

磷酸盐玻璃结构与性能的研究进展

严静萍^{1,2}, 邓 路¹, 胡丽丽¹

(1. 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 磷酸盐系统玻璃由于其独特的析晶性、耐化学腐蚀性、以及光学、力学、热学、电学等方面的性能, 在包括密封材料、光学元器件、生物医学玻璃、固体电解质、核废物贮存等方面有着广泛的应用。本综述结合了实验表征和材料计算模拟两方面的研究, 整理了磷酸盐玻璃的结构、物理化学性能、以及两者间关系的研究现状, 总结了实验表征和材料计算手段在相关研究上的应用及其相互间的对比验证, 并进一步对磷酸盐玻璃研究的未来发展进行了展望。

关键词: 磷酸盐玻璃; 结构与性质; 分子动力学模拟; 析晶性; 耐化学腐蚀性

中图分类号: J527.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)04-1006-16

网络出版时间: 2022-03-21



Research Progresses on Structures and Properties of Phosphate Glasses

YAN Jingping^{1,2}, DENG Lu¹, HU Lili¹

(1. Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Phosphate glasses are widely used in various applications like sealing materials, optical components, biomedical glass, solid electrolytes, and nuclear waste disposal due to their unique crystallization behavior, chemical durability, as well as the optical, mechanical, thermal, and electrical properties. This review summarized recent research progress on the structure features, the physical and chemical properties as well as the relationship between the structure and properties of these particular systems based on the experimental observations and computational simulation results. The results from the experiment and simulation were compared. In addition, the future possibilities for the development and application of phosphate glasses were also given.

Keywords: phosphate glass; structure and properties; molecular dynamics simulation; crystallization tendency; chemical durability

磷酸盐玻璃因其低熔融和低玻璃化转变温度、低散射和高折射率、较高的热膨胀系数^[1], 以及对稀土元素包容量大等特点得到了广泛的研究, 在基础科研、工业生产、国防军工等领域有着广阔的应用前景^[2-5]。例如在密封材料方面, 磷酸盐玻璃的玻璃化转变温度(T_g)低且热膨胀系数大, 引入氮化硅后可以通过增强玻璃网络结构的交联来与不同材料进行热匹配, 从而满足低温封接的要求^[6-7]。在生物医学方面, 生物活性磷酸盐玻璃不仅具有良好的生物

相容性和生物可吸收性, 还能调节组分以控制玻璃的溶解速率, 从而完成定向药物输送, 实现靶向组织修复^[8-10]。在光学元器件方面, 稀土掺杂磷酸盐玻璃因其所具有的较大稀土受激发射截面和低热光学系数等性质, 被大量应用于高功率激光装置, 尤其是掺钕磷酸盐玻璃作为目前可生产的体积最大的激光玻璃, 已被成功用于大型高功率激光器的生产^[11-13]。而随着科技的发展, 磷酸盐玻璃在光学和信息科学的众多交叉领域, 包括汽车自动驾驶和

收稿日期: 2021-11-30。 修订日期: 2021-12-24。

基金项目: 国防科工局资助项目(FKY1683 ZHG001SSJS-B01-001)。

第一作者: 严静萍(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 邓 路(1987—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-11-30. Revised date: 2021-12-24.

First author: YAN Jingping (1997—), female, Master candidate.

E-mail: jpyan@siom.ac.cn

Correspondent author: DENG Lu (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: denglu@siom.ac.cn

静/动态专业相机、机器视觉和虚拟现实技术、短波红外(SWIR)检测设备、集成电路芯片短波光刻等,也具有广阔的应用前景^[14]。在固态电解质方面,锂磷酸盐玻璃和磷氧氮化物玻璃因其具有的快速离子导电性而被用作固态电解质^[15]。另外,磷酸盐玻璃具有对稀土核素包容容量大的特点,对稀土含量较高的核废液组分相较于国际上已经实现工业化运作的硼硅酸盐玻璃具有明显优势,因此在高稀土含量的核废液玻璃固化方面有良好的应用前景^[16-18]。尤其是后期的研究发现,引入碱土金属、重金属、过渡金属等能够显著提高磷酸盐玻璃的耐化学腐蚀性,从而帮助提高固化玻璃的长期稳定性^[19-20]。

磷酸盐玻璃中磷和氧连接的情况复杂多变,网络结构中P—O与P=O键之间存在的差异是其高吸湿性和易析晶性的根本原因^[21]。此外,玻璃作为一种非晶体材料,热力学上处于亚稳态,其较高的内能以及磷酸盐结构的不稳定性导致了其容易析晶、失透,从而影响玻璃的工艺制备和正常使用^[22-23]。因此,系统地研究磷酸盐玻璃的结构和性质将有助于相关产品的设计、优化和制备工艺改进,从而促进相关应用的发展。

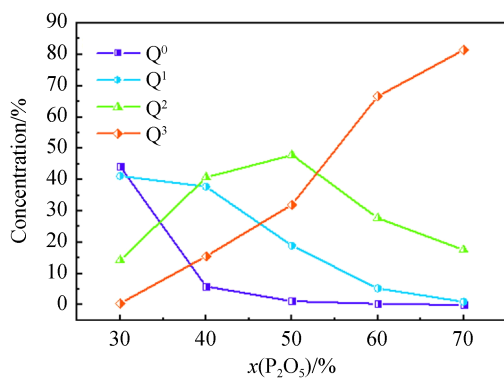
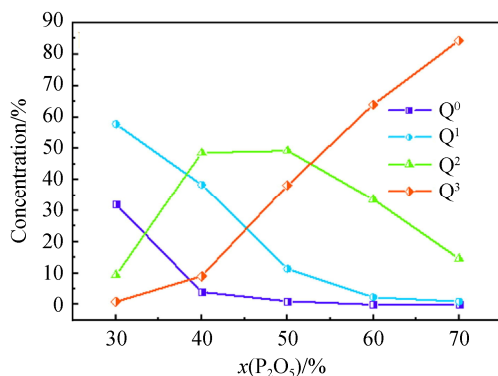
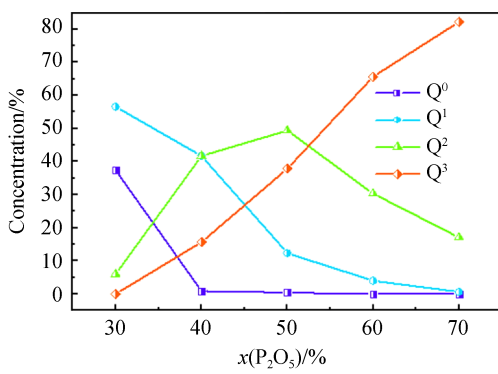
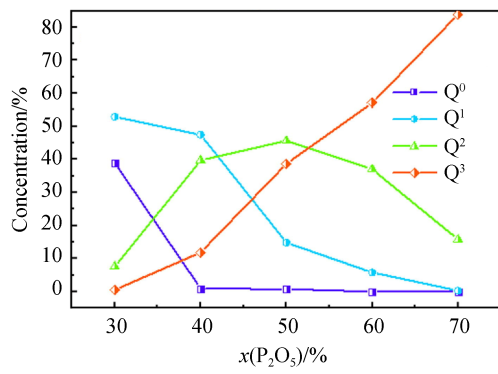
近年来,材料计算模拟,特别是分子动力学模拟,在探究玻璃的微观结构和性能关系方面发挥着越来越重要的作用。分子动力学理论提出于 20 世纪 50 年代^[24],从最开始的模拟数百个原子到现在的上百万个原子系统,其应用涉及物理、化学、生物、材料等多个领域。分子动力学模拟手段可以帮助理解原子尺度上磷酸盐玻璃的结构以及其性质随组分变化的机理,相关研究已成功模拟出包含碱金属、碱土金属以及稀土元素等在内的多元磷酸盐玻璃体系的结构和性质。例如,Tischendorf 等模拟了二元磷酸锌玻璃系列的结构和物理特性,计算了玻璃组合物的结构、玻璃化转变温度和密度^[25]。Liang 等分析了一系列磷酸锂玻璃的成分,探究了其微观结构特征、热力学性质及化学成分的相关性,并进一步讨论了锂配位环境的变化对磷酸盐玻璃的光谱和热力学性质的影响^[26]。Du 等模拟了掺杂不同价态铈元素的磷酸盐玻璃结构,发现 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的配位数与组成有关^[27-28]。

通过结合分子动力学模拟和实验表征手段,磷酸盐玻璃的结构、性质以及两者关系将被进一步深入研究,相关进展将为提升磷酸盐玻璃的产品性能、扩大其应用领域提供重要的理论帮助。

1 磷酸盐玻璃的结构

磷酸盐玻璃主要是以 $[\text{PO}_4]$ 四面体组成的网络结构,通常以 Q^n 来描述其结构,其中 n 代表 $[\text{PO}_4]$ 四面体中桥氧(BO)的数量。此外,氧磷比(O/P)也是判断磷酸盐玻璃结构的一个重要标准,O/P 的增大会降低结构中的 BO 数量,玻璃网络结构因此趋于解聚^[29-31]。

磷酸盐玻璃的结构受组分因素影响较大。³¹P 魔角旋转核磁共振技术(MAS NMR)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果表明,磷酸盐玻璃的基本结构是顶角相连的 $[\text{PO}_4]$ 四面体组成的三维网络结构,加入网络修饰体(包括碱金属氧化物、碱土金属氧化物等)则会使网络中的 Q^3 向偏磷酸盐的链状 Q^2 网络转变,并随着网络修饰体含量的增加而逐渐向 Q^1 及 Q^0 转变^[32-33]。分子动力学模拟对二元磷酸盐玻璃结构的研究表明,不同磷酸盐玻璃体系中的 P—O 结构无序程度会随金属阳离子尺寸的减小而增加,根据 Q^3 、 Q^2 比例的变化趋势(如图 1 所示),玻璃网络连接度从小到大依次为 $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$,而二元体系的脱磷能力则与其网络连接度成反比^[34]。第一性原理分子动力学模拟硅磷酸钠玻璃结构的结果表明, $[\text{PO}_4]$ 结构的差异会影响质子和 Na^+ 扩散:当质子吸附在 Q^3 结构中的 NBO 上时,质子会在 10 fs 内解析重新吸附到之前的 NBO 上;而当质子吸附到 Q^2 结构中的 NBO 上时,另一个吸附前已配位的质子将从附近的 NBO 上解析,从而形成质子扩散,并进一步减弱附近的 Na^+ 和 O 之间的静电相互作用,从而引起了 Na^+ 扩散。因此,控制磷酸盐玻璃中的 Q^n 含量可以帮助设计优化其离子电导率和玻璃溶解度等性能^[35]。而掺杂稀土元素会使磷酸盐玻璃结构变化更加复杂。中子衍射结果表明,磷酸锡玻璃的网络结构主要由 P—O—P 和 P—O—Sn 的连接组成^[36],掺杂 Eu^{3+} 之后 Sn 的价态发生变化,从而导致玻璃体系中的 NBO 数量增多^[37]。Raman 和红外光谱分析表明,掺杂少量稀土氧化物(如 La_2O_3)后玻璃网络结构不会发生改变,高配位的稀土离子将填充于玻璃网络的空隙中^[38-40],而随着掺杂稀土含量的进一步增加,磷酸盐玻璃结构中的 Q^2 会逐渐被解聚为 Q^1 和 Q^0 ^[41]。分子动力学模拟也有类似的发现,在掺杂了镧的磷酸盐和铝磷酸盐玻璃中, La^{3+} 优先被 $[\text{PO}_4]$ 四面体包围(如图 2),因此 La-O-La 或镧团簇难以形成,从而解释了稀土离子在磷酸盐玻璃中

(a) CaO-P₂O₅(b) BaO-P₂O₅(c) K₂O-P₂O₅(d) Na₂O-P₂O₅

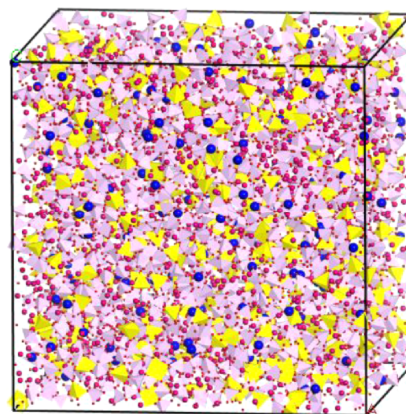
x is mole fraction.

