb}$).^{48, 49} В стеклообразующих системах $\text{MF}_3 + \text{M}'\text{F}_2 + \text{M}''\text{F}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{M}' = \text{Pb}, \text{Ba}$; $\text{M}'' = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sn}, \text{Ba}$) наиболее стабильные стекла появляются в системе $\text{InF}_3-\text{BaF}_2-\text{PbF}_2$ ($T_g = 250-280^\circ\text{C}$, $\Delta T = T_g - T_{cr} \approx 70^\circ\text{C}$). Структура стекол на основе MF_3 формируется октаэдрами $[\text{MF}_6]^{3-}$, объединенными атомами фтора в зигзагообразные цепи. Тетраэдры $[\text{AlF}_4]^-$ и $[\text{GaF}_4]^-$ могут присутствовать, но не участвуют в формировании сетки стекла. Данные по исследованию стекла $46.7 \text{ InF}_3 \cdot 19 \text{ PbF}_2 \cdot 23.8 \text{ BaF}_2 \cdot 1.9 \text{ AlF}_3 \cdot 4.9 \text{ SrF}_2 \cdot 2.8 \text{ YF}_3$, проведенного методами спектроскопии КР, оптического пропускания и магнетохимии,^{50, 51} свидетельствуют о существовании октаэдрической координации небольших атомов индия ($r_{\text{In}^{3+}} = 1.06 \text{ \AA}$) и алюминия ($r_{\text{Al}^{3+}} = 0.675 \text{ \AA}$); большие атомы свинца ($r_{\text{Pb}^{2+}} = 1.43 \text{ \AA}$) и бария ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1.56 \text{ \AA}$) выступают в роли модификаторов, они занимают пустоты в трехмерной октаэдрической стеклообразующей сетке. Если рассматривают структуры этого стекла с точки зрения плотнейшей упаковки атомов фтора, то приходят к тому же заключению: небольшие катионы In^{3+} и Al^{3+} занимают октаэдрические позиции в анионной упаковке, а большие катионы Pb^{2+} и Ba^{2+} вносят сильные возмущения в упаковку анионов фтора.⁵² В стеклообразующей сетке индийсодержащих стекол допускают⁹ существование полиэдров $[\text{InF}_7]^{4-}$.

Свойства стекол $40 \text{ MF}_3 \cdot 40 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ YbF}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$), состав которых определяется положением легкоплавкой эвтектики на фазовых диаграммах систем $\text{MF}_3-\text{BaF}_2-\text{YbF}_3$, изучены в работе³⁵. В процессе формирования стекол этой группы трифториды MF_3 выполняют функцию стеклообразователей. В структуре стекол $40 \text{ ScF}_3 \cdot 40 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ YbF}_3$ и $40 \text{ InF}_3 \cdot 40 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ YbF}_3$ имеются обрывки как двумерных сеток, образованных семи- и восьмивершинными полиэдрами $[\text{MF}_n]^{-(n+3)}$ ($n = 7, 8$), так и цепочек октаэдров $[\text{MF}_6]^{3-}$. Вхождение ионов Al^{3+} и Ga^{3+} в семивершинные полиэдры невозможно, поэтому строение стеклообразующей сетки изменяется.⁵³ Для этих стекол характерен резкий рост (на три порядка) изотермической проводимости по мере увеличения ионного радиуса M^{3+} (ослабления химической связи $\text{M}^{3+}-\text{F}^-$), обусловленный уменьшением энергии активации проводимости по линейному закону (см. табл. 1). Введение GaF_3 в состав фториндатных стекол $(40-x) \text{ InF}_3 \cdot x \text{ GaF}_3 \cdot 20 \text{ ZnF}_2 \cdot 16 \text{ BaF}_2 \cdot 20 \text{ SrF}_2 \cdot 2 \text{ GdF}_3 \cdot 2 \text{ NaF}$ ($0 \leq x \leq 30$) также приводит к резкому снижению проводимости стекол.⁵⁴

Подвижность ионов фтора и проводимость стекол в системах $\text{InF}_3-\text{BaF}_2-\text{PbF}_2$, $\text{InF}_3-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ и $\text{InF}_3-\text{BaF}_2-$

† Значения кристаллических ионных радиусов взяты из работы⁴⁷.

PbF_2 – AlF_3 – LiF изучены в работах^{36–38,55}. Добавление AlF_3 и LiF в первую систему облегчает получение стекол $\text{InF}_3 + \text{BaF}_2 + \text{PbF}_2$ и позволяет варьировать их состав в более широких пределах. В продуктах кристаллизации стекол системы InF_3 – BaF_2 – PbF_2 – AlF_3 идентифицированы две фазы:⁵⁶ флюоритоподобный твердый раствор на основе PbF_2 и BaF_2 и твердый раствор на основе высокотемпературной тетрагональной модификации $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$. Проводимость стекол системы InF_3 – BaF_2 – PbF_2 – AlF_3 – LiF с ростом содержания PbF_2 улучшается, а при увеличении содержания AlF_3 ухудшается. При комнатной температуре анионная проводимость стекла $20 \text{ InF}_3 \cdot 50 \text{ PbF}_2 \cdot 10 \text{ BaF}_2 \cdot 10 \text{ AlF}_3 \cdot 10 \text{ LiF}$ в 30 раз превышает проводимость суперионного проводника $\beta\text{-PbF}_2$, который широко используют в научных и прикладных исследованиях. Этот факт подчеркивает важную роль фторидов индия и свинца для получения новых аморфных суперионных проводников.

