

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1+543.5

### БОРАТНЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛА КАК ОСНОВЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

К. А. КОСТАНЫАН, Н. Б. КНЯЗЯН, С. Г. МУРАДЯН и Л. А. ГАСПАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 X 2003

Методами ЯМР  $^{19}\text{F}$  и ИК спектроскопии исследованы структуры и электрические свойства стекол псевдобинарных систем  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$  и  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$  ( $\text{Me-Zn, Cd, Pb}$ ). Выявлено, что введение фторидов сопровождается изменением координационного числа бора  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ , а микронеоднородное строение стекол связано с образованием оксифторидных и фторидных групп типа  $[\text{MeO}_x\text{F}_y]$ ,  $[\text{BO}_{3/2}\text{O}^-]\text{Me}^{2+}\text{F}^-$ ,  $[\text{MeF}_4]^{2-}$   $\text{Me}^{2+}$  и т.п., которые определяют степень связности каркаса стекла. Обнаружено, что подвижность фтор-иона в значительной степени зависит от концентрации фторида. Изменение хода зависимостей  $\lg \sigma$  от состава при определенной концентрации  $\text{PbF}_2$  интерпретировано с точки зрения образования непрерывного мотива фторной подсистемы, где ионы фтора являются мостиковыми и менее подвижны.

Рис. 3, библи. ссылок 22

Требования к стеклообразным твердым электролитам, предназначенным для накопления и хранения энергии, измерения концентрации ионов в различных растворах, состоят в следующем: высокая ионная проводимость и химическая стойкость. Стекла, используемые в качестве мембран или электродов, должны иметь очень низкую растворимость в водных растворах. Для высоковольтных батарей большой интерес представляют стекла с проводимостью, обусловленной миграцией катионов лития и фтора [1-3].

Ионный транспорт в стеклообразных материалах можно активизировать или увеличением концентрации электроносителей (что не

всегда удается сделать ввиду расстекловывания стеклообразующего расплава), или частичной деполимеризацией пространственной структуры (т.е. путем изменения энергетического состояния подвижных ионов) путем замещения ионов кислорода ионами фтора, хлора, серы и т.д. и синтеза оксигалогенидных и сульфидных стекол [4]. В высокопроводящем состоянии строение кристаллических тел (возможно, и стеклообразных) представляется как наложение двух взаимопроникающих подрешеток — жесткого каркаса, обеспечивающего механическую прочность материала, и "подвижной" подрешетки, содержащей подвижные ионы [5].

Лучшими катионными проводниками являются  $\beta$ -оксид алюминия  $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  и  $\text{Li}_3\text{N}$ , проводимость которых при комнатной температуре достигает до  $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  [6]. Хорошим анионным проводником является  $\text{PbSnF}_4$  ( $\sigma_0 \sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ),  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{InF}_3$  и  $\text{ZnF}_2$ . Для получения высокопроводящих нетрадиционных стекол, например  $\text{LiNbO}_3$  с  $\sigma = 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , используются высокие скорости охлаждения. Сравнительно высокую проводимость  $\sigma \sim 4 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  имеют щелочные халькогенидные стекла ( $\text{Na}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{GeS}_3$ ), которые получают плавлением соответствующих смесей компонентов в запаянных под высоким вакуумом кварцевых ампулах с последующей закалкой. [7].

Известные в настоящее время оксифторидные и фторидные стекла уступают кристаллическим материалам, однако технологические преимущества, такие, как изотропность, малый вклад электронной проводимости, легкость получения тонких пленок и изделий сложной формы, выдвигают эти стекла как наиболее перспективные материалы для твердых электролитов с высокой плотностью энергии.

С целью выявления влияния фторидов лития и свинца на структуру и свойства боратных стекол были проведены синтез и исследование фторсодержащих стекол на основе систем  $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{PbF}_2$ ,  $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$  ( $\text{Me} - \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ).

## Методика эксперимента

Синтез стекол проводился плавлением шихт в платиновом тигеле на воздухе в лабораторной электропечи при температурах 700-1200°C в течение 30 мин. В качестве шихтных материалов использовались предварительно синтезированные метабораты. В качестве сырьевых материалов применялись реактивы  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  марки "х.ч.",  $\text{PbF}_2$  и  $\text{LiF}$  марки "ос.ч.". Применение соединений  $\text{ZnB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbB}_2\text{O}_4$  является технологическим приемом, применяющимся для уменьшения потерь фтора при стеклообразовании. Кроме того, такой прием позволяет повысить гомогенность расплава путем предварительного связывания оксидов модификаторов. Химический анализ серии стекол

на содержание фтора показал, что при варке улетучивается в среднем 2-9,5 масс.% фтора.