图1 不同二元磷酸盐玻璃中 Q^n 比例的变化^[34]

Fig. 1 Concentration of Q^n in P₂O₅-based binary systems^[34]

高溶解度的结构起源^[42]。Martin 等运用中子衍射手

段探究了稀土磷酸盐玻璃的氧桥(O_B)和末端氧(O_T)的比例, 并发现部分的铝以六配位存在而不是作为玻璃形成体时常见的四配位^[43], 而核磁共振技术关于掺杂镧对 Al₂O₃-NaPO₃ 玻璃体系近中程结构影响的研究也发现, 镧的配位数随 Al₂O₃ 含量增多而降低, 并且 La、Al、Na 只与[PO₄]四面体结合^[44]。以上结果表明, 在稀土掺杂磷酸盐玻璃体系中, 一部分的铝扮演了网络修饰体的作用。



(a) Full image of the simulation cell with 10 000 atoms

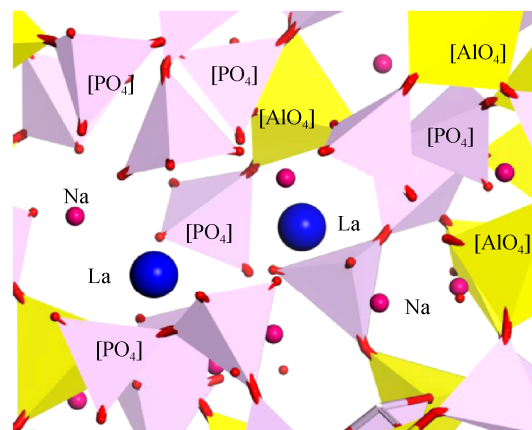
(b) Zoomed in snapshot showing [PO₄] (purple), [AlO₄] (yellow), oxygen (red), sodium (pink), and lanthanum (blue)

图2 分子动力学模拟所得镧掺杂铝磷酸盐玻璃的结构^[42]
Fig. 2 Snapshot of the MD simulated glass structure of LANP510 glass^[42]

除组分替换之外, 制备方法对磷酸盐玻璃的结构也会有影响。Zhang 等运用单、双共振核磁技术, 表征了由溶胶凝胶法和熔体冷却法制备的磷酸铝钠玻璃的结构, 发现两种制备方法所得玻璃的网络结构基本相同, 但溶胶凝胶法获得的玻璃形成范围更广^[45]。Helsch 等由固体核磁共振光谱的分析结果发现, 在溶胶凝胶法制备磷酸盐玻璃的过程中, 使用的前驱体和 pH 值可以用来控制磷、铝在玻璃中的局部环境^[46]。

磷酸盐玻璃结构的变化通常会影响到其物理化学性质的变化。旋转回波双共振(REDOX)观测结果显示, P-Li 间的偶极场在 Li_2O 含量(摩尔分数)为 20%~30%时突然增加, 玻璃结构中锂多面体结构的有序性发生突然变化^[47]。而分子动力学模拟结果则表明, 磷酸锂玻璃体系的 T_g 存在反常现象, 当 Li_2O 含量在 20%左右时, T_g 存在最小值^[48], 与 REDOX 观测结果吻合。固态核磁共振技术(NMR)对于 Gd^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂的氟磷酸盐玻璃, 发现高氟磷比有利于提高稀土离子的发光性能^[49]。而对 Y^{3+} 掺杂的氟磷酸盐玻璃结构的核磁共振研究发现, Na^+ 在磷酸盐玻璃结构中呈非均匀分布 ($Q^1_{0Y} > Q^1_{1Y} > Q^1_{2Y} > Q^2_{0Y}$)^[50]。因此, 进一步地研究磷酸盐玻璃(特别是多组分磷酸盐玻璃)的结构表征, 有助于理解相关体系物理化学性质的变化机理、帮助有针对性地优化磷酸盐玻璃的性能。

2 磷酸盐玻璃的性质

2.1 析晶性质

磷酸盐玻璃在研究和生产过程中面临的最普遍问题就是其极易发生分相和析晶, 直接决定了成玻范围的大小和生产工艺的难度。析晶过程一般分为两步: 晶核的形成与晶体的生长。从玻璃熔体中析出晶体只能在一定温度范围内发生, 即析晶上限温度和析晶下限温度。在析晶温度范围内, 玻璃析晶最为严重的区域即晶核形成速度最大和晶核生长速度最大处。由成核和生长速率的经典曲线可知, 通过抑制或提高成核速率可以改变结晶速率曲线, 导致玻璃微晶化或纳米晶化^[51]。玻璃的析晶过程存在两种不同的机理, 即整体析晶和表面析晶。在磷酸盐玻璃中, 偏磷酸盐(Q^2)通常从表面

开始明显析晶, 正磷酸盐(Q^0)则在整个块体内发生析晶。焦磷酸盐(Q^1)的情况比较模糊, 其析晶的过程首先发生在大块样品的表面, 但很快扩散到整个体积^[52-54]。

影响磷酸盐玻璃析晶性能的因素有多种, 其中组分的变化(单一组成含量变化和不同组成替换)会对磷酸盐玻璃的析晶性能产生显著影响。例如, LiFePO_4 晶体中的 Fe^{2+} 为高度畸变的八面体, 而 Fe^{2+} 在 LiFePO_4 晶体和其前驱体玻璃中的价态以及局域配位状态非常相似, 这可能是 LiFePO_4 晶体在磷酸铁锂玻璃中容易析出的原因之一^[55]。而当锂含量超过 20%时, 磷酸铁锂玻璃会析出 4 种晶相: LiFePO_4 (三叶石结构)、 FePO_4 (杂辉石结构)、 $\beta\text{-FePO}_4$ (类石英结构)、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (类硅酸钠结构)^[56]。不同组成的替换对磷酸盐玻璃析晶性能的影响更为显著。图 3 为 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系与 $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 体系的玻璃形成区, 磷酸铁锂体系的玻璃形成区较磷酸铁锂体系更窄, 即 SrO 比 ZnO 更容易使磷酸盐玻璃体系产生析晶^[57-58]。另外, 稀土掺杂的大多数磷酸盐玻璃都有较强的析晶倾向, 其倾向大小可以

通过析晶参数 β 值表示 ($\beta = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c}$), 通过提高相关玻璃体系的 β 值可以抑制其成核结晶过程, 从而设计出更加稳定的稀土掺杂磷酸盐玻璃^[59]。铁磷酸盐玻璃对稀土包容量的研究不断, 尤其是 $40\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$ 因良好的化学稳定性而被常作为基础玻璃配方, 但 Fe^{2+} 比例对玻璃析晶影响的机理尚不清楚。稀土磷酸盐玻璃经热处理后的析晶机理为表面析晶型, 主要为 REPO_4 和 MPO_4 型独居石/磷化物晶体(如图 4 所示)^[60], 而在磷酸盐玻璃中加入晶核剂(包括金属晶核剂和化合物晶核剂)会促进玻璃

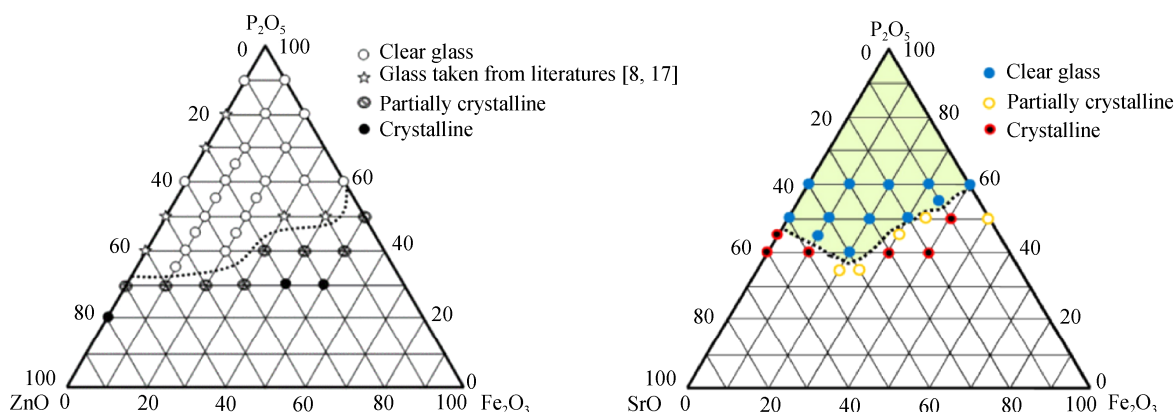


图 3 (a) $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元相图中可形成玻璃区域^[58]; (b) $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元相图中可形成玻璃区域^[57]
Fig. 3 (a) Approximate glass forming region in the $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ternary system^[58]; (b) Glass forming region in the $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ternary system^[57]

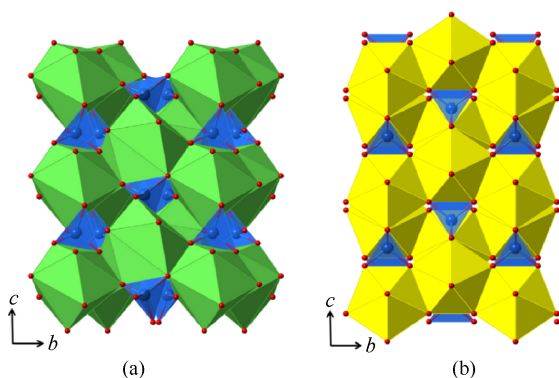


图4 晶体结构(a) GdPO_4 ; (b) YPO_4 。 GdO_9 多面体、 PO_4 四面体和 YO_8 多面体分别为绿色、宝蓝色和黄色^[60]

Fig. 4 Crystal structures of (a) GdPO_4 and (b) YPO_4 . GdO_9 polyhedra, PO_4 tetrahedra and YO_8 polyhedra are green, royal blue and yellow color, respectively^[60]

的析晶^[61–62]。以 ZrO_2 为例, Zr^{4+} 电价高, 半径小, 电场强度较大, 对周围离子有积聚作用, 因此在磷酸盐玻璃中引入 ZrO_2 会促进其析晶, 根据磷的含量不同可析出磷酸锆钠、偏磷酸锆等晶相^[23, 63]。