IV. Фторидные стекла на основе MF_4

В середине 1970-х годов были получены фторидные стекла на основе ZrF_4 и BaF_2 . Это стало неожиданностью, поскольку для катиона-стекообразователя Zr^{4+} характерны высокие (≥ 6) КЧ, что нарушает традиционные критерии стекообразования. Данные анализа тензоров экранирования и химических сдвигов сигналов ЯМР ^{19}F (см.^{14,57}), а также результаты расчетов методами Монте-Карло и молекулярной динамики⁵⁸ показали, что структура ближнего порядка в барий-фторцирконатных стеклах $50 \text{ ZrF}_4 \cdot 50 \text{ BaF}_2$ (BaZrF_6) и $60 \text{ ZrF}_4 \cdot 40 \text{ BaF}_2$ сходна со структурой кристаллического $\alpha\text{-BaZrF}_6$ и наряду с ближним порядком в стеклах существует среднее упорядочение кластерного характера. Фторцирконатные стекла могут содержать Zr -полиэдры с КЧ = 6, 7, 8. Структурная сетка стекла построена преимущественно из полиэдров $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ и $[\text{ZrF}_8]^{4-}$, объединенных мостиковыми связями; BaF_2 выступает в роли модификатора.⁵⁹ Стеклообразующей способности системы ZrF_4 – BaF_2 недостаточно для получения стекол толщиной несколько миллиметров. Чтобы получать такие стекла в систему вводят дополнительные компоненты MF_n ($n = 1-4$), при этом число компонентов может достигать 10 и более.

В первой работе по изучению анионной проводимости фторцирконатных стекол² рассмотрены стекла $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{ThF}_4$ (55–62.5 мол.% ZrF_4 , 28–36.3 мол.% BaF_2 и 7.5–13.8 мол.% ThF_4 , $T_g \approx 320^\circ\text{C}$), $62 \text{ ZrF}_4 \cdot 30 \text{ BaF}_2 \cdot 8 \text{ MF}_3$ ($M = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $T_g = 310^\circ\text{C}$), $60 \text{ ZrF}_4 \cdot 33 \text{ ThF}_4 \cdot 7 \text{ LaF}_3$ ($T_g = 455^\circ\text{C}$) и $60 \text{ ZrF}_4 \cdot 25 \text{ BaF}_2 \cdot 8 \text{ ThF}_4 \cdot 7 \text{ LaF}_3$ ($T_g = 320^\circ\text{C}$). Измерения чисел переноса показали, что стекла обладают униполярной фторионной проводимостью (число переноса электронного транспорта $< 10^{-3}$). В стеклах $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{ThF}_4$ проводимость незначительно растет с увеличением содержания модификатора BaF_2 . В среднем для этих стекол значение фторионной проводимости составляет $\sim 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 200°C , а $E_a \approx 0.8 \text{ эВ}$.

В дальнейшем, с целью улучшения характеристик анионного транспорта изучали электрофизические свойства многокомпонентных стекол $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{AlF}_3$,³⁹ $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{MF}_n$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Sb}^{3+}, \text{Bi}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Hf}$),⁶⁰ $60 \text{ ZrF}_4 \cdot 30 \text{ BaF}_2 \cdot 10 \text{ LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$),⁶¹ $\text{ZrF}_4 + \text{M}'\text{F}_2 + \text{M}''\text{F}_3$ ($M' = \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$; $M'' = \text{Ga}, \text{La}, \text{Nd}$),^{62,63} $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Y}$),⁶⁴ $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{LaF}_3 + \text{M}'\text{F}$ ($M' = \text{Na}, \text{Li}$),^{19,20} $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{ThF}_4 + \text{LiF}$,²⁰ $\text{ZrF}_4 + \text{MF}_n + \text{AlF}_3 + \text{YF}_3 + \text{NaF}$ ($M = \text{Ba}, \text{La}$),^{18,19,65} $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{LaF}_3 + \text{LiF} + \text{NaF}$,⁶⁶ $\text{ZrF}_4 + \text{BaF}_2 + \text{AlF}_3 + \text{YF}_3 + \text{ZnF}_2 + \text{CdF}_2 + \text{LiF}$.⁶⁷ Найдено, что анионная проводимость фторцирконатных стекол зависит главным образом от энергии активации проводимости. Основными факторами, влияющими на значение E_a , являются поляризуемость

и ионный радиус M^{n+} . С увеличением ионного радиуса и поляризуемости катионов M^{n+} энергия активации фторионного переноса уменьшается, что, по-видимому, обусловлено ослаблением связи $M^{n+} - \text{F}^-$. Система ZrF_4 – BaF_2 – CsF — наиболее перспективна для получения стекол с высокой фторионной проводимостью.

Согласно данным ЯМР ^{19}F (см.^{12–14,64}) механизм анионной проводимости во фторцирконатных стеклах связан с немостиковыми анионами F_{nb}^- , локализованными у катионов-модификаторов. Такие анионы совершают локальные движения ($E_a \approx 0.2 \text{ эВ}$) вблизи катионов-модификаторов и диффузионные движения ($E_a \approx 0.6 \text{ эВ}$) между катионами-модификаторами. Лимитируют диффузию фтора потенциальные барьеры между катионами-модификаторами. В стеклах $55 \text{ ZrF}_4 \cdot (38.5 - x) \text{ BaF}_2 \cdot 4 \text{ AlF}_3 \cdot (2.5 + x) \text{ LaF}_3$ ($0 \leq x \leq 7$) и $55 \text{ ZrF}_4 \cdot (37 - x) \text{ BaF}_2 \cdot 4 \text{ AlF}_3 \cdot (4 + x) \text{ YF}_3$ ($0 \leq x \leq 5$) с ростом содержания компонента BaF_2 проводимость улучшается.⁶⁴

В литийфторцирконатных стеклах при содержаниях LiF менее 20 мол.% проводимость обусловлена ионами Li^+ и F^- , а при его содержании более 20 мол.% — только катионами Li^+ . В натрийфторцирконатных стеклах проводимость определяется исключительно ионами F^- . Для стекол $50 \text{ ZrF}_4 \cdot (45 - x) \text{ BaF}_2 \cdot 3 \text{ AlF}_3 \cdot 2 \text{ YF}_3 \cdot x \text{ NaF}$ ($10 \leq x \leq 40$) и $45 \text{ ZrF}_4 \cdot 3 \text{ LaF}_3 \cdot 3 \text{ AlF}_3 \cdot 4 \text{ YF}_3 \cdot 45 \text{ NaF}$ оценена концентрация носителей заряда в рамках прыжкового механизма проводимости.^{18,19} За транспортные свойства в этих стеклах ответственна небольшая часть (3–5% от общего числа) ионов фтора. С увеличением содержания NaF проводимость уменьшается, что обусловлено снижением подвижности носителей заряда и частичным захватом катионами Na^+ подвижных анионов F^- .