ИК спектрические исследования показали незначительное наличие  $\text{OH}^-$  групп в структуре малофторидных ( $\text{LiF} \leq 20$  мол.%) стекол, в области  $2000-2600 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая слабоструктурированная полоса, а при содержании  $\text{LiF}$  более 25 мол.% происходит практически полное исчезновение полос поглощения у  $2900$  и  $2290 \text{ см}^{-1}$ . Данное исследование было связано с тем, что перенос электричества может осуществляться за счет ионов, возникающих при диссоциации воды, как правило, присутствующей в структуре боратных стекол, т.е. ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  [8].

Структурные особенности стекол исследовались методами ИК (в диапазоне  $400-1500 \text{ см}^{-1}$ ) и ЯМР ( $\text{JNM-3H-60}$  в магнитном поле  $12 \text{ кГс}$ ) спектроскопии. Измерение электрической проводимости проводилось с использованием графитовых электродов. Расчет энергии активации электрической проводимости  $E_\sigma$  и предэкспоненциального множителя  $\sigma_0$  проводился по уравнению  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / RT)$ .

## Результаты эксперимента и обсуждение

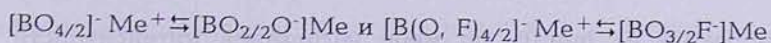
Исследованные системы  $\text{MeB}_2\text{O}_4 \cdot \text{PbF}_2$  и  $\text{MeB}_2\text{O}_4 \cdot \text{LiF}$  характеризуются наличием следующих областей стеклообразования:

|                                       |            |                                                   |                         |
|---------------------------------------|------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ | 0-70 мол.% | $\text{PbF}_2 \text{ ZnB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ | 0-25 мол.% $\text{LiF}$ |
| $\text{CdB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ | 0-80 мол.% | $\text{PbF}_2 \text{ CdB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ | 0-40 мол.% $\text{LiF}$ |
| $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ | 0-80 мол.% | $\text{PbF}_2 \text{ PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ | 0-45 мол.% $\text{LiF}$ |

В щелочно-боратных системах имеются также области образования глушеных стекол. Как и следовало ожидать, важную роль в этой закономерности играет природа модифицирующего катиона. Область образования стекол возрастает с увеличением ионного радиуса катиона модификатора. Псевдобинарные системы с  $\text{PbF}_2$  представляют особый интерес, поскольку стекла в них образуются в таких широких областях составов, что при самом низком содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  образование непрерывной боратной сетки невозможно [15].

Важнейшим фактором, обуславливающим стеклообразование оксифторидных расплавов, является наличие в них процессов комплексобразования в результате протекания обменных реакций в процессе синтеза.

Введение фторидов  $\text{PbF}_2$  и  $\text{LiF}$  в исходный метаборат приводит к пространственной деполимеризации структурных единиц, сопровождаемой образованием немостиковых кислорода и фтора по схеме



Начиная с определенной концентрации модификаторов приведенные равновесия смещаются вправо, т.е. образование тетраэдров резко сокращается.

Проведенные исследования ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{19}\text{F}$  показывают, что в стеклах систем  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$  ионы фтора частично участвуют в модификации борокислородного мотива стекла и преимущественно встраиваются в пустотах каркаса в позициях  $\text{F}(\text{Me})$ , координирующих катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Температурное поведение спектров ЯМР выше 240 К существенно зависит от концентрации фторида свинца. В стеклах с малым содержанием  $\text{PbF}_2$  (<30 мол.%) спектральные линии изменяются незначительно. Нагрев стекол с высокой концентрацией фторида приводит к сужению резонансной линии, указывая на наличие диффузионного движения анионов фтора (рис.1а). Анализ концентрационной зависимости формы спектров указывает на наличие в стекле фтора в двух структурно-неэквивалентных позициях. Изменение величин химических сдвигов ( $\Delta \approx 30 \pm 5 \text{ м.д.}$ ) указывает на то, что диффузия осуществляется преимущественно по позициям  $\text{F}(\text{Pb})$ , т.е. увеличение фторида приводит к формированию в каркасе стекла непрерывного фторного мотива, по которому происходит диффузия ионов фтора [9]. Характер температурного поведения спектра стекол, содержащих  $\text{LiF}$ , указывает на междоузельный механизм диффузии. Подвижность фтора зависит от концентрации  $\text{LiF}$  и является наибольшей в стеклах, содержащих более 30 мол.% фторида. Температурное поведение формы спектров для стекла  $60\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-}40\text{LiF}$  приведено на рис.1б. Одновременное существование узкой и широкой компонент связано с наличием динамической неоднородности фторной подсистемы [21].