此外, 磷酸盐玻璃的制备过程对其析晶性能也会产生影响, 包括制备方法、熔化温度、熔化时间、熔化气氛等。相关研究表明, 通过熔融冷却法制备的玻璃容易发生表面成核, 而溶胶凝胶法制备的玻璃则表现出较高的块体成核率。例如, 二元 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 玻璃在热处理之后仅观察到表面晶化, 而析晶层的厚度则随着热处理温度的提高而增大^[64], 但添加了 4.50%~9.50% 的 Al_2O_3 后, 通过 Al_2O_3 与 TiO_2 、 SiO_2 的结合, 有效地促进了微尺度块体成核过程和微晶玻璃的形成^[65]。

析晶的发生会导致磷酸盐玻璃的失透并影响其部分性能, 但可控析晶则可以帮助制备性能优异的新型材料。例如, 加热时, 典型的生物硅酸盐玻璃都会发生失控的表面晶化。而 Nommeots-Nomn 等成功地制备了一种新型的氟氧磷酸盐玻璃, 通过 SEM 和 EDX 准确地分析了玻璃中的元素组成, 使用 EPMA 和 XRF 测定其中氟的含量, 并使用 ICP-OES 分析了溶液中的元素浓度^[66]。进一步的 ^{19}F 和 ^{31}P MAS-NMR 谱分析结果则表明, 氟磷酸盐玻璃中既存在 P-F 键, 又存在 F-M , 因此, 在整个熔融过程中都有明显的氟保留。该高氟玻璃表现出块状析晶, 玻璃块体中形成的 CaF_2 纳米晶粒不会抑制反应层的沉淀, 因而可被用于制备成晶粒度、密度和细胞活性可控的微晶玻璃。通过调节磷酸盐玻璃的组成来有效控制玻璃的析晶行为, 这在生物医学、光学元件、核废料固化等方面都具有重大意义。

2.2 耐化学腐蚀性

磷酸盐玻璃的另一显著特点是其易吸水及与水发生反应, 因而导致玻璃网络结构的破坏从而发生腐蚀。玻璃在水环境下的腐蚀溶解过程通常可以分为 3 个阶段^[67]: 第 1 个阶段是初始的迅速溶解过程, 主要包括水解反应、离子扩散以及交换。根据溶解速率的不同, 这一阶段又可以细分为水在玻璃表面的扩散阶段和恒定的损失阶段, 与 Bunker 等总结出的浸出动力学可分为 2 个阶段的结论一致^[68]。第 2 阶段是溶解速率降低阶段, 主要是玻璃中元素逐步溶解进入溶液中, 离子扩散的驱动力逐步降低。第 3 阶段是溶解速率重新恢复到初始溶解速率, 但不是所有玻璃都符合这个特征。各阶段的持续时间长短还与温度、pH 值、组成、水环境的更新速度等因素有密切的关系。

对于磷酸盐玻璃体系, 通过运用掺杂高价阳离子、氮化等手段可以帮助提高其耐腐蚀性。例如, 氧化铁在磷酸盐玻璃中可起到双重作用(改性剂和网络形成剂), 氧化铁的掺入使玻璃中形成了更多耐腐蚀的 P-O-Fe 连接, 取代了原有的易水合 P-O-P 连接, 从而增强了玻璃网络的强度与硬度^[33, 69]。实验上关于模拟放射性废物固化玻璃的研究也表明了铁磷酸盐玻璃的抗浸出性要优于铝磷酸盐玻璃^[70]。关于铁磷酸盐玻璃和亚铁磷酸盐玻璃结构的分子动力学模拟结果则显示铁磷酸盐玻璃具有更高的耐腐蚀性^[71]。在铁磷酸盐玻璃体系中, 典型的亚铁离子比例约为 0.2, 较低的亚铁比例会增加玻璃的耐腐蚀性^[72–73]。在铝磷酸盐玻璃体系中, 对不同氟浓度下玻璃结构的分子动力学模拟发现, 氟可以通过取代玻璃网络结构里 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{PO}_4]$ 中的氧来实现固化, 而 $[\text{AlO}_4]$ 相比于 $[\text{PO}_4]$ 结构更容易发生迁移, 而玻璃网络中 P-O-Al 连接的减少则会降低玻璃的耐化学腐蚀性^[74–75]。第一性原理分子动力学对铝磷酸盐玻璃结构的模拟以及对双原子键级和电子局域的分析则表明, $[\text{PO}_4]$ 四面体的 O-O 之间存在弱的共价键, 而 $[\text{AlO}_4]$ 四面体中不存在这种情况^[76]。此外, 大量研究还表明, 氮的引入可以有效改善磷酸盐玻璃的网络结构, 从而提高其化学稳定性^[77–80]。一维和二维固体核磁共振分析法关于 LiPON 的研究发现, Q^0 四面体普遍存在于该体系中, 氮桥连正磷酸盐四面体以形成二聚体单元, 其高稳定性在结构上被描述为低连接性^[81]。另一方面, 关于生物活性玻璃(PBG)的相关研究表明, 玻璃中元素的溶解速率取决于网络连接度, 还与 Na、

Ca 等元素的含量有关, 减少 Na_2O 、增加 CaO 会减慢溶解速率^[82]。在铁磷酸盐玻璃中增加 CaO 含量的研究则表明, Ca^{2+} 有形成小团簇的倾向, 从而导致玻璃网络的不均匀性^[83]。Christie 运用分子动力学模拟给出了原子尺度上的解释: Ca^{2+} 具有较高的电荷和场强, 可以将更多磷酸盐玻璃网络碎片结合在一起, 从而提高了玻璃耐腐蚀性。该研究也提供了一种运用计算机辅助手段来精确预测、控制玻璃在生理环境中溶解速率的研究途径^[84-85]。因此, 提高玻璃网络连接度、增强阳离子场强是提高磷酸盐玻璃耐化学腐蚀性的重要手段。

除玻璃组分外, 水溶液的酸碱性、温度等都会对玻璃的溶解速率产生影响。玻璃在酸性介质中易溶解, 而随 SO_3 加入量增加, 在任何一种腐蚀介质中玻璃的耐腐蚀性都会提高^[86]。在碱性环境下, 含有 ZnO 的磷酸盐玻璃在腐蚀的初期阶段会形成一层结晶的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 保护层^[87]。目前实验室一般通过测试样品的质量损失来确定浸出率, 并通过 ICP-OES 方法来分析溶液浓度变化与时间的关系, 从而获取目标体系的初始溶解速率^[68]。升温会加速溶解, 但对玻璃的浸出速率的顺序没有明显影响, 而不同元素的浸出区域具有强烈选择性, 例如, Na^+ 和 Zn^{2+} 分别会选择性地聚集在硫酸盐基团和磷酸盐基团附近^[88]。

高放射性核废液可对环境造成严重危害, 其庞大的体积及易流动性也导致了其处置困难。因此, 国际上相关领域的研究者们便致力于为其寻找适当的惰性宿主基质, 通过玻璃固化的方式将其贮存在深层地质中, 从而完成核废料与生物圈的长时间隔离^[89]。在各种可供选择的基体玻璃中, 硼硅酸盐玻璃以其较好的化学稳定性备受青睐, 然而其对核废液中部分元素, 特别是稀土元素的溶解度较差, 因此不能作为一种通用的核废料基质玻璃^[90]。磷酸盐玻璃由于其较高的放射性核素包容率和产品密度, 在高放射性核废液固化方面有着良好的应用前景。对核废料固化玻璃热力学行为的腐蚀性研究, 主要集中在玻璃的腐蚀机理而不是放射性核素的释放。其溶解速率受表面张力控制^[91-92], 与化学成分和结构也有关。例如, 为进一步提高玻璃固化核废料浓度, 在 Sales 等^[5]提出的铅铁磷酸盐玻璃体系固化玻璃基础上, Day 等^[93-94]尝试使用铁磷酸盐玻璃来固化核废料, 并发现稀土元素在磷酸盐玻璃中的溶解度远大于其在硼硅酸盐玻璃中的溶解度, 稀土离子主要作为网络修饰剂, 其浓度变化将影响

磷酸链的解聚和 $\text{RE}-\text{O}-\text{P}$ 的形成, 从而导致玻璃网络中 NBO 数量变化^[95-96]。而当稀土元素的掺杂量增多时, 更多 $\text{RE}-\text{O}-\text{P}$ 键的形成可以帮助提高其化学耐久性^[41]。Li 等研究了稀土掺杂对磷酸盐玻璃结构的影响, 发现较大的稀土离子(如 La、Nd、Sm)使玻璃结构松散, 而较小的稀土离子(如 Sm、Gd、Y)会提高交联程度, 强化玻璃结构。除钆掺杂的样品外, 稀土掺杂磷酸盐玻璃中稀土阳离子的浸出率随其半径的减小而增大^[60]。然而, 由于核废液中部分放射性核素的半衰期较长, 工程化使用磷酸盐玻璃作为固化基质玻璃的前提是提高其长期耐化学腐蚀性。研究表明, 在磷钼酸盐玻璃中添加 Nb_2O_5 能使其在长期蚀变实验过程中形成表面钝化层, 从而防止块体玻璃中大部分元素的进一步溶解。与纯磷酸盐玻璃相比, 在掺杂后的磷钼酸盐玻璃中元素溶解速率低了 2 个数量级, 而 Nb_2O_5 的浓度直接决定了该溶解速率的快慢^[97]。我国核废液组成与欧美国家有较大差别, 急需独立自主的研发可行的基质玻璃配方以及配套工艺。而提高磷酸盐玻璃的相关关键性能, 如提高磷酸盐玻璃对稀土元素的包容率、最大化固化玻璃产率、提高磷酸盐玻璃长期化学稳定性等将对我国大力发展核能产业提供重要的帮助。

2.3 光学性质

磷酸盐玻璃还具有低折射率、熔制温度低、易成型等特点, 因此, 其作为关键光学元件被用于高功率激光器、微光刻机、白光二极管(W-LED)、显示器件、太阳能电池及光学温度传感器等的制造, 而运用掺杂等手段可以帮助提升磷酸盐玻璃的光学性能^[98-101]。例如, 相关研究发现, 氟含量较高的磷酸盐玻璃可以取代 CaF_2 单晶, 该方法可通过降低色差来获得更高的显微镜分辨率, 适合用于制作正负常相对部分色散光学玻璃^[102-103]。在过去几十年里, 稀土掺杂磷酸盐玻璃的发光特性和机理得到了广泛地研究, 相关产品在激光防护、光通信、红外窗口、上转换发光等领域得到了广泛的应用, 其中的代表是掺钕激光玻璃^[104-105]。其它稀土掺杂的磷酸盐玻璃也有较多的研究。例如, Zhang 等研究了掺镱磷酸盐玻璃, 改善了其光谱性能, 并采用统计分析方法建立了适用于该体系的结构-性质模型^[106]。He 等制备了不同浓度的 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂的磷酸盐闪烁玻璃, 并发现当 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 浓度分别为 2% 和 10% 时最有利于提高 Tb^{3+} 在 542 nm 的发射强度。该体系有望用于静态 X 射线成像^[107]。值得一提的是, 近