Физико-химические и структурные характеристики тетрафторидов циркония и гафния (ионные радиусы $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.98$ и $r_{\text{Hf}^{4+}} = 0.97 \text{ Å}$) близки, поэтому фторгафнатные стекла являются изовалентными аналогами фторцирконатных стекол. Электролитические свойства стекол в системах HfF_4 – BaF_2 и HfF_4 – BaF_2 – MF_3 ($M = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Y}$) изучены в работах^{35,68}. Параметры анионного переноса в HfF_4 -содержащих стеклах практически не зависят от типа и концентрации трифторида PЗЭ : $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 223°C , $E_a \approx 0.9 \text{ эВ}$. Трехвалентные катионы PЗЭ замещают цирконий (гафний) в стеклообразующей сетке. Добавление трифторидов PЗЭ с сильно отличающимися ионными радиусами (например, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1.249$ и $r_{\text{Yb}^{3+}} = 1.125 \text{ Å}$) в стеклообразующую систему HfF_4 – BaF_2 , по-видимому, не влияет на рельеф поверхности потенциальной энергии ($\sim 0.9 \text{ эВ}$), в котором движутся ионы фтора. Эти результаты кондуктометрических исследований, возможно, свидетельствуют о существовании микрогетерогенности стекол, включающих большие (с точки зрения атомных масштабов) пространственные области, не содержащие трифторидов PЗЭ .

По данным ЯМР (см.⁶⁹) наблюдается высокая подвижность ионов F^- в стеклах систем на основе тетрафторида олова SnF_4 – BaF_2 – MF_3 ($M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}$), но сведения об их ионной проводимости отсутствуют.

V. Оксифторидные стекла

Для получения стекол к смесям оксидов добавляют фториды. Так, смесь чистых оксидов SiO_2 , Al_2O_3 и BeO не образует стекла, но в присутствии даже небольшого количества (нескольких процентов по массе) CaF_2 получается прозрачное стекло. Это связано с падением вязкости и увеличением подвижности структурных единиц в расплаве в присутствии фторида. Свойства таких стекол определяются действием фторидов на структуру оксидной матрицы. При введении фторидов MF_n ($n = 1-3$) в стеклообразующие оксифосфатные соединения типа NaPO_3 , $\text{M}(\text{PO}_3)_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}, \text{Zn}$) и

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ получены стекла, обладающие униполярной проводимостью по ионам фтора.^{1,32,70} Например, в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{--MgF}_2$, область стеклообразования которой простирается до 70 мол.% MgF_2 , число переноса по фтору достигает 0.98. Для наиболее изученных фторфосфатных стекол обнаружены следующие закономерности:

1) с увеличением содержания в стекле фторида резко возрастает доля анионов фтора, участвующих в проводимости;

2) значение числа переноса F^- определяется силой связи металл–фтор;

3) при содержании фторидов, начиная с 30–50 мол.% (в зависимости от системы), стекла характеризуются преимущественно анионным типом проводимости.

Электрофизические свойства фторсодержащих оксифторидных стекол в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{--AlF}_3\text{--MF}_2$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $T_g = 450\text{--}550^\circ\text{C}$), $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{--CdB}_2\text{O}_4\text{--AlF}_3\text{--PbF}_2$ ($T_g = 250\text{--}500^\circ\text{C}$) и $\text{BaGeO}_3\text{--BaAl}_2\text{GeO}_8(\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{GeO}_7, \text{Pb}_2\text{GeO}_4)\text{--CaF}_2\text{--MgF}_2$ ($T_g = 550\text{--}700^\circ\text{C}$) изучены в работе⁷¹. Фтор играет связующую роль в построении структурной сетки стекла. В сетке фторфосфатных стекол сосуществуют мета-, пиро- и монофторфосфатные группы, а также фторидные группировки. В борфторидных стеклах функция фтора сводится в основном к изменению координации бора. Во фторгерманатных стеклах сосуществуют германатные и фторидные структурные группы. Электропроводность при 20°C изменяется в пределах от 10^{-11} до 10^{-6} $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для фторфосфатных стекол и от 10^{-11} до 10^{-4} $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ для борфторидных стекол.

В стеклообразных оксифторидных системах роль фтора также может быть различной, в зависимости от вида катиона-модификатора. Методом ЯМР ^{19}F исследованы структурные позиции и динамика ионов фтора в стеклах систем $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--BaF}_2$, $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{--CdF}_2$ и $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--BaF}_2\text{--AlF}_3\text{--MF}_n$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Zn, Cd}$).^{72,73} Отмечено несколько структурно-неэквивалентных позиций атомов фтора, находящихся в координационных полиэдрах Ba , Al , Cd . В стеклах системы $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--BaF}_2$ обнаружена высокая подвижность анионов F^- , наиболее подвижные анионы связаны с атомами бария. В стеклах системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{--CdF}_2$ подвижность ионов фтора не наблюдали.