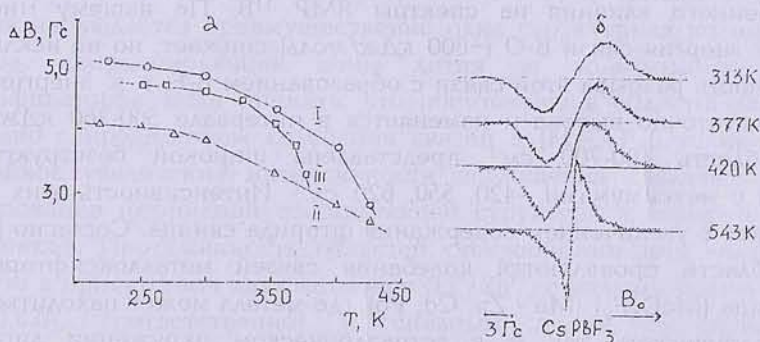
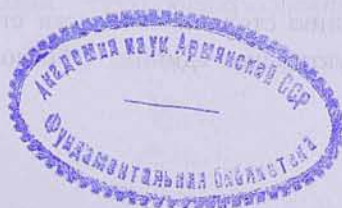


Рис. 1. (а) – Температурная зависимость ширин спектральных линий ( $\Delta B$ ) спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  стекол составов: 1- $50\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-}50\text{PbF}_2$ ; 2- $50\text{CdB}_2\text{O}_4\text{-}50\text{PbF}_2$ ; 3-  $50\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-}50\text{PbF}_2$ . (б) – Температурная зависимость формы спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  для стекла состава  $60\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-}40\text{LiF}$ .



Как видно из рис.16, по мере нагревания интенсивность узкой компоненты растет, что соответствует доле подвижных ионов фтора.

Особенностью ИК спектров фторсодержащих боратных стекол является наличие большого числа полос поглощения, положение которых совпадает с максимумами полос в спектрах соответствующих кристаллических боратов, что позволяет предложить сохранение в матрице стекла аналогичных структурных фрагментов [10]. ИК спектры поглощения стекол содержат ряд полос в областях проявления валентных колебаний связей В-О в  $\text{BO}_3$  ( $1350\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{BO}_4$  ( $1050\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ) группировок. Область  $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  связана с проявлением деформационных колебаний В-О в группах  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$ . В этой же области проявляются колебания связей в металл-оксифторидных группировках [11,12]. С введением и увеличением концентрации  $\text{PbF}_2$  усиливается интенсивность полосы поглощения в области  $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , одновременно происходит уменьшение интенсивности полосы в области  $800\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , т.е. происходит уменьшение доли тетраэдрических групп  $\text{BO}_4$  с переходом их в тригональные. Как видно из спектров (рис.2.а), координационные переходы  $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$  происходят во всем интервале вводимого фторида. На основании этого можно предположить, что введение фторида свинца вызывает деструкцию тетра- и диборатных групп с образованием мета-, пиро- и ортоборатных групп, где ион бора находится в тригональной координации. Как показали наши расчеты, доля  $\text{BO}_4$  групп с введением катиона модификатора уменьшается от 0,4 до 0,08 на границе области стеклообразования [15]. Некоторое смещение полосы в области  $900\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  с максимумом  $\approx 925\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область связано, по-видимому, с образованием бороксифторидных групп ( $\text{BO}_{3/2}\text{F}$ ). Видимо, количество этих групп невелико, т.к. они не оказывают существенного влияния на спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$ . По нашему мнению, большая энергия связи В-О ( $\sim 800\text{ кДж/моль}$ ) снижает, но не исключает возможность разрыва этой связи с образованием В-Ф, т. к. энергия этой связи достаточно высока и изменяется в интервале  $500\text{--}760\text{ кДж/моль}$  [13]. Область  $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$  представлена широкой безструктурной полосой с максимумами  $\sim 420, 550, 620\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность этих полос возрастает с увеличением содержания фторида свинца. Согласно [14], в этой области проявляются колебания связей металлоксифторидных групп типа  $(\text{MeO}_x\text{F}_y)$  (Me - Zn, Cd, Pb), где металл может находиться как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружении лигандов. Увеличение содержания фторида практически не приводит к смещению полос, что свидетельствует о слабой связи боратных группировок с оксифторидными группировками. Обособление подобных группировок приводит к уменьшению степени связности структуры, легкоплавкости и подвижности структурных единиц. Образование координационных