年来白光二极管由于发光效率高、寿命长、安全环保而受到广泛关注^[108],其优势在于调节发射颜色的高潜力、更大的灵活性以及比荧光灯高出约 3 倍的发光效率^[109]。例如, Fan 等通过研究 γ 辐照对 Ag/Eu 共掺的磷酸盐玻璃荧光粉的影响,发现改变 Ag 和 Eu 的共掺比和激发波长可以连续调节白光发射,并最终在 360 nm 的最佳激发条件下可获得纯白色发光,因而在白光二极管 W-LEDs 中具有潜在的应用前景^[110]。除白光外,稀土掺杂的荧光粉还能产生黄色、红橙色等光,可作为固态照明的光源^[111]。例如,由熔融淬火法制备的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的磷酸盐玻璃中, Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 能量通过无辐射弛豫过程转移到 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_1$ 和 $^5\text{D}_0$, 使该玻璃体系具有优越的发射光颜色可调性^[112]。在 $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺的磷酸盐玻璃中,发射光的颜色则可以从 3 628 K 的暖白色调到 1 891 K 的红橙色^[113]。其中暖白色发射光是由 Dy^{3+} 的黄色和蓝色跃迁混合所产生,而 Dy^{3+} 通过无辐射能量转移来敏化 Eu^{3+} , 使 Eu^{3+} 发生 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁,进而发出红色光^[113]。此外,非接触式光学测温法由于其优异的灵敏度和方便性也得到了广泛的研究,其主要是通过检测包括荧光强度、寿命、波长、带宽和荧光强度比等在内的与温度相关的光致发光参数,来达到检测温度的目的^[114]。由于具有较好的热稳定性和高稀土掺杂率,磷酸盐玻璃成为了上转换发光材料和光学温度传感器的理想载体^[115],其中 $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共掺的磷酸盐玻璃已被报道用于温度传感方面的应用^[116]。 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 共掺杂的磷酸盐玻璃也由于在 303 K 温度下具有 $3.94\% \cdot \text{K}^{-1}$ 的较高相对温度灵敏度而成为一种很有前景的光学温度传感器^[117]。此外,在 $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的磷酸盐玻璃和在 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺的钨磷酸钠玻璃中,增加 PbF_2 含量也可以提高其相对温度灵敏度^[118–119]。另一方面,过渡金属因为具有多种氧化态,在改变玻璃的光学特性方面也起着关键作用^[120–123]。例如 Co^{2+} 是唯一具有 $3d^7$ 电子结构的过渡金属元素,其在可见光区域有明显的吸收带,含 Co^{2+} 的磷酸盐玻璃呈蓝色^[121]。其蓝色的变化主要取决于 Co^{2+} 周围的配体变化(如从四面体 Td 到八面体 Oh 的转变)。掺 Co 磷酸盐玻璃的光学吸收光谱(如图 5a 所示)表明,其在 562~572 nm 有 1 个特征光学吸收带(图 5b),并在近红外范围 1 412~1 448 nm 存在附加宽吸收带(图 5c)。研究表明,掺杂 Co 可以增强磷酸盐玻璃的光吸收,且不会明显降低玻璃的稳定性,因此,在相关光学元件方面极具应用前景^[124]。

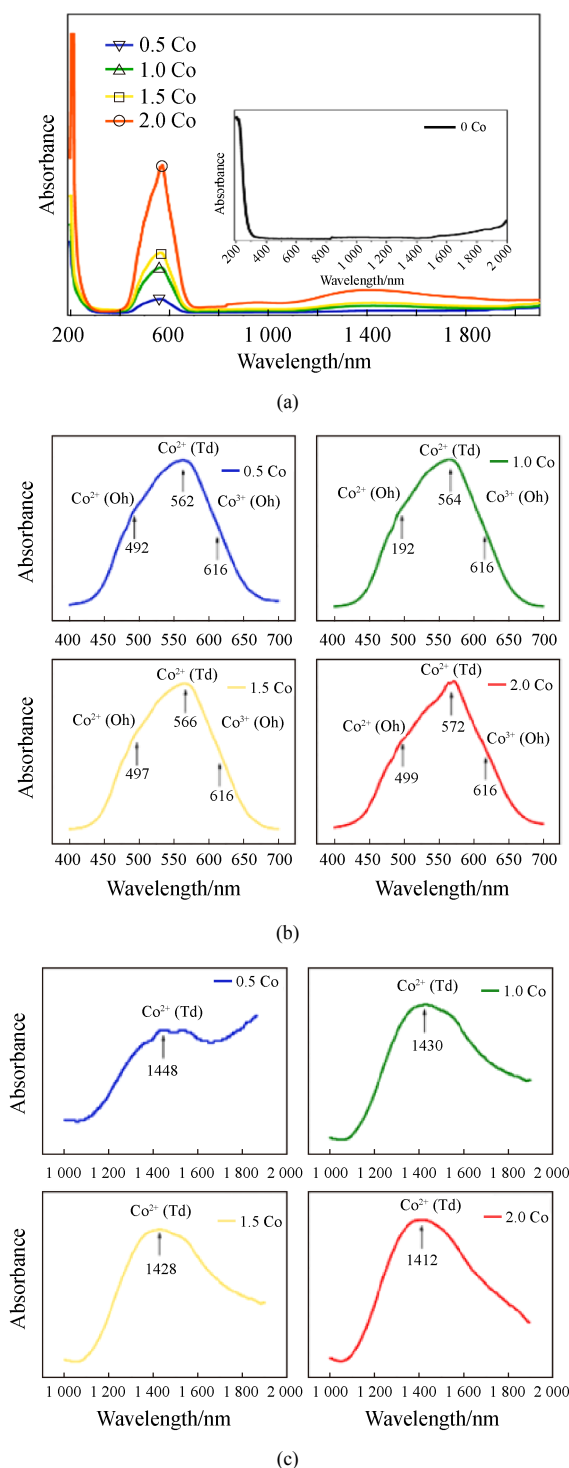


图 5 (a) 掺钴磷酸盐玻璃的光学吸收光谱 (b) 掺钴磷酸盐玻璃在可见光区的光学吸收光谱 (c) 掺钴磷酸盐玻璃在近红外光学吸收光谱^[124]

Fig. 5 (a) Optical absorption spectra as a function of wavelength for the prepared LiPhCo-glass samples, (b) Optical absorption spectra for LiPhCo-glass samples in the visible region, and (c) Optical absorption spectra for LiPhCo-glass samples in the near infrared region^[124]

此外,多组分磷酸盐玻璃因其开放和无序的基体结构可容纳较多的稀土离子,在光纤材料方面也

显示出巨大应用潜力^[125-126]。在众多稀土元素中, Yb^{3+} 掺杂光纤是磷酸盐光纤激光器中最常使用的一种^[127]。由于其泵浦波长与激光发射波长非常接近, 使用掺杂 Yb^{3+} 光纤的激光器可实现高量子效率, 并减少高功率区的过热效应, 因此有望在不同领域得到应用^[128]。为了进一步提高激光器和放大器的效率, 掺钬的光纤和放大器经常与铽共掺, 从而使其具有较大的吸收截面和宽的吸收带(850~1 070 nm)^[129]。 Dy^{3+} 掺杂的多组分磷酸盐玻璃光纤在黄光谱带有较强的荧光发射, 是黄光激光器的潜在基质^[130]。磷酸盐玻璃的另一光学特点是其对光暗化基本上免疫。例如, 在 660 nm 的光暗化发生前, 磷酸盐光纤对 Yb^{3+} 的最大允许浓度比标准商用石英纤维高出至少 56 倍^[131]。通过对磷酸盐光纤、石英基光纤和光纤部件(例如耦合器和光纤光栅)的熔接, 可以制备生产损耗低, 强度高的光纤激光器^[132-134]。

受玻璃易析晶失透的影响, 玻璃材料的 3D 打印一直以来是一个挑战。而近期的研究表明, 利用一种基于熔融沉积成型的玻璃 3D 打印方法已成功生产具有高密度和光学透明的磷酸盐玻璃, 这使得按需、低成本制造复杂的光学元件成为可能^[135]。此外, 包覆磷酸盐玻璃的 CsPbBr_3 量子点光纤可以通过改变热处理工艺和光纤长度来调节发射波长, 有可能成为新一代可见激光应用的增益材料^[136]。目前科技的快速发展对特种光学玻璃提出了更高要求, 相信通过掺杂过渡金属、稀土以及重金属等元素, 改善制备工艺和制备复合材料等多种手段, 可以不断提升相关产品的光学性能, 从而扩大磷酸盐玻璃的适用性。

2.4 力学性质

作为材料性能的重要一部分, 力学性能对于磷酸盐玻璃的应用也起到了重要影响。例如, 在生物医学方面, 磷酸盐玻璃的相关研究较多。Youness 等将 La_2O_3 加入磷酸盐基生物活性玻璃(PBG)中, 发现其硬度、抗压强度和断裂韧性都有所增加, 且不影响生物活性, 这使得 PBG 能被应用于承重部位, 例如牙齿矫正等^[137-139]。此外, 在 PBG 中引入 Ag_2O 可以利用 Ag^+ 的抗菌活性使得最大程度地减少微生物污染的风险。而将金属纳米颗粒分散在磷酸盐玻璃基体中则可以承受较高的应力, 从而提高玻璃的机械性能^[140-141]。因此, 近年来将 Ag 引入到磷酸盐玻璃中已成为生物医学材料的首选方法之一^[142]。

组分的变化对磷酸盐玻璃的力学性能影响较

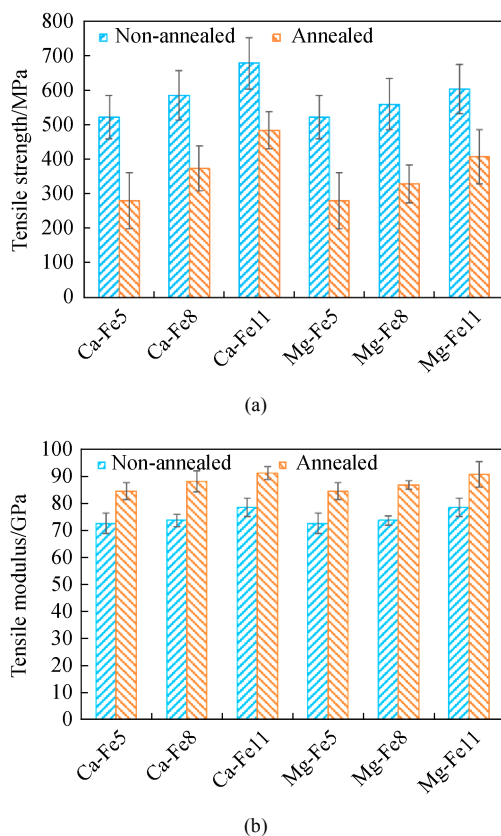
大, 组分所引起的网络结构体积变化和修饰体氧化物对网络空隙的填充程度变化直接导致了玻璃的密度发生变化。随着磷的含量增加, 修饰体含量相应的减少, 网络空隙增多, 网络结构变得松散, 磷酸盐玻璃的密度因此减小, 从而导致了其抗折强度和硬度的总体减小以及断裂韧性的增加^[143]。例如, 在铁磷酸盐玻璃中, 随 Fe_2O_3 含量的增加, CaO/MgO 的含量相应减少, 材料的力学性能(拉伸强度和模量)呈近似的线性增加。随着氧化铈含量的增加, 铈与磷原子之间的 BO 浓度增加, 认为磷酸盐基体中 BO 含量的增加是提高玻璃硬度值的主要原因^[144]。近期, Oumaima 等从天然磷酸盐和红黏土、竹炭黏土、长石等天然矿物出发, 通过挤出拉伸方法得到了磷酸盐玻璃纤维。天然矿物内所含的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等多种氧化物, 大大提高了磷酸盐玻璃的抗拉强度^[145]。此外, 不同的修饰体氧化物对磷酸盐玻璃力学性能的影响也不同。在磷酸盐玻璃中加入过多的碱金属氧化物会使得其结构变得更松散, 掺杂 2 价、3 价的金属氧化物则会增加磷酸盐玻璃的机械性能, 通过形成 P-O-M 连接产生基体交联。例如铁磷酸盐玻璃的硬度、拉伸强度和拉伸模量会随氧化铁含量的增加而增加^[33]。除组分变化的因素外, 退火处理过程也会对磷酸盐玻璃的力学性能产生影响。图 6 显示退火后的玻璃拉伸强度减小, 拉伸模量增大。退火之后, 磷酸盐玻璃纤维结构呈现各向同性, 其残余应力得到松弛, 因而其拉伸模量得到了提高^[146]。