Особое внимание исследователи уделяют PbF_2 -содержащим стеклам, образующимся в системах $M_nO_m\text{--PbF}_2$ ($M_nO_m = \text{B}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2, \text{GeO}_2$).³⁴ $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--PbF}_2\text{--MnF}_2$,⁷⁴ $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{--PbF}_2\text{--MnF}_2$,⁷⁵ $\text{SiO}_2\text{--PbO--PbF}_2$,^{32,42,76,77} $\text{B}_2\text{O}_3\text{--PbO--PbF}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{--PbO--PbF}_2\text{--AlF}_3$.⁴⁰ Для стекол систем $M_nO_m\text{--PbF}_2$ значение энергии активации проводимости лежит в пределах от 0.8 до 1.0 эВ, а значение проводимости при 127°C — от $1\cdot 10^{-8}$ до $1\cdot 10^{-5}$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$. В системе $\text{SiO}_2\text{--PbO--PbF}_2$ числа переноса ионов F^- увеличиваются с ростом концентрации PbF_2 от 0.4 для стекла $95(2\text{PbO}:\text{SiO}_2)\cdot 5\text{PbF}_2$ до 1 для стекла $80(2\text{PbO}:\text{SiO}_2)\cdot 20\text{PbF}_2$. Смена протонной проводимости, которой обладают указанные оксидные стекла, на фторионную, объясняется уменьшением содержания структурносвязанной воды по мере введения PbF_2 . Величина фторионной проводимости стекла $80(2\text{PbO}:\text{SiO}_2)\cdot 20\text{PbF}_2$ составляет $\sim 10^{-4}$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ при 200°C . В электропереносе принимают участие, главным образом, ионы F^- , связанные с ионами Pb^{2+} . Структура стекол $30\text{B}_2\text{O}_3\cdot(70-x)\text{PbO}\cdot x\text{PbF}_2$ ($0 \leq x \leq 25$) и $10\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{AlF}_3\cdot(70-x)\text{PbO}\cdot x\text{PbF}_2$ ($0 \leq x \leq 60$) образована боратыми группами и шестикратно координированными фтором атомами алюминия. Перенос заряда осуществляется с участием анионов F^- . С ростом концентрации PbF_2 (или при добавлении AlF_3) электропроводность стекол увеличивается (или уменьшается) на несколько порядков.

Таким образом, наилучшие показатели по фторионной проводимости получены для оксифторидных стекол с высо-

ким содержанием PbF_2 в системах $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{--PbF}_2\text{--MnF}_2$ и $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{--PbF}_2\text{--MnF}_2$. Проводимость стекол $\text{Al}(\text{PO}_3)_3 + \text{PbF}_2 + \text{MnF}_2$ с содержанием 70–80 мол.% PbF_2 достигает $\sim 10^{-2}$ $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$ при 200°C , что сравнимо со значением проводимости оксидного стекла $67\text{B}_2\text{O}_3\cdot 33\text{Na}_2\text{O}$. Предложена модель суперионного стекла $10\text{Al}(\text{PO}_3)_3\cdot 80\text{PbF}_2\cdot 10\text{MnF}_2$, в которой структура стекла описывается набором чередующихся слоев проводника и изолятора.⁷⁸

VI. Оптимизация характеристик фторпроводящих стекол и перспективы их практического использования

Предпринята попытка⁸ распространить кристаллохимическую концепцию изоморфизма на стеклообразное состояние. Изовалентные (в некоторых случаях гетеровалентные) замещения можно проводить в рядах катионов-стеклообразователей и/или в рядах катионов-модификаторов. Изоморфно замещающиеся катионы должны иметь близкие размеры и степени ионности связей, однотипные координационные полиэдры, заполнение примерно равного объема. Для фторидных стекол наиболее важными изоморфными рядами являются следующие: Li--Na--K--Rb--Cs , $\text{Ca--Cd--Sr--Pb--Ba}$, $\text{Mg--Ni}^{2+}\text{--Co}^{2+}\text{--Fe}^{2+}\text{--Zn--Mn}^{2+}$, Ln--Bi--Y--In--Sc , $\text{Al--Ga--V}^{3+}\text{--Fe}^{3+}\text{--Cr}^{3+}\text{--In--Sc}$ и Zr--Hf--U--Th .

Возможность применения кристаллохимической концепции изоморфизма к стеклообразному состоянию экспериментально подтверждена на примере управления электрофизическими свойствами стекол путем изменения их химического состава в изоконцентрационных рядах $55\text{ZrF}_4\cdot 20\text{BaF}_2\cdot 25\text{MF}$ (проводимость увеличивается в последовательности $\text{Li} < \text{Na} < \text{Cs}$), $59\text{ZrF}_4\cdot 26\text{BaF}_2\cdot 15\text{MF}$ ($\text{Na} < \text{Rb} < \text{Cs}$), $60\text{ZnF}_2\cdot 19.5\text{BaF}_2\cdot 10\text{InF}_3\cdot 10\text{SrF}_2\cdot 10\text{MF}\cdot 0.5\text{NdF}_3$ ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb}$),³⁴ $65\text{ZrF}_4\cdot 25\text{BaF}_2\cdot 10\text{MF}_2$ ($\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$),⁶⁰ $59\text{ZrF}_4\cdot 26\text{BaF}_2\cdot 15\text{MF}_3$ ($\text{Sb} < \text{Nb} < \text{Bi}$),⁶⁰ $60\text{ZrF}_4\cdot 30\text{BaF}_2\cdot 10\text{LnF}_3$ ($\text{Lu} < \text{Gd} < \text{La}$),⁶¹ $40\text{MF}_3\cdot 40\text{BaF}_2\cdot 20\text{YbF}_3$ ($\text{Al} < \text{Ga} < \text{Sc} < \text{In}$).³⁵

На рис. 1 представлена зависимость проводимости от энергии активации проводимости для различных семейств фторидных стекол. Видно, что фторионная проводимость определяется главным образом энергией активации. Для целенаправленного поиска стеклообразных фторпро-

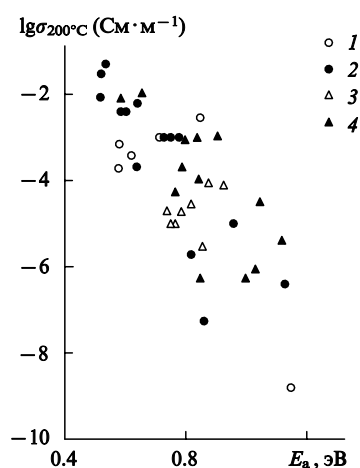


Рис. 1. Зависимость $\lg\sigma_{200^\circ\text{C}}$ от энергии активации проводимости для различных семейств фторидных стекол. 1 — стекла на основе MF_2 , 2 — стекла на основе MF_3 , 3 — стекла на основе MF_4 , 4 — оксифторидные стекла. Проводимость пересчитана на температуру 200°C , энергия активации рассчитана в соответствии с уравнением $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$.