оксифторидных полиэдров  $[\text{Zn}(\text{O},\text{F})_4]$ ,  $[\text{Cd}(\text{O},\text{F})_4]$  и  $[\text{PbO},\text{F}]$ , несмотря на сравнительно высокие значения радиуса центрального иона, связывается с эффектом поляризации ионов [15]. Компенсация отрицательного заряда анионной группировки происходит за счет локализации двухвалентных металлов на тетраэдрах  $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$ . Таким образом, наиболее вероятными структурными единицами стекла могут быть:  $[\text{BO}_3]$ ,  $[\text{BO}_4]$ ,  $\text{Me}^{2+}[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$ ,  $\text{Me}^{2+}[\text{BO}_{4/2}\text{F}]^{2-}$ ,  $[\text{BO}_{3/2}\text{O}]\text{Me}^{2+}\text{F}^-$ ,  $\text{Me}^{2+}[\text{MeO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$ ,  $\text{Me}^{2+}[\text{MeO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$ ,  $\text{Me}^{2+}[\text{MeF}_4]^{2-}$ ,  $\text{Me}^{2+}[\text{MeO}_{4/2}] \rightleftharpoons [\text{MeO}_{6/3}]\text{Me}^{2+}$ , т.е. структура стекла строится из полярных и неполярных структурных единиц.

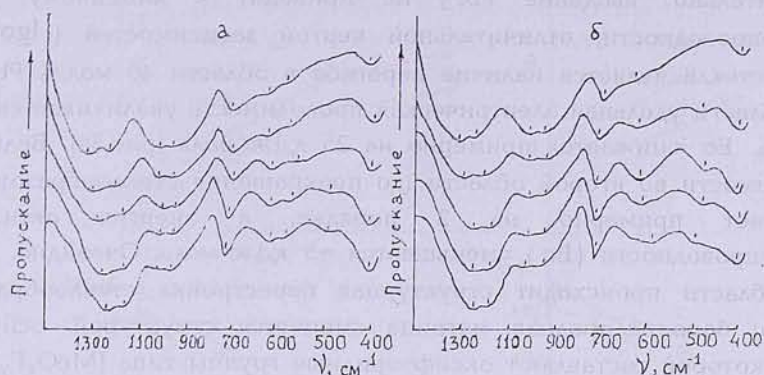


Рис. 2. ИК спектры поглощения стекол систем: а)- $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2(1\text{-PbB}_2\text{O}_4\text{-}100, 2\text{-}20, 3\text{-}40, 4\text{-}60, 5\text{-}80 \text{ мол.}\% \text{PbF}_2)$ , б)-  $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}(1\text{-PbB}_2\text{O}_4\text{-}100, 2\text{-}10, 3\text{-}20; 4\text{-}30; 5\text{-}40 \text{ мол.}\% \text{LiF})$ .

Введение фторида лития также приводит к уменьшению количества тетраэдрических группировок  $\text{BO}_4$ , о чем можно судить по уменьшению интенсивности полос поглощения в областях  $900\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно с увеличением концентрации  $\text{LiF}$  возрастает интенсивность полос в области  $1200\text{-}1350$  и  $400\text{-}600 \text{ см}^{-1}$  (происходит рост селективного поглощения). Как показали спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ , в стеклах с фторидом лития наблюдается преимущественно одна структурная позиция ионов фтора, координирующая ионы лития и, по-видимому, катионы модификаторов. Если принять, что поглощение в области  $400\text{-}700 \text{ см}^{-1}$  связано с проявлением колебания связей в  $[\text{MeO}_x\text{F}_y]$ , то практически линейное увеличение интенсивности поглощения свидетельствует об образовании фторидной составляющей структуры с плотной фторной упаковкой. Протяженность областей стеклообразования указывает на то, что в присутствии двух катионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с малыми радиусами ( $0,68$  и  $0,83\text{\AA}$ , соответственно) и сильным полем преимущественно образуются фторидные тетраэдры ( $[\text{LiF}_4]$ ,  $[\text{ZnF}_4]$ ), структурно более не совместимые с  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$  группами, чем оксифторидные. Разница как структурных, так и энергических параметров фторидных групп по сравнению с основными сеткообразующими полиэдрами, резко