力学性能作为材料应用的一大基本要素, 直接影响磷酸盐玻璃的应用范围, 而掺杂不同的氧化物可以通过改变玻璃的网络结构来提高磷酸盐玻璃的力学性能。因此, 深入研究磷酸盐玻璃体系力学性能变化的结构起源、由组分-性质关系出发设计新型磷酸盐玻璃、改良退火等工艺流程, 可以为靶向改善磷酸盐玻璃的力学性能提供帮助。

2.5 电学性质

磷酸盐玻璃在能量转移材料^[147]、电池材料^[148]和热电材料^[149-150]等都有较多应用。磷酸盐玻璃的电学性质按主要带电粒子的不同可分为离子导电和电子导电两种类型, 其主要影响因素是玻璃的成分。电子电导率和离子电导率分别与过渡金属离子(如 Fe、V 等)^[151]和可在玻璃结构中快速移动的小尺寸离子有关(如 Li^+ 、 Na^+ 等)^[152-154]。过渡金属含量增加, 电子电导率明显提高。相反, 过多的小尺寸离子会导致离子电导率占据主导地位。磷酸铁锂玻璃作为

离子-电子混合导电电极材料,表现出高度稳定、较高的理论比容量和高放电电压的特点,但其所析出的橄榄石状的磷酸铁锂的晶相,在常温下表现出非常低的电导率^[155–157]。



Compositions are: (a) $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O-(}29\text{-}x\text{)CaO-}16\text{MgO-}x\text{Fe}_2\text{O}_3$, while x value is 5, 8, 11, respectively; (b) $45\text{P}_2\text{O}_5\text{-}5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}24\text{CaO-(}21\text{-}x\text{)MgO-}x\text{Fe}_2\text{O}_3$, and x value is 5, 8, 11, respectively.

图6 组分为Ca-Fe_{5,8,11}和Mg-Fe_{5,8,11}($n=30$)的非退火和退火纤维的拉伸强度(a)和模量(b)^[146]

Fig. 6 Tensile (a) strength and (b) modulus of non-annealed and annealed fibres of the composition Ca-Fe_{5,8,11} and Mg-Fe_{5,8,11}($n=30$)^[146]

通过引入碳添加剂、掺杂金属等制备得到导电复合材料^[158–159],或热处理制备成纳米材料等方法可以有效改善磷酸盐玻璃的电学性能^[56, 160–163]。例如,添加石墨粒子可以增强磷酸锌玻璃的导电性^[164–165],磷酸锌玻璃/石墨复合材料的电导率随着石墨颗粒体积分数的增加而增加,这与Mamunya的电导率预测模型相符^[166]。稀土元素铈的掺杂也可以大大提高磷酸盐玻璃的导电性能^[167]。碘化银掺杂磷酸盐玻璃的介电常数随着温度增加而增加,而电弹性模量表现出了组分相关性,与温度无关^[168]。金属钨的掺杂可以帮助制备高导电的磷酸钨微晶玻璃,其导电能力能

提高4个数量级,该微晶玻璃在固态电池中的阴极/阳极材料和燃料电池方面具有巨大应用前景^[169]。磷酸锌与金属复合制备所得的磷酸锌玻璃/金属复合材料也表现出了极高的热稳定性和导电性能^[170]。一般而言,玻璃基体的介电性能可以通过将导电金属团簇分散在介质中而得到改善。当复合材料中均匀分布的金属颗粒含量达到阈值时,复合材料就可转变为导体,磷酸盐玻璃已被证明是一种优秀的光学透明介质材料,适合在没有任何大气氧化和污染的情况下生长小型纳米粒子^[171]。在恒定温度下,不同热处理时间对纳米颗粒在磷酸盐玻璃基体中的生长会产生影响。例如,Rao等的研究结果表明,经550℃热处理的磷酸钙玻璃的介电常数会随热处理时间的延长而增加^[172],其原因可能是Coulombic阻塞效应,纳米颗粒尺寸的增大导致了该玻璃材料电阻的增大^[173–174]。纳米晶化对铁磷酸锌玻璃电导率的影响的研究发现,连续界面的存在有利于简单电子通道的形成,使纳米晶表面的 $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ 离子对的浓度增加,从而增强了玻璃体系的电导率^[175]。磷酸盐玻璃的导电机理会受温度变化的影响,其传导模式随温度的降低将由小极化子跳跃变为变范围跳变^[176]。关于磷酸钒锂玻璃高电导率和电子-离子混合导电行为的分子动力学研究发现,这些行为源于不同价态的钒离子之间的小极化子跳跃和锂离子扩散^[177]。计算模拟结果表明,氧化钒一般在玻璃网络中起到中间体的作用,且 $\text{V}^{4+}\text{-O-V}^{5+}$ 连接的数量与 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ 的比值呈线性关系。均方位移的计算分析则发现锂离子的自扩散系数与锂的含量、系统的温度有关。这些结构和扩散特性的研究为改善磷酸钒锂玻璃的电子和离子电导率提供了帮助。

通过掺杂和热处理方法,利用微晶化过程可以有效提高磷酸盐玻璃的电导率、介电常数、离子扩散系数等电学性质。通过对组分的设计和性质变化机理的研究,利用可控析晶帮助设计具有高导电性能的磷酸盐玻璃材料,使磷酸盐玻璃的应用前景更加广阔。

2.6 热学性质

玻璃的热膨胀与其网络结构特征、内部结构单元以及金属与氧原子间的键合强度等有很强的相关性。在热学性质方面,磷酸盐玻璃相较于硅酸盐玻璃,具有较低的玻璃化转变温度(400~700℃)和软化温度(500~800℃)^[126]。相关研究表明,局部玻璃结构中离子的相互作用强弱可显著影响磷酸盐玻璃的热学性能。例如, $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比例的增加会促进 Al^{3+}

形成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体、参与玻璃网络的形成,进而重新连接断链,最终提高系统的热稳定性。作为形成体的 B_2O_3 还能起到交联磷酸盐长链、增大网络聚合度的作用,从而提高体系的玻璃化转变温度,增强磷酸盐玻璃的热稳定性^[178]。此外,掺杂适量的稀土氧化物对提高磷酸盐玻璃的热稳定性效果显著,掺杂 Nd^{3+} 可以有效提高氟磷酸盐玻璃的热稳定性、化学稳定性^[59, 179]。掺钕磷酸盐玻璃由于其具有的高受激发射截面和低非线性折射率等特性被应用于高功率激光系统,但也因此需要具有良好的热学性质,例如高热导率和低热膨胀系数等^[13, 180]。然而相比于硅酸盐玻璃,磷酸盐玻璃的热导率通常更低,热膨胀系数更高^[181]。玻璃系统的热膨胀系数取决于玻璃网络结构的连接度,并且随玻璃网络结构的刚性增加而减小,当非桥氧原子浓度增加时,结构刚性下降,热膨胀系数随之增加^[182]。阳离子对热膨胀系数的影响取决于其对玻璃结构的影响,能在磷酸盐链中形成交联的阳离子可以决定磷酸盐玻璃的热膨胀系数。例如, Li 等发现,在钕磷酸盐玻璃中引入场强较大的锂会使其热膨胀系数减小,用 MgO 代替 BaO 也会导致热膨胀系数降低^[183-185]。因此,更大的阳离子场强会导致玻璃网络结构变得更紧密,从而使磷酸盐玻璃的热膨胀系数降低^[186]。在稀土磷酸盐玻璃体系中,热膨胀系数会随稀土含量的增加而减小^[187]。图 7 展示了不同稀土元素掺杂的磷酸盐玻璃的热膨胀系数(α),当温度变化范围在 $26.0 \sim 488.9^\circ\text{C}$ 时,未进行稀土掺杂的磷酸盐玻璃(REO)的热膨胀系数为 $8.21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。值得思考的是,掺杂 La 和 Nd 的玻璃的 α 值比 REO 玻璃高,而 Sm、Gd 和 Y 元素的加入降低了 REO 玻璃的 α 值^[60]。较大的稀土离子可能会导致较弱的 Re-O 键形成,从而

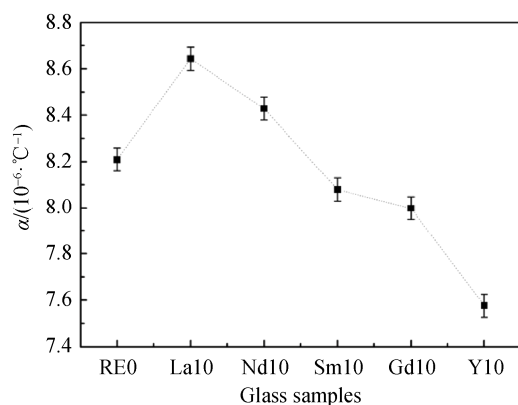


图 7 掺杂不同稀土元素的磷酸盐玻璃的热膨胀系数(α)^[60]
Fig. 7 Thermal expansion coefficient (α) of phosphate glasses doped with different rare earth elements^[60]

导致玻璃结构的松弛。磷酸盐玻璃体系中的 α 值也与 NBOs 密度有关, NBOs 含量的增加会导致 α 值的增大^[188]。此外,与 REO 相比, Sm、Gd 和 Y 掺杂玻璃的 α 值较低,这可能是由于较小的稀土离子具有较高的配位数,从而增加了玻璃的交联密度,增强玻璃结构^[189]。

3 结语

磷酸盐体系玻璃具有独特的光学、力学、电学、热学性能,而其稀土包容率大的重大特性使磷酸盐玻璃的多种性能可调,不仅使其在激光玻璃、光纤激光器、固态照明等领域大放异彩,也使其成为了高稀土核素含量的核废料固化基质玻璃的有力竞争者。但其易析出晶相、易吸水的特性常被认为是缺点而限制了磷酸盐玻璃的进一步应用。近年来,相当多的研究则表明,通过可控析晶的方法,磷酸盐玻璃可以在量子点光纤、固体电解质、光致热转变玻璃、微晶玻璃、和 3D 打印等方面有广泛的应用前景。而通过对化学稳定性的设计,磷酸盐玻璃在核废料固化、生物玻璃等方面也有着较多的潜在应用。