дящих твердых электролитов и оптимизации их транспортных характеристик необходимо выявить факторы, влияющие на механизм проводимости. Признаками высокой фторионной проводимости в стеклах являются:

- 1) наличие высококоординационных полиэдров катионов-стеклообразователей различной формы и размеров;¹²
- 2) высокое значение поляризуемости катионов;⁶⁰
- 3) слабая энергия связи катион — фтор;¹²
- 4) увеличение мольного объема стекла.^{34, 35}

Из изложенного выше следует, что наиболее сильно на фторионный перенос в стеклах влияют ионы Ba^{2+} и Pb^{2+} , выступающие в роли модификаторов. Однако такое влияние неодинаково. Принимая во внимание существенную роль электронных оболочек ионов в межионных взаимодействиях, можно предположить, что причиной этого является различная конфигурация внешних электронных оболочек иона Pb^{2+} (элемента IV группы) и ионов M^{2+} ($M = Ca, Sr, Ba, Cd$ — элементов II группы). При исследовании смешанных кристаллов $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ показано,^{79, 80} что в этих изовалентных твердых растворах анионная проводимость осуществляется преимущественно теми ионами фтора, ближайшее окружение которых сформировано катионами свинца. Это подтверждается тем, что энергии образования френкелевских дефектов для кристаллов β - PbF_2 и BaF_2 существенно отличаются (соответственно 1 и 1.8 эВ (см.⁸¹)). На рис. 2 представлены температурные зависимости анионной проводимости для фторидных стекол и кристаллических проводников на основе PbF_2 . Видно, что проводимость стекол выше, чем проводимость суперионного проводника PbF_2 , но ниже проводимости флюоритовых твердых растворов $Pb_{0.85}Yb_{0.15}F_{2.15}$ и $Pb_{0.9}In_{0.1}F_{2.1}$.

В настоящее время обостряются проблемы, связанные с охраной окружающей среды от загрязнения различными соединениями фтора. Актуальным направлением исследований в этой области является использование фторидных твердых электролитов в качестве функциональных элементов датчиков и химических источников тока.^{70, 85, 86} Рассмотрим перспективы практического использования фторпроводящих стеклообразных твердых электролитов в электрохимических приборах. Стекла изотропны и не имеют границ зерен (как в случае керамических материалов), поэтому их проводимость не уменьшается со снижением температуры из-за блокирующего эффекта межзеренных границ. Возможность варьирования в широких пределах химического состава и строения

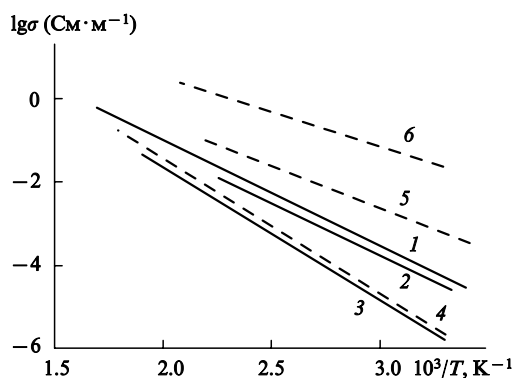


Рис. 2. Температурная зависимость анионной проводимости для стеклообразных (1–3) и кристаллических (4–6) фторидных твердых электролитов.

1 — стекло $40 InF_3 \cdot 45 PbF_2 \cdot 15 BaF_3$,³⁷ 2 — стекло $30 InF_3 \cdot 35 BaF_2 \cdot 35 BiF_3$,³⁸ 3 — стекло $10 Al(PO_3)_3 \cdot 85 PbF_2 \cdot 5 MnF_2$,³² 4 — монокристалл β - PbF_2 ,⁸² 5 — монокристалл $Pb_{0.85}Yb_{0.15}F_{2.15}$,⁸³ 6 — поликристалл $Pb_{0.9}In_{0.1}F_{2.1}$.⁸⁴

стекло (композиционная и структурная гибкость) позволяет оптимизировать требования, предъявляемые к материалам, используемым в приборах, создать надежный межграницный контакт между твердыми электролитами и электродами, взятыми в стеклообразной форме, и тем самым исключить трудности присущие кристаллическим системам.

Применение твердых электролитов в качестве активных элементов датчиков основывается на уравнении Нернста

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a'_F}{a''_F} \right),$$

где E — электродвижущая сила электрохимической ячейки, n — число электронов, участвующих в электродной реакции, F — постоянная Фарадея, a'_F и a''_F — активности (в частном случае концентрации) фтора на двух границах раздела твердый электролит — электрод.

От значения ионной проводимости зависит скорость установления термодинамического равновесия между электродом и твердым электролитом по отношению к ионам F^- (быстродействие датчика). Для использования твердых электролитов в датчиках, как правило, необходимо, чтобы значение их анионной проводимости превышало $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Достичь этот уровень анионной проводимости во фторидных стеклах можно различными способами.