уменьшает их трехмерное увязывание, что сопровождается ликвацией или кристаллизацией расплава.

Ионный перенос во фторсодержащих стеклах обусловлен как неупорядоченной структурой стекла, так и существованием большого числа немостиковых атомов кислорода и фтора, обеспечивающих образование подвижных ионов при наложении электрического поля [16]. Лишь небольшая часть подвижных ионов может перемещаться, участвуя в ионном переносе, который осуществляется при переносе ионов из одного узла стеклообразующего каркаса в другой [17]. Действительно, введение  $PbF_2$  не приводит к линейному росту электропроводности, отличительной чертой зависимостей  $(-lg\sigma)$  — состав стекла является наличие перегиба в области 40 мол.%  $PbF_2$ . В этой области удельная электрическая проводимость увеличивается на 4 порядка. Ее снижается примерно на 25  $\kappa Дж/моль$  (рис.3а). Величина проводимости во второй области (до прекращения стеклообразования) возрастает примерно на 2 порядка, а энергия активации электропроводности ( $E\sigma$ ) уменьшается  $\sim 5 \kappa Дж/моль$ . Очевидно, что в этой области происходит структурная перестройка стеклообразного каркаса: борокислородная матрица сменяется структурой, основной скелет которой составляют оксифторидные группы типа  $[MeO_xF_y]$ . По-видимому, в первой области перенос электрического тока осуществляется преимущественно ионами фтора, слабо закрепленными и являющимися "немостиковыми" в группировках  $[BO_{3/2}O \cdot Me^{2+}F]$ , концентрация которых уменьшается с увеличением содержания  $PbF_2$ . В аналогичных силикатных стеклах при 20 мол.%  $PbF_2$  обнаружена униполярная проводимость, обусловленная миграцией ионов фтора (число переноса по фтору стремится к 1,0) [18]. Во второй области при высоком содержании фторида (40 мол.% и более) ионы фтора более активно принимают участие в построении структурных единиц типа  $[Me^{2+}(MeO_xF_y)]^2$ , где ионы фтора являются «мостиковыми». Степень диссоциации этих единиц ниже, чем в  $F \cdot Me^{2+}[O \cdot BO_{3/2}]$ , и количество ионов фтора, образующихся при диссоциации, сравнительно меньше, а их участие в процессе электропереноса не приводит к заметному росту электропроводности.

Минимальной электропроводностью среди исследованных стекол обладают свинцовоборатные стекла (система  $PbB_2O_4 - PbF_2$ ). Присутствие в других системах ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  способствует заполнению различных координационных полостей в структурной сетке стекла. Это приводит к росту компактной упаковки структурной сетки стекла, снижению числа свободных полостей и подвижности носителей зарядов [19].

Сопоставление проводимости литиевых фторборатных стекол с проводимостью эквимолекулярных составов стекол с  $PbF_2$  показывает, что

несмотря на высокую концентрацию LiF (до 30 мол.%) проводимость стекол при 200°C на 1-1,5 порядка ниже, а значения энергии активации по величине сопоставимы с таковыми для стекол, содержащих фторид свинца (рис. 3б). В щелочных оксифторидных стеклах проводимость обусловлена главным образом миграцией щелочных ионов, образующихся при диссоциации полярных фрагментов структуры  $[\text{BO}_{4/2}]\text{Li}^+$  [20].