经过几十年的探索,实验上对磷酸盐玻璃体系已经开展了较多的研究,其结构、光学性能等部分性质以及相互间关系已经逐渐清晰;但磷酸盐玻璃的析晶性、吸水性等性质变化的结构起源研究仍然存在难点,其与其他物质相互作用的反应机理还有待研究。另一方面,分子动力学由于其在原子尺度上研究玻璃结构性质的独特优势,已被逐渐用于解释磷酸盐玻璃结构和性质的关系。通过结合实验与分子动力学模拟手段,磷酸盐玻璃的结构、性质变化机理将变得更加清晰,相关产品的性能优化改良也将更加容易实现。与国际同行已经大量展开的研究相比,我国在玻璃研究领域中对材料计算模拟,特别是分子动力学模拟的运用还处于起步阶段。需要加快运用材料计算模拟的强大助力,深入研究磷酸盐玻璃体系的结构-性质关系,加快磷酸盐玻璃相关新型产品的研发。

参考文献:

- [1] SAHAR M R, ASTUTI B, ROHANI M S. The physical properties of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ glass system[J]. Opt Rev, 2006, 13(2): 101-103.
- [2] URMAN K, OTAIGBE J U. New phosphate glass/polymer hybrids—Current status and future prospects[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32(12): 1462-1498.
- [3] WANG Y, LIU X, ZHU C, et al. Production and characterisation of novel phosphate glass fiber yarns, textiles, and textile composites for

- biomedical applications[J]. *J Mech Behavior Biomed Mater*, 2019, 99(2): 47–55.
- [4] JUSTINO DE LIMA C L, VEER F A, ÇOPUROĞLU O, et al. New phosphate glasses containing industrial waste and their applications for building engineering[J]. *Heron*, 2018, 63(1–2): 31–55.
 - [5] SALES B C, BOATNER L A. Lead-iron phosphate glass: A stable storage medium for high-level nuclear waste[J]. *Science*, 1984, 226(4670): 45–48.
 - [6] BROW R K, KOVACIC L, LOEHMAN R E. Novel glass sealing technologies[J]. *Ceram Trans*, 1995, 70: 177–187.
 - [7] JIANG X, LI Z, ZHUANG H, et al. Stable phosphate-based glass for low-temperature sealing applications: Effect of Si_3N_4 dopant[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20227–20231.
 - [8] KNOWLES J C. Phosphate based glasses for biomedical applications[J]. *J Mater Chem*, 2003, 13(10): 2395.
 - [9] AHMED I, LEWIS M, OLSEN I, et al. Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P_2O_5 - CaO - Na_2O glass system[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(3): 491–499.
 - [10] HOSSAIN K M Z, HASAN M S, FEFEL R, et al. Development of phosphate-based glass fibers for biomedical applications[G]//*Hot Topics in Biomaterials*. Unitech House, 2 Albert Place, London N3 1QB, UK: Future Science Ltd, 2014: 104–115.
 - [11] WEBER M J. Science and technology of laser glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1990, 123(1-3): 208–222.
 - [12] CAMPBELL J H. Years of laser glass development leading to A 1.8 MJ, 500 TW, laser for fusion ignition[C]//*Proceedings of the 18th International Congress on Glass*. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1998: 1822–1836.
 - [13] CAMPBELL J H, SURATWALA T I. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 263: 318–341.
 - [14] 蒋亚丝. 光学玻璃进展(10)——近10年光学玻璃发展[J]. *玻璃与陶瓷*, 2019, 47(3): 46–54.
JIANG Yasi. Glass Enamel(in Chinese), 2019, 47(3): 46–54.
 - [15] HAYASHI A, KOMIYA R, TATSUMISAGO M, et al. Characterization of Li_2S - SiS_2 - Li_3MO_3 ($\text{M}=\text{B}$, Al , Ga and In) oxysulfide glasses and their application to solid state lithium secondary batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152–153: 285–290.
 - [16] CAURANT D, LOISEAU P, MAJERUS O, et al. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes[M]. Nova Science Publishers, 2008.
 - [17] 李秀英, 肖卓豪, 陶歆月, 等. 高水平放射性废物固化用磷酸盐玻璃的研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(5): 05032–05039.
LI Xiuying, XIAO Zhuohao, TAO Xinyue, et al. *Mater Rep*(in Chinese), 2021, 35(5): 2–9.
 - [18] 梁晓峰, 任慧. 铁磷酸盐玻璃固化材料研究进展[J]. *玻璃*, 2014, 41(2): 8–11.
LIANG Xiaofeng, REN Hui. *Glass*(in Chinese), 2014, 41(2): 8–11.
 - [19] SALES B C, BOATNER L A. Lead phosphate glass as a stable medium for the immobilization and disposal of high-level nuclear waste[J]. *Mater Lett*, 1984, 2(4): 301–304.
 - [20] LEMESLE T, MÉAR F O, CAMPAYO L, et al. Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 264: 117–126.
 - [21] 孙家森. 磷酸盐玻璃热化学稳定性的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
 - SUN Jiasen. Research on the thermochemical stability of phosphate glass(in Chinese, dissercation). Guangzhou: South China University of Technology, 2005.
 - [22] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 中国轻工业出版社, 2006.
 - [23] 刘华丽. 碱铁磷酸盐系统玻璃的析晶研究[D]. 山东: 济南大学, 2013.
LIU Huali. Crystalization behavior of alkali iron phosphate glasses(in Chinese, dissertation). Shandong: university of Jinan, 2013.
 - [24] ALDER B J, WAINWRIGHT T E. *Molecular Dynamics by Electronic Computers*[C]//*Transport Processes in Statistical Mechanics*. New York, 1958: 97–131.
 - [25] TISCHENDORF B C, ALAM T M, CYGAN R T, et al. The structure and properties of binary zinc phosphate glasses studied by molecular dynamics simulations[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 316(2–3): 261–272.
 - [26] LIANG J J, CYGAN R T, ALAM T M. Molecular dynamics simulation of the structure and properties of lithium phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 263/264: 167–179.
 - [27] DU J, KOKOU L, RYSEL J L, et al. Structure of cerium phosphate glasses: Molecular dynamics simulation[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(8): 2393–2401.
 - [28] DU J, CORMACK A N. The structure of erbium doped sodium silicate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(27–29): 2263–2276.
 - [29] MARTIN S W. Review of the structures of phosphate glasses[J]. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1991, 28(1): 163–205.
 - [30] BROW R K. Review: the structure of simple phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, s 263-264(1): 1–28.
 - [31] 崔江涛. 金属离子掺杂磷酸盐玻璃的光谱及能量传递性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2018.
CUI Jiangtao. Spectroscopy and energy transfer in metal ion doped phosphate glasses(in Chinese, dissertation). Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2018.
 - [32] CHATTERJEE A, GHOSH A. Correlation between ion transport and network structure of Li_2O - P_2O_5 glasses[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 314: 1–8.
 - [33] AL-ZAIBANI M, SHAHBOUB A, RAMADAN R M, et al. Structure and physical properties of Li_2O - Fe_2O_3 - P_2O_5 glasses[J]. *Phys Scripta*, 2021, 96(12): 125701.
 - [34] DU Y, YUAN Y, LI L, et al. Insights into structure and properties of P_2O_5 -based binary systems through molecular dynamics simulations[J]. *J Molecular Liquids*, 2021, 339: 116818.
 - [35] TAKADA K, TAMURA T, MAEDA H, et al. Diffusion of protons and sodium ions in silicophosphate glasses: Insight based on first-principles molecular dynamic simulations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(27): 14580–14586.
 - [36] HOPPE U, BROW R K, HANNON A C, et al. Structure of tin phosphate glasses by neutron and X-ray diffraction[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019(2): 100017.
 - [37] JIMÉNEZ J A, FACHINI E R, ZHAO C. XPS and ^{31}P NMR inquiry of Eu^{3+} -induced structural modification in SnO -containing phosphate glass[J]. *J Molecular Struct*, 2018, 1164: 470–474.
 - [38] MUÑOZ F, ROCHERULLÉ J, AHMED I, et al. Phosphate Glasses[G]//*Springer Handbooks*. Springer, 2019: 553–594.
 - [39] 梁晓峰, 赖元明, 尹光福, 等. CeO_2 对磷酸钙玻璃固化固体结构的影响[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(1): 35–39.
LIANG Xiaofeng, LAI Yuanming, YIN Guangfu, et al. *Chin J Inorg Chem*(in Chinese), 2011, 27(1): 35–39.
 - [40] 邱关明, 黄良钊. 玻璃形成学[M]. 玻璃形成学, 1987.