Привлекательность создания химических источников тока на основе фторидных твердых электролитов обусловлена большими значениями свободной энергии образования фторидов. С учетом таких значений получены высокие расчетные величины ЭДС (несколько вольт). Проводимость по ионам фтора фторидных стекол, используемых в настоящее время в химических источниках тока, составляет $10^{-5} - 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при комнатной температуре. Внутреннее сопротивление у таких источников выше, чем у традиционных батарей на основе жидких электролитов. Чтобы уменьшить внутреннее сопротивление источника, необходимо использовать либо повышенные температуры (нагрев до 150°C), либо тонкопленочную технологию. Отметим, что аморфные твердые электролиты легко образуют тонкие пленки, которые не требуют высоких температур отжига и совместимы с кремниевой технологией.

VII. Заключение

Применяя принципы изоморфизма атомов к стеклообразному состоянию, можно в базисной области стеклования фторидной системы получать многокомпонентные стекла с необходимыми электрофизическими свойствами. К увеличению ионного транспорта фторидных стекол приводят изовалентные замещения в рядах $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, $Ba^{2+} < Pb^{2+}$, $Al^{3+} < Ga^{3+} < Sc^{3+} < In^{3+}$ и $Hf^{4+} < Zr^{4+}$. Однако следует отметить, что введение гигроскопичных KF , RbF и CsF и легко гидролизующихся PbF_2 , InF_3 и BiF_3 уменьшает химическую стойкость стекол.⁸

В настоящее время разработаны составы фторидных стекол, которые имеют высокую анионную проводимость и могут служить основой ионоселективных мембран и датчиков. Возрастание фторионной проводимости связано в основном с понижением энергии активации миграции носителей заряда. Большие значения проводимости характерны для фторидатных стекол типа $40 InF_3 \cdot 45 PbF_2 \cdot 15 BaF_3$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$) и $30 InF_3 \cdot 35 BaF_2 \cdot 35 BiF_3$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), а также фторфосфатных стекол типа $10 Al(PO_3)_3 \cdot 85 PbF_2 \cdot 5 MnF_2$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$).

Отдельным направлением исследований, требующим специального рассмотрения, является изучение катионного (особенно литийионного) транспорта во фторидных стеклах. Например, высокой литийионной проводимостью обладают

фторидные и оксифторидные стекла $50 \text{ LiF} \cdot 30 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 20 \text{ Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\sigma_{300^\circ\text{C}} = 1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$),^{87,88} $80 \text{ LiF} \cdot 20 \text{ UF}_4$ ($\sigma_{150^\circ\text{C}} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), $60 \text{ LiF} \cdot 30 \text{ ThF}_4 \cdot 10 \text{ BaF}_2$ ($\sigma_{170^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $E_a = 0.58 \text{ эВ}$), $80 \text{ LiF} \cdot 20 \text{ Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $E_a = 0.61 \text{ эВ}$),³² $60 \text{ LiF} \cdot 20 \text{ ZrF}_4 \cdot 10 \text{ ThF}_4 \cdot 10 \text{ BaF}_2$ ($\sigma_{175^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$);⁸⁹ натрийонной проводимостью — стекла $80 \text{ NaF} \cdot 20 \text{ Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $E_a = 0.80 \text{ эВ}$)²³ и $50 \text{ NaF} \cdot 50 \text{ B}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $E_a = 0.93 \text{ эВ}$);⁹⁰ калийонной проводимостью — $80 \text{ KF} \cdot 20 \text{ Al}(\text{PO}_3)_3$ ($\sigma_{200^\circ\text{C}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $E_a = 0.76 \text{ эВ}$).²³

В связи с возможностью создания нанокристаллических суперионных проводников актуально изучение кристаллизации аморфных стекол. Одной из проблем является создание микрокристаллической структуры в аморфном стекле путем кристаллизации (получение суперионных композитных материалов); во фторидных системах проводимость частично разупорядоченных кристаллических фаз (твердых растворов) выше проводимости стеклообразных фаз (см. рис. 2). Для создания микрокристаллической структуры в стеклах необходимо проводить отжиг таким образом, чтобы появилось большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой. Первой стадией кристаллизации может быть выделение мелких кристаллов промежуточных метастабильных фаз. Предполагается, что рост больших кристаллов сдерживает аморфная фаза.

Автор признателен профессору Б.П.Соболеву за поддержку работы.