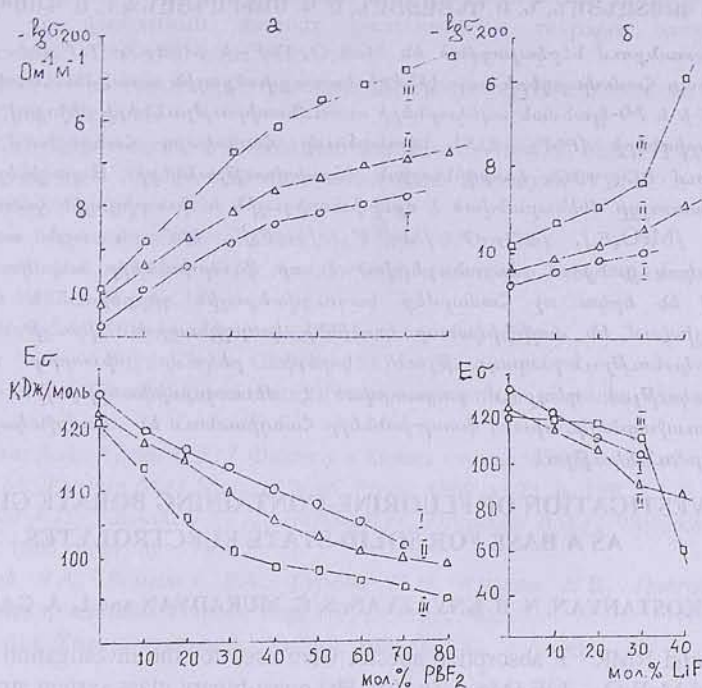


Рис. 3. Зависимости электропроводности ( $-\lg \sigma$ ) и энергии активации проводимости ( $E_\sigma$ ) от содержания фторида для стекол систем: (а) –  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2$ ; (б) –  $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$  (M-Zn(I); Cd(II); Pb(III)).

Учитывая высокую "активность"  $\text{Li}^+$  строить  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{F})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Li}(\text{F})_4]^{3-}$  группы (активность катиона = 0.6), по-видимому, большая часть вводимого лития участвует в образовании этих фрагментов структуры и исключается из процессов электропереноса. С увеличением LiF структура стекла становится более открытой, а количество фтороксидных группировок увеличивается, образуя единый анионный каркас. Как показали исследования ЯМР  $^{19}\text{F}$ , именно в этой области наблюдается увеличение подвижности ионов фтора, т.е. наряду с ионами лития часть фтора принимает участие в электропереносе [21], о чем свидетельствуют более резкое увеличение проводимости и снижение  $E_\sigma$  для стекол свинцовообратной системы. Поведение ионов  $\text{Pb}^{2+}$  при построении структуры стекол заметно отличается от ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  ввиду большой разницы их ионных радиусов. Более низкие значения

свободных объемов для стекол с  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  [15] предопределяют более низкую возможность перераспределения  $Li^{+}$  и  $Me^{2+}$  и меньшую подвижность ионов, ответственных за электроперенос.

## ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ՖՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՊԵՏ ՀԻՍՔ ԿԱՐԾՐ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ՀԱՍԱՐ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ, Ս. Գ. ՄՐԱԴՅԱՆ և Լ. Ա. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում ներկայացված են  $MeB_2O_4-PbF_2$  և  $MeB_2O_4-LiF$  ( $Me-Zn, Cd, Pb$ ) կեղծ բինար համակարգերի ապակիների կառուցվածքային առանձնահատկությունները ՄՄՒ- $^{19}F$ -ի և ԻԿ-կլանման սպեկտրների ուսումնասիրությունների միջոցով: Պարզված է, որ ֆտորիդների ( $PbF_2, LiF$ ) ներմուծումը համակարգ հանգեցնում է ապակու կառուցում  $BO_4 \rightarrow BO_3$  կոորդինացիոն ձևափոխությունների: Ապակիների միկրոհամասեռ կառույցը մեկնաբանված է օքսիֆտորիդային և ֆտորիդային կառուցվածքային խմբերի՝  $[MeO_xF_y]$ ,  $[BO_{3/2}O^-]Me^{2+}F$ ,  $[MeF_4]^{2-}Me^{2+}$  և այլն առկայությամբ տարածական ցանցում: Հայտնաբերված է, որ ֆտոր-իոնները ապակու կառույցում գտնվում են երկու ոչ համարժեք կառուցվածքային դիրքերում և հիմնականում տեղաբաշխվում են մոդիֆիկատոր կատիոնի կոորդինացիոն տիրույթում: Էլեկտրահաղորդականություն-բաղադրություն կորերի բեկումը ֆտորիդ ~40 մոլ% պարունակության դեպքում բացատրված է մետաղօքսիֆտորիդային տարածական ցանցի առաջացմամբ, որտեղ ֆտոր-իոնները հանդիսանում են «կամրջակային» և ունեն ցածր շարժունակություն:

## INVESTIGATION OF FLUORINE-CONTAINING BORATE GLASSES AS A BASE FOR SOLID-STATE ELECTROLYTES

K. A. KOSTANYAN, N. B. KNYAZYAN, S. G. MURADYAN and L. A. GASPARYAN

IR and NMR  $^{19}F$  absorption spectra were used for the investigation of  $MeB_2O_4-PbF_2$  and  $MeB_2O_4-LiF$  ( $Me-Zn, Cd, Pb$ ) quasi-binary glass system structure. It was found out that in the glass structure  $BO_4 \rightarrow BO_3$  coordination modification occurs during introduction of fluorides (as  $PbF_2$  and  $LiF$ ). The micro-non-uniformity is due to presence of oxy-fluoride and fluoride groups, such as,  $[MeO_xF_y]$ ,  $[BO_{3/2}O^-]Me^{2+}F$ ,  $[MeF_4]^{2-}Me^{2+}$ , etc. in the 3D-structure. As it was established, the two fluorine ions are in two non-counterpart positions, and mainly are within the cation-modifier co-ordination range. Electro-conductivity investigations of the synthesized glasses showed, that lead-borate glasses are more perspective for the use in chemical power sources as their conductance is higher. Steep change in *electro-conductivity-composition* curves is explicable by the formation of 3D lattice for 40 Mol per cent of fluoride content, where fluoride ions are of "bridge" type and possess little conductivity.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ravaine D., Souquet J.L. // Ann. Rev. Mater. Sci., 1981, v. 11, p. 211.
- [2] Ein-Eli Y., Thomas S.R., Chadla R., Blakley T.J., Koch V.R. // J. Electrochem. Soc., 1997, v. 144, N3, p. 823.
- [3] Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М., Химия, 1987, с. 313.
- [4] Равен Д. Стекла для электрохимических приборов. В кн. "Стеклообразное состояние", Л., Наука, 1983, с. 216.

- [5] *Masqueller C., Tabuch M., Takeuchi T.* // J. Solid State Ionics, 1995, v. 79, p. 98.
- [6] *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М., Мир, 1986, с. 558.
- [7] *Kawamoto Y., Nagura N., Tsuchihashi S.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 56, p. 189.
- [8] *Schluchukerev V.A., Muller R.L.* // Z. Physik Chem., 1935, v. 150, p. 183
- [9] *Вопилов В.А., Гурова Н.Н., Князян Н.Б., Григорян С.А.* Материалы Всес. конф. по физ-химии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987, т. 3, ч.1, с. 119.
- [10] *Геворкян М.М., Чалян Г.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, «1-2, с.11.
- [11] *Weir C.E., Schroeder R.A.* // I. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v. 68A, N5, p.465
- [12] *Kostanyan K.A., Kalilev V.D. Oganesyanyan R.M., Knyazyan N.B.* // J. Non-Cryst Sol., 1980, v. 38-39, p. 153
- [13] Химия и периодическая таблица, М., Мир, 1971, с. 304.
- [14] *Жмырева И.А., Карпов С.В., Князян Н.Б., Колобков П.В.* // Физика и химия стекла, 1980, т. 6, «5, с.171
- [15] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, «1-2, с. 36.
- [16] *Ingram M.D.* // Phys. Chem. Glasses, 1987, v. 28, N6, p.215
- [17] *Мюллер Р.А.* Электропроводность стеклообразных веществ, Л., Изд. ЛГУ, 1968, с. 251.
- [18] *Пронкин А.А., Коган В.Е.* // Физика и химия стекла, 1994, т. 20, «3, с.387.
- [19] *Reau I.M., Poulain M.* // Mater. Chem. Phys., 1989, v. 23, p. 198
- [20] *Соколов А.И., Тарлаков Ю.П., Нараев В.Н., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 1998, т. 24, «6, с.795.
- [21] *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н., Князян Н.Б., Григорян С.А.* Радиоспектроскопия. Пермь, Изд. ПГУ, 1989, с. 63.
- [22] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., Химия, 1974, с. 352.