Литература

1. К.К.Евстропьев, Г.Т.Петровский. Докл. АН СССР, **241**, 1334 (1978)
2. D.Leroy, J.Lucas, M.Poulain, D.Ravaine. Mater. Res. Bull., **13**, 1125 (1978)
3. Е.Б.Меркулов, В.К.Гончарук. В кн. Тезисы докладов X симпозиума по химии неорганических фторидов. Москва, 1998. С. 106
4. J.Videau, J.Portier. In *Inorganic Solid Fluorides*. (Ed. P.Hagenmuller). Academic Press, New York, 1985. P. 309
5. J.Lucas. Mater. Sci., **24**, 1 (1989)
6. В.Д.Халилев, В.Л.Богданов. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева, **36**, 593 (1991)
7. П.П.Федоров. Неорг. материалы, **33**, 1415 (1997)
8. П.П.Федоров. Кристаллография, **42**, 1141 (1997)
9. П.П.Федоров, Р.М.Закалюкин, Л.Н.Игнатьева, В.М.Бузник. Успехи химии, **69**, 767 (2000)
10. А.Вест. Химия твердого тела. Т. 2. Мир, Москва, 1988
11. С.Г.Бахвалов, Е.М.Петрова, А.А.Шубин, Е.А.Одинцов. Физика и химия стекла, **26**, 326 (2000)
12. D.Ravaine, G.Perera, M.Poulain. Solid State Ion., **9–10**, 631 (1983)
13. P.J.Bray, D.E.Hintenlang, R.V.Mulkern, S.G.Greenbaum, D.C.Tran, M.Drexhage. J. Non-Cryst. Solids, **56**, 27 (1983)
14. Y.Kawamoto, J.Fujiwada. Phys. Chem. Glasses, **31**, 117 (1990)
15. R.Yamamoto, M.Kano, Y.Kawamoto. J. Phys., Condens. Matter, **9**, 5157 (1997)
16. D.R.Almond, G.K.Duncan, A.R.West. Solid State Ion., **8**, 159 (1983)
17. J.C.Dyre. J. Non-Cryst. Solids, **88**, 271 (1986)
18. N.F.Uvarov, E.F.Hairetdinov, J.M.Reau, J.M.Bobe, J.Senegas, M.Poulain. Solid State Ion., **74**, 195 (1994)
19. J.M.Bobe, J.M.Reau, J.Senegas, M.Poulain. Solid State Ion., **82**, 39 (1995)
20. J.M.Bobe, J.M.Reau, J.Senegas, M.Poulain. J. Non-Cryst. Solids, **209**, 122 (1997)
21. Н.В.Гурьев, Г.Т.Петровский, А.А.Пронкин. Физика и химия стекла, **26**, 623 (2000)
22. И.А.Соколов, Ю.П.Тарлаков, И.В.Мурин, А.А.Пронкин. Физика и химия стекла, **25**, 96 (1999)
23. И.А.Соколов, Ю.П.Тарлаков, В.Н.Нараев, А.А.Пронкин. Физика и химия стекла, **24**, 795 (1998)
24. X.Zhao, S.Sakka. J. Non-Cryst. Solids, **112**, 347 (1989)
25. Н.Г.Артюшкина, К.К.Евстропьев, А.А.Пронкин. Физика и химия стекла, **3**, 280 (1977)
26. В.Н.Нараев, А.А.Пронкин. Физика и химия стекла, **10**, 42 (1984)
27. R.M.Almeida, J.D.Mackenzie. J. Mater. Sci., **17**, 2533 (1982)
28. H.Kahnt, J.M.Reau. Phys. Status Solidi A, **121**, 73 (1990)
29. M.Tatsumisago, Y.Akamatsu, T.Minami. Solid State Ion., **31**, 41 (1988)
30. J.M.Reau, H.Kahnt, M.Poulain. J. Non-Cryst. Solids, **119**, 347 (1990)
31. С.П.Габуда, В.К.Гончарук, Е.Б.Меркулов, Е.И.Войт, А.В.Войт, В.Я.Кавун. В кн. Тезисы докладов X симпозиума по химии неорганических фторидов. Москва, 1998. С. 34
32. J.M.Reau, M.Poulain. Mater. Chem. Phys., **13**, 189 (1989)
33. M.Sural, A.Ghosh. Solid State Ion., **130**, 259 (2000)
34. Н.И.Сорокин, М.В.Фоминых, А.И.Болталин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. Неорг. материалы, **31**, 702 (1995)
35. Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. Кристаллография, **39**, 119 (1994)
36. Н.И.Сорокин, Р.М.Закалюкин, Т.Ю.Глазунова, А.И.Болталин, П.П.Федоров, Б.П.Соболев. Неорг. материалы, **36**, 1008 (2000)
37. Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, Р.М.Закалюкин, Б.П.Соболев, А.И.Болталин, М.Д.Вальковский. Неорг. материалы, **35**, 88 (1999)
38. В.Я.Кавун, Н.И.Сорокин, Е.Б.Меркулов, В.К.Гончарук. Неорг. материалы, **37**, 613 (2001)
39. В.Ф.Рубан, И.В.Мурин, А.А.Пронкин. Физика и химия стекла, **10**, 112 (1984)
40. Y.Wang, A.Osaka, Y.Miura. J. Non-Cryst. Solids, **112**, 323 (1989)
41. R.Gopalakrishnan, B.V.R.Chowdari, K.L.Tan. Solid State Ion., **51**, 203 (1992)
42. А.А.Пронкин, В.Е.Коган, И.А.Соколов, Ю.П.Тарлаков. Физика и химия стекла, **21**, 496 (1995)
43. G.Demortain, J.M.Reau, G.Villeneuve, A.Tressaud. J. Fluorine Chem., **36**, 273 (1987)
44. N.I.Sorokin, M.V.Fominykh, P.P.Fedorov, B.P.Sobolev. Solid State Phenomena, **39–40**, 293 (1994)
45. H.G.Schnering, P.Bleckmann. Naturwissenschaften, **55**, 342 (1968)
46. M.Samouel. Rev. Chim. Miner., **8**, 537 (1971)
47. R.D.Shannon. Acta Crystallogr., Sect. A, **32**, 751 (1976)
48. N.Auriault, J.Guery, A.M.Mercier, C.Jacoboni, R.de Pape. Mater. Res. Bull., **20**, 309 (1985)
49. С.Г.Бахвалов, Е.М.Баюков, Е.М.Петрова, К.А.Саблина, В.М.Бузник, В.М.Денисов, Н.А.Поддубецкая. Физика и химия стекла, **25**, 457 (1999)
50. C.Jacoboni, A.le Bail, R.de Pape, J.P.Renard. In *Studies in Inorganic Chemistry*. (Ed. R.Metselaar). Elsevier, Amsterdam, 1983. P. 687
51. B.Boulard, C.Jacoboni, M.Rousseau. J. Solid State Chem., **80**, 17 (1989)
52. M.Poulain. Nature (London), **293**, 279 (1981)
53. Л.Н.Игнатьева, Т.Ф.Антохина, В.Я.Кавун, С.А.Полищук, Е.А.Стремоусова, Е.Б.Петрова, В.М.Бузник, С.Г.Бахвалов. Физика и химия стекла, **21**, 75 (1995)
54. J.Kincs, A.Soufiane. J. Non-Cryst. Solids, **213–214**, 388 (1997)
55. В.Я.Кавун, Е.Б.Меркулов, В.К.Гончарук, Л.Н.Игнатьева. Физика и химия стекла, **26**, 287 (2000)
56. Р.М.Закалюкин, Н.И.Сорокин, П.П.Федоров, А.И.Болталин. В кн. Тезисы докладов X симпозиума по химии неорганических фторидов. Москва, 1998. С. 57
57. С.П.Габуда, В.К.Гончарук, В.Я.Кавун, А.П.Куликов, Г.Т.Петровский. Докл. АН СССР, **296**, 1150 (1987)
58. В.А.Игнатюк, Р.Г.Леднев, Г.А.Писаренко. Физика и химия стекла, **25**, 140 (1999)
59. А.П.Куликов, Л.Н.Игнатьева, Т.Накадзима, Е.Б.Меркулов, Е.И.Оверчук. Физика и химия стекла, **22**, 20 (1996)
60. Y.Kawamoto, I.Nohara. Nippon Kagaku Kaishi, (10), 1783 (1985)
61. A.Konishi, H.Izumi, R.Kanno, Y.Kawamoto. J. Mater. Sci., **29**, 1584 (1994)
62. В.Я.Кавун, В.К.Гончарук, Е.Б.Меркулов, В.М.Бузник, С.А.Степанов. Физика и химия стекла, **20**, 221 (1994)

63. В.А.Игнатюк, В.К.Гончарук, Е.Б.Меркулов. *Физика и химия стекла*, **20**, 529 (1994)
64. J.M.Bobe, J.Senegas, J.M.Reau, M.Poulain. *J. Non-Cryst. Solids*, **162**, 169 (1993)
65. J.M.Bobe, J.M.Reau, J.Senegas, M.Poulain. *Phys. Status Solidi A*, **139**, K87 (1993)
66. J.M.Reau, H.Kahnt, M.Poulain, P.Hagenmuller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **598–599**, 269 (1991)
67. J.M.Reau, X.Y.Jun, J.Senegas, C.Le Deit, M.Poulain. *Solid State Ion.*, **95**, 191 (1997)
68. Y.Kawamoto, I.Nohara, J.Fujiwara, Y.Umetani. *Solid State Ion.*, **24**, 327 (1987)
69. В.Я.Кавун, Г.Д.Лукиничук, В.К.Гончарук. *Физика и химия стекла*, **23**, 466 (1997)
70. И.В.Мурин, А.А.Пронкин, А.А.Ильин, И.А.Соколов. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской конференции «Сенсор 2000»*. С.-Петербург, 2000. С. 17
71. Ю.Г.Игитханян, Н.Б.Князян, Н.М.Семецкая, В.Д.Халилев. В кн. *Тезисы докладов V симпозиума по химии неорганических фторидов*. Наука, Москва, 1978. С. 123
72. В.А.Вопилов, Н.Н.Гурова, В.М.Бузник, Л.Н.Урусовская. *Физика и химия стекла*, **17**, 826 (1991)
73. В.М.Бузник, Л.Н.Урусовская, В.Е.Галант, В.А.Вопилов. *Физика и химия стекла*, **22**, 146 (1996)
74. A.R.Kulkani, C.A.Angell. *Mater. Res. Bull.*, **21**, 1115 (1986)
75. A.R.Kulkani, H.G.K.Sundar, C.A.Angell. *Solid State Ion.*, **24**, 253 (1987)
76. И.А.Соколов, И.В.Мурин, Х.Д.Виёмхедер, А.А.Пронкин. *Физика и химия стекла*, **24**, 175 (1998)
77. И.А.Соколов, И.В.Мурин, Х.Д.Виёмхедер, А.А.Пронкин. *Физика и химия стекла*, **24**, 509 (1998)
78. S.K.Saha, D.Chakravorty. *J. Non-Cryst. Solids*, **167**, 89 (1994)
79. М.Я.Валах, И.Косацкий, А.П.Литвинчук. *Физика тв. тела*, **27**, 3667 (1985)
80. М.Я.Валах, И.Косацкий, А.П.Литвинчук. *Физика тв. тела*, **28**, 641 (1986)
81. A.V.Chadwick. *Solid State Ion.*, **8**, 209 (1983)
82. R.W.Bonne, J.Schoonman. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 28 (1977)
83. Н.И.Сорокин, Г.А.Щавлинская, И.И.Бучинская, Б.П.Соболев. *Электрохимия*, **34**, 1031 (1998)
84. J.M.Reau, S.Matar, S.Kasim, J.C.Champarnaud-Mesjard, V.Frit. *Solid State Ion.*, **7**, 165 (1982)
85. И.В.Мурин, О.В.Глумов, Д.Б.Самусик, В.Б.Боголюбов, Е.А.Кривандина, Б.П.Соболев. В кн. *Труды II Всесоюзной конференции «Методы и средства контроля загрязнения атмосферы и промышленных выбросов и их применение»*. (Под ред. В.И.Краснова). Гидрометеоиздат, Ленинград, 1988. С. 228
86. J.W.Fergus. *Sens. Actuators B, Chem.*, **42**, 119 (1997)
87. К.К.Евстропьев, Г.И.Векслер, Б.С.Кондратьева. *Докл. АН СССР*, **215**, 902 (1974)
88. А.А.Пронкин, К.К.Евстропьев. *Физика тв. тела*, **20**, 1524 (1978)
89. J.Senegas, J.M.Reau, H.Aomi. *J. Non-Cryst. Solids*, **85**, 315 (1986)
90. И.А.Соколов, В.Н.Нараев, А.Н.Носакин, А.А.Пронкин. *Физика и химия стекла*, **26**, 848 (2000)

ANION-CONDUCTING FLUORIDE AND OXYFLUORIDE GLASSES

N.I.Sorokin

*A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
59, Leninsky prosp., 117333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135–1011*

The main mechanisms of the anionic (fluoride ionic) transport in fluoride and oxyfluoride glasses are analysed. The variation of the transference numbers of F^- ions depending on the glass composition is followed. The methods for optimisation of conduction characteristics of the glasses under consideration are discussed. The good prospects of using fluorine-conductive glasses in electrochemical devices are noted.

Bibliography — 90 references.

Received 11th April 2001