- [41] SHI Q, KANG J, QU Y, et al. Effect of rare-earth oxides on structure and chemical resistance of calcium aluminophosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 491: 71–78.
- [42] TUHEEN M I, DU J. Structural features and rare earth ion clustering behavior in lanthanum phosphate and aluminophosphate glasses from molecular dynamics simulations[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 578: 121330.
- [43] MARTIN R A, SALMON P S, FISCHER H E, et al. Structure of rare-earth phosphate glasses by neutron diffraction[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 345–346: 208–212.
- [44] SHI F, HU L, CUI Y, et al. Revealing the structures in short-and middle-order of lanthanum-doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaPO}_3$ glasses by solid state NMR spectroscopy[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125: 2097–2110.
- [45] ZHANG L, ECKERT H. Short- and medium-range order in sodium aluminophosphate glasses: New insights from high-resolution dipolar solid-state NMR spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(18): 8946–8958.
- [46] HELSCH G, HOYER L P, UNTHERR G, et al. Sol-gel synthesis of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses and their characterization by NMR, SNMS, and AFM[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2005, 33(3): 341–345.
- [47] VAN WÜLLEN L, ECKERT H, SCHWERING G. Structure-property correlations in lithium phosphate glasses: New insights from $^{31}\text{P} \leftrightarrow ^7\text{Li}$ double-resonance NMR[J]. *Chem Mater*, 2000, 12(7): 1840–1846.
- [48] ALAM T M, LIANG J J, CYGAN R T. Molecular dynamics simulations of the lithium coordination environment in phosphate glasses[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2(19): 4427–4432.
- [49] GALLEANI G, SANTAGNELI S H, LEDEMI Y, et al. Ultraviolet upconversion luminescence in a highly transparent triply-Doped $\text{Gd}^{3+}\text{-Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ fluoride-phosphate glasses[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(4): 2275–2284.
- [50] ZHAO T, ZHANG X, REN J. Structural study of rare earth doped fluoride phosphate glasses by solid-state nuclear magnetic resonance[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 544: 120280.
- [51] WEN S, WANG Y, LAN B, et al. Pressureless crystallization of glass for transparent nanoceramics[J]. *Adv Sci*, 2019, 6(17): 1901096.
- [52] RAY C S, DAY D E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(2): 439–442.
- [53] YINNON H, UHLMANN D R. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1983, 54(3): 253–275.
- [54] ROCHERULLÉ J, CAI M, BÉNARD-ROCHERULLÉ P, et al. Specific trends in phosphate glass crystallization[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 551(1): 120431.
- [55] HIROSE K, HONMA T, DOI Y, et al. Mössbauer analysis of Fe ion state in lithium iron phosphate glasses and their glass-ceramics with olivine-type LiFePO_4 crystals[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(5/6): 273–277.
- [56] GORZKOWSKA I, JOZWIAK P, GARBARCZYK J E, et al. Studies on glass transition of lithium-iron phosphate glasses[J]. *J Thermal Anal Calorim*, 2008, 93(3): 759–762.
- [57] LI X, XIAO Z, HE Y, et al. Crystallization behavior, structure and properties of glasses in $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 523: 119588.
- [58] LI X, YANG H, SONG X, et al. Glass forming region, structure and properties of zinc iron phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 379: 208–213.
- [59] XIANFENG M, QITU Z, CHUNHUA L, et al. Preparation and thermal stability of phosphate system protection glasses doped with rare earths[J]. *J Rare Earths*, 2006, 24(1): 211–214.
- [60] LI H, YI J, QIN Z, et al. Structures, thermal expansion, chemical stability and crystallization behavior of phosphate-based glasses by influence of rare earth[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 522(15): 119602.
- [61] FREIMAN S W, HENCH L L. Advances in nucleation and crystallization in glasses: symposium, April 26-28, 1971[M]. American Ceramic Society, 1971.
- [62] MCMILLAN P W. Glass-ceramics[M]. London: Academic Press, 1979.
- [63] ITON K, NAKAYAMA S. Immobilization of cesium by crystalline zirconium phosphate[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(8): 1701–1704.
- [64] 刘世权, 杨中喜, 付兴华, 等. 钙磷酸盐玻璃析晶与分相的研究[J]. *山东建材学院学报*, 2000, 14(1): 7–8.
- LIU Shiquan, YANG Zhongxi, FU Xinghua, et al. Shandong Instit Build Mater(in Chinese), 2000, 14(1): 7–8.
- [65] JAMES P F, IQBAL Y, JAIS U S, et al. Crystallisation of silicate and phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 219(1): 17–29.
- [66] NOMMEOTS-NOMM A, HOUAOU A, PRADEEPAN PACKIYANATHAR A, et al. Phosphate/oxyfluorophosphate glass crystallization and its impact on dissolution and cytotoxicity[J]. *Mater Sci Eng: C*, 2020, 117: 111269.
- [67] POLUEKTOV P P, SCHMIDT O V, KASCHEEV V A, et al. Modelling aqueous corrosion of nuclear waste phosphate glass[J]. *J Nucl Mater*, 2017, 484: 357–366.
- [68] BUNKER B C, ARNOLD G W, WILDER J A. Phosphate glass dissolution in aqueous solutions[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1984, 64(3): 291–316.
- [69] REIS F E U, SANTOS K P, TORRICO B C, et al. Filtered smith predictor applied to a boost converter for minimizing the effect of non-minimal phase and rejection of disturbances[C]//Brazilian Power Electronics Conference. 2017: 1–6.
- [70] SUN Y, XIA X, QIAO Y, et al. Immobilization of simulated radioactive fluoride waste in phosphate glass[J]. *Sci Chin Mater*, 2016, 59(4): 279–286.
- [71] AL-HASNI B, MOUNTJOY G. Structural investigation of iron phosphate glasses using molecular dynamics simulation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357(15): 2775–2779.
- [72] RAY C, FANG X, KARABULUT M, et al. Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 249(1): 1–16.
- [73] KUMAR B, LIN S. Redox state of iron and its related effects in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(1): 226–228.
- [74] GAO L-W, XIA X-B, XU X-Q, et al. Immobilization of radioactive fluoride waste in aluminophosphate glass: a molecular dynamics simulation[J]. *Nucl Sci Tech*, 2018, 29(7): 92.
- [75] 高峻威. 磷酸盐玻璃固化放射性含氟废物的分子动力学模拟研究[D]. 中国科学院大学, 2018.
- GAO Junwei. Immobilization of the fluoride-containing radioactive waste in the phosphate glasses: a molecular dynamics simulation study (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [76] STOCH P, GOJ P, WAJDA A, et al. Alternative insight into aluminium-phosphate glass network from ab initio molecular dynamics simulations[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(2): 1891–1902.

- [77] RAJARAM M, DAY D E. Preparation and properties of oxynitride glasses made from $27\text{R}_2\text{O} \cdot 20\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 102(1–3): 173–180.
- [78] LE SAUZE A, MONTAGNE L, PALAVIT G, et al. X-ray photoelectron spectroscopy and nuclear magnetic resonance structural study of phosphorus oxynitride glasses, ‘LiNaPON’[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 263–264(1): 139–145.
- [79] MUÑOZ F, PASCUAL L, DURÁN A, et al. Alkali and alkali–lead oxynitride phosphate glasses: a comparative structural study by NMR and XPS[J]. *Comptes Rendus Chim*, 2002, 5(11): 731–738.
- [80] REIDMEYER M R, DAY D E. Phosphorus oxynitride glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1995, 181(3): 201–214.
- [81] MARPLE M A T, WYNN T A, CHENG D, et al. Local structure of glassy lithium phosphorus oxynitride thin films: A combined experimental and Ab initio approach[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59(49): 22185–22193.
- [82] ZHAO J, NIENHUIS E T, MCCLOY J S, et al. Structures of fluoride containing aluminosilicate low activity nuclear waste glasses: A molecular dynamics simulations study[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 550: 120379.
- [83] GOJ P, STOCH P. Influence of CaO on structural features of polyphosphate $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ glasses by molecular dynamics simulations[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 537: 120014.
- [84] CHRISTIE J K, AINSWORTH R I, HERNANDEZ S E R, et al. Structures and properties of phosphate-based bioactive glasses from computer simulation: a review[J]. *J Mater Chem B*, 2017, 5(27): 5297–5306.
- [85] CHRISTIE J K, AINSWORTH R I, DI TOMMASO D, et al. Nanoscale chains control the solubility of phosphate glasses for biomedical applications[J]. *J Phys Chem B*, 2013, 117(36): 10652–10657.
- [86] DA N, KROLIKOWSKI S, NIELSEN K H, et al. Viscosity and softening behavior of alkali zinc sulfophosphate glasses[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(8): 2171–2174.
- [87] SIROTKIN S, MESZAROS R, WONDRAKZEK L. Chemical stability of $\text{ZnO-Na}_2\text{O-SO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses[J]. *Int J Appl Glass Sci*, 2012, 3(1): 44–52.
- [88] DA N, GRASSMÉ O, NIELSEN K H, et al. Formation and structure of ionic (Na, Zn) sulfophosphate glasses[J]. *J Non-cryst Solids*, 2011, 357(10): 2202–2206.
- [89] SENGUPTA P. A review on immobilization of phosphate containing high level nuclear wastes within glass matrix – Present status and future challenges[J]. *J Hazard Mater*, 2012, 235–236: 17–28.
- [90] KAUSHIK C P, MISHRA R K, SENGUPTA P, et al. Barium borosilicate glass – a potential matrix for immobilization of sulfate bearing high-level radioactive liquid waste[J]. *J Nucl Mater*, 2006, 358(2–3): 129–138.
- [91] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, et al. A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals[J]. *Npj Mater Degrad*, 2018, 2(1): 15.
- [92] MA L, BROW R K, SCHLESINGER M E. Dissolution behavior of $\text{Na}_2\text{O-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 463(1): 90–101.
- [93] DAY D E, WU Z, RAY C S, et al. Chemically durable iron phosphate glass wasteforms[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 241(1): 1–12.
- [94] MESKO M G, DAY D E, BUNKER B C. Immobilization of CsCl and SrF_2 in iron phosphate glass[J]. *Waste Manag*, 2000, 20(4): 271–278.
- [95] BACHVAROVA-NEDELICHEVA A, IORDANOVA R, GANEV S, et al. Glass formation and structural studies of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 503–504: 224–231.
- [96] OUESLATI-OMRANI R, HICHEM A, CHTOUROU R, et al. Structural, thermal and optical properties of phosphate glasses doped with SiO_2 [J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 481: 10–16.
- [97] CHABAUTY A-L, MÉAR F O, MONTAGNE L, et al. Chemical durability evaluation of silver phosphate-based glasses designed for the conditioning of radioactive iodine[J]. *J Nucl Mater*, 2021, 550(8): 152919.
- [98] LIU S, MING H, CUI J, et al. Color-tunable upconversion luminescence and multiple temperature sensing and optical heating properties of $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphors[J]. *J Phys Chem C*, 2018, 122(28): 16289–16303.
- [99] MING H, LIU S, LIU L, et al. Highly Regular, Uniform $\text{K}_3\text{ScF}_6\text{:Mn}^{4+}$ phosphors: Facile synthesis, microstructures, photoluminescence properties, and application in light-emitting diode devices[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(23): 19783–19795.
- [100] QIAO J, NING L, MOLOKEEV M S, et al. Site-selective occupancy of Eu^{2+} toward blue-light-excited red emission in a $\text{Rb}_3\text{YSi}_2\text{O}_7$: Eu phosphor[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(33): 11645–11650.
- [101] MACKEVIC I, GRIGORJEVAITE J, JANULEVICIUS M, et al. Synthesis and optical properties of highly efficient red-emitting $\text{K}_2\text{LaNb}_5\text{O}_{15}\text{:Eu}^{3+}$ phosphors[J]. *Opt Mater*, 2019, 89: 25–33.
- [102] EHRT D. REVIEW: Phosphate and fluoride phosphate optical glasses — properties, structure and applications[J]. *Phys Chem Glasses: Eur J Glass Sci Technol Part B*, 2015, 56(6): 217–234.
- [103] 张军杰, 何冬兵, 段忠超, 等. 氟磷酸盐玻璃的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, 42(7): 12–16.
- ZHANG Junjie, HE Dongbing, DUAN Zhongchao, et al. Lsaer Optoelectron Prog(in Chinese), 2005, 42(7): 12–16.
- [104] SATTAYAPORN S, AKA G, LOISEAU P, et al. Optical spectroscopic properties, 0.946 and 1.074 μm laser performances of Nd^{3+} -doped Y_2O_3 transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 711: 446–454.
- [105] KANG S, WANG X, XU W, et al. Effect of B_2O_3 content on structure and spectroscopic properties of neodymium-doped calcium aluminate glasses[J]. *Opt Mater*, 2017, 66: 287–292.
- [106] ZHANG L Y, LI H, HU L L. Statistical structure analysis of GeO_2 modified Yb^{3+} : Phosphate glasses based on Raman and FTIR study[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 698: 103–113.
- [107] HE D, YU C, CHENG J, et al. Effect of Tb^{3+} concentration and sensitization of Ce^{3+} on luminescence properties of terbium doped phosphate scintillating glass[J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(5): 1906–1909.
- [108] WU Z, WU H, TANG L, et al. Fluorescence and energy transfer between Eu^{3+} and Sm^{3+} in single doped and co-doped borate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2017, 463: 169–174.
- [109] YUKIO N, MASATSUGU I, DAISUKE S, et al. White light emitting diodes with super-high luminous efficacy[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43(35): 354002.
- [110] FAN S, YU C, HE D, et al. Tunable white light emission from γ -irradiated Ag/Eu co-doped phosphate glass phosphor[J]. *Opt Mater Express*, 2012, 2(6): 765.
- [111] CALDIÑO U, LIRA A, MEZA-ROCHA A N, et al. Development of

- sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy^{3+} , Eu^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications[J]. *J Lumin*, 2014, 194: 231–239.
- [112] MAITY A, JAIVA S. Excitation dependent tunable emission colour of Eu^{3+} - Tb^{3+} co-doped titanium zinc sodium phosphate glass[J]. *Physica B: Phys Condensed Matter*, 2021, 619: 413186.
- [113] CALDIÑO U, LIRA A, MEZA-ROCHA A N, et al. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy^{3+} , Eu^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications[J]. *J Lumin*, 2018, 194: 231–239.
- [114] MIROSLAV D D. Sensing temperature *via* downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review[J]. *Methods Appl Fluor*, 2016, 4: 042001.
- [115] CHEN Y, LIU X, CHEN G, et al. Up-conversion luminescence and temperature sensing characteristics of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped phosphate glasses[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017, 28: 15657–15662.
- [116] CHEN Y, CHEN G, LIU X, et al. Down-conversion luminescence and optical thermometric performance of $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ doped phosphate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 484: 111–117.
- [117] CHEN Y, CHEN G, LIU X, et al. Upconversion luminescence, optical thermometric properties and energy transfer in $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped phosphate glass[J]. *Opt Mater*, 2018, 81: 78–83.
- [118] FARIA W J, GONÇALVES T S, CAMARGO A S S. Near infrared optical thermometry in fluorophosphate glasses doped with $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2021, 883: 160849.
- [119] TORQUATO A, OLIVEIRA R A, SALES T O, et al. Influence of PbF_2 content on optical thermometry of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tungsten sodium phosphate glasses[J]. *Opt Mater*, 2021, 112: 110723.
- [120] MORSHIDY H Y, SADEQ M S. Influence of cobalt ions on the structure, phonon emission, phonon absorption and ligand field of some sodium borate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2019, 525: 119666.
- [121] EL-DALY A A, ABDO M A, BAKR H A, et al. Impact of cobalt ions on the phonon energy and ligand field parameters of some borate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 555: 120535.
- [122] SADEQ M S, MORSHIDY H Y. Effect of samarium oxide on structural, optical and electrical properties of some alumino-borate glasses with constant copper chloride[J]. *J Rare Earths*, 2020, 38(7): 770–775.
- [123] ABDELGHANY A M, EL-DAMRAWI G, ORABY A H, et al. Optical and FTIR structural studies on CoO-doped strontium phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 499: 153–158.
- [124] IBRAHIM A, SADEQ M S. Influence of cobalt oxide on the structure, optical transitions and ligand field parameters of lithium phosphate glasses[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(20): 28536–28542.
- [125] PUGLIESE D, GOBBER F S, FORNO I, et al. Design and manufacturing of a Nd-doped phosphate glass-based jewel[J]. *Materials*, 2020, 13(10): 2321.
- [126] SENESCHAL K, SMEKTALA F, BUREAU B, et al. Properties and structure of high erbium doped phosphate glass for short optical fibers amplifiers[J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(9): 1433–1442.
- [127] ZERVAS M N, CODEMARD A C. High power fiber lasers: A review[J]. *IEEE J Select Topics Quantum Electron*, 2014, 20(5): 219–241.
- [128] PASK H M, CARMAN R J, HANNA D C, et al. Ytterbium-doped silica fiber lasers: versatile sources for the 1–1.2 μm region[J]. *IEEE J Select Topics Quantum Electron*, 1995, 1(1): 2–13.
- [129] BOETTI N, PUGLIESE D, CECI-GINISTRELLI E, et al. Highly doped phosphate glass fibers for compact lasers and amplifiers: A review[J]. *Appl Sci*, 2017, 7(12): 1295.
- [130] TIAN S, LUN Y, SUN Y, et al. Silicate-clad Dy^{3+} doped multi-component phosphate glass core glass fiber for yellow laser applications[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2022, 577(1): 121313.
- [131] LEE YIN-WEN, BYER R. Measurement of high photodarkening resistance in heavily Yb^{3+} -doped phosphate fibres[J]. *ElectronLett*, 2008, 41(2): 40–41.
- [132] JIANG S. Erbium-doped phosphate fiber amplifiers[J]. *Proc SPIE - The Int Soc Opt Eng*, 2003, 5246: 201–207.
- [133] ZHU X, SHI W, ZONG J, et al. 976 nm single-frequency distributed Bragg reflector fiber laser[J]. *Opt Lett*, 2012, 37(20): 4167.
- [134] SHI W, PETERSEN E B, LEIGH M, et al. High SBS-threshold single-mode single-frequency monolithic pulsed fiber laser in the C-band[J]. *Op Express*, 2009, 17(10): 8237.
- [135] ZAKI R M, STRUTYNSKI C, KASER S, et al. Direct 3D-printing of phosphate glass by fused deposition modeling[J]. *Mater Design*, 2020, 194: 108957.
- [136] DU Y, YAN S, LI Z, et al. Spectral properties of inorganic CsPbBr_3 quantum dots embedded in phosphate fibers[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 882: 160714.
- [137] YOUNESS R A, TAHA M A, IBRAHIM M, et al. FTIR spectral characterization, mechanical properties and antimicrobial properties of La-doped phosphate-based bioactive glasses[J]. *Silicon*, 2018, 10(3): 1151–1159.
- [138] SYCH O, GÜNDÜZ O, PINCHUK N, et al. Tissue engineering scaffolds from La_2O_3 -hydroxyapatite/boron glass composites[J]. *J Austr Ceram Soc*, 2016, 52(2): 103–110.
- [139] WERS E, BUNETEL L, OYADESSE H, et al. Effect of copper and zinc on the bioactivity and cells viability of bioactive glasses[J]. *Bioceram Develop Appl*, 2013, 3(s1): 1–3.
- [140] AVENT A G, CARPENTER C N, DAVID SMITH J, et al. The dissolution of silver–sodium–calcium–phosphate glasses for the control of urinary tract infections[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 328(1–3): 31–39.
- [141] YANG F, YANG W. Brittle versus ductile transition of nanocrystalline metals[J]. *In J Solids Struct*, 2008, 45(13): 3897–3907.
- [142] KAWASHITA M, TSUNEYAMA S, MIYAJI F, et al. Antibacterial silver-containing silica glass prepared by sol-gel method[J]. *Biomaterials*, 2000, 21(4): 393–398.
- [143] SAUDI H A, ABD-ALLAH W M, SHAABAN K S. Investigation of gamma and neutron shielding parameters for borosilicate glasses doped europium oxide for the immobilization of radioactive waste[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2020, 31(9): 6963–6976.
- [144] ZAID F, EL-DAMRAWI G, MEIKHAIL M S, et al. Improving structure and properties of lead phosphate glass through precipitation of few crystals from CeO_2 [J]. *Egypt J Chem*, 2021, 64(7): 3927–3933.
- [145] EDDINE O J, WAKRIM H, EL BOUCHTI M, et al. Effect of the chemical composition on the structural and mechanical properties of phosphate glass fibers based on natural phosphate[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 817: 152808.
- [146] TAN C, AHMED I, PARSONS A J, et al. Effects of Fe_2O_3 addition and annealing on the mechanical and dissolution properties of MgO- and CaO-containing phosphate glass fibres for bio-applications[J]. *Biomed Glass*, 2018, 4(1): 57–71.

- [147] CHEN Y, WANG S, CHEN Z, et al. Synthesis of Co_3O_4 nanoparticles with controllable size and their catalytic property[J]. *Solid State Sci*, 2018, 82: 78–83.
- [148] PAVIĆ L, ŠANTIĆ A, NIKOLIĆ J, et al. Nature of mixed electrical transport in Ag_2O – ZnO – P_2O_5 glasses containing WO_3 and MoO_3 [J]. *Electrochim Acta*, 2018, 276: 434–445.
- [149] MAAROUFI A, OABI O, LUCAS B, et al. New composites of ZnO – P_2O_5 /Ni having PTC transition and high seebeck coefficient[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(23): 3312–3317.
- [150] OABI O, MAAROUFI A, LUCAS B, et al. Positive temperature coefficient and high seebeck coefficient in ZnO – P_2O_5 /Co composites[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 385: 89–94.
- [151] MOTT N F. Conduction in glasses containing transition metal ions[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1968, 1(1): 1–17.
- [152] MUGONI C, MONTORSI M, SILIGARDI C, et al. Electrical conductivity of copper lithium phosphate glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 383: 137–140.
- [153] SMITH W, FORESTER T R, GREAVES G N, et al. Molecular dynamics simulation of alkali-metal diffusion in alkali-metal disilicate glasses[J]. *J Mater Chem*, 1997, 7(2): 331–336.
- [154] KARTHIKEYAN A, VINATIER P, LEVASSEUR A, et al. The molecular dynamics study of lithium ion conduction in phosphate glasses and the role of non-bridging oxygen[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(30): 6185–6192.
- [155] ZAGHIB K, STRIEBEL K, GUERFI A, et al. LiFePO_4 /polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 50(2/3): 263–270.
- [156] HUANG H, YIN S C, NAZAR L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4(10): 4–7.
- [157] DELACOURT C, RODRÍGUEZ-CARVAJAL J, SCHMITT B, et al. Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system ($0 \leq x \leq 1$) between 25 and 370 °C[J]. *Solid State Sci*, 2005, 7(12): 1506–1516.
- [158] CACCIOTTI I, VALENTINI M, RAO M, et al. Design and development of advanced BaTiO_3 /MWCNTs/PVDF multi-layered systems for microwave applications[J]. *Compos Struct*, 2019, 224: 111075.
- [159] ZHANG X, WU K, LIU Y, et al. Preparation of highly thermally conductive but electrically insulating composites by constructing a segregated double network in polymer composites[J]. *Compos Sci Technol*, 2019, 175: 135–142.
- [160] CHEN Z, DAHN J R. Reducing Carbon in LiFePO_4 /C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(9): A1184.
- [161] CHUNG S-Y, BLOKING J T, CHIANG Y-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nat Mater*, 2002, 1(2): 123–128.
- [162] YIM Y J, PARK S J. Effect of silver-plated expanded graphite addition on thermal and electrical conductivities of epoxy composites in the presence of graphite and copper[J]. *Compos Part A: Appl Sci Manuf*, 2019, 123: 253–259.
- [163] CACCIOTTI I, VALENTINI M, NANNI F. Ternary systems based on PVDF, BaTiO_3 and MWCNTs: Fabrication, characterization, electromagnetic simulation[C]//Aip Conference. AIP Publishing LLC, 2015.
- [164] RADOUANE N, MAAROUFI A, OUKI B, et al. Thermal, electrical and structural characterization of zinc phosphate glass matrix loaded with different volume fractions of the graphite particles[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 536: 119989.
- [165] RADOUANE N, DEPRIESTER M, SAHRAOUI A H, et al. Thermoelectric improvement of the figure of merit of zinc phosphate glass composites by a likely tunnel percolation mechanism[J]. *J Appl Phys*, 2021, 129(15): 155110.
- [166] MAMUNYA Y P, DAVYDENKO V V, PISSIS P, et al. Electrical and thermal conductivity of polymers filled[J]. *Eur Polym J*, 2002, 38: 1887–1897.
- [167] RAY H L, DE JONGHE L, WANG R. Rare earth phosphate glass and glass-ceramic proton conductors[J]. *ECS Trans*, 2019, 16(51): 389–393.
- [168] BISWAS D, NINGTHEMCHA R, SINGH L S, et al. Effect of AgI doping on electrical conductivity and dielectric relaxation in silver phosphate glass nanocomposite systems[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2021, 602: 412486.
- [169] RENKA S, KLASER T, BURAZER S, et al. High electronically conductive tungsten phosphate glass-ceramics[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(12): 2515.
- [170] MAAROUFI A, OABI O, PINTO G, et al. Electrical conductivity of new zinc phosphate glass/metal composites[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358(20): 2764–2770.
- [171] JIMÉNEZ J A, LYSENKO S, ZHANG G, et al. Optical characterization of ag nanoparticles embedded in aluminophosphate glass[J]. *J Electron Mater*, 2007, 36(7): 812–820.
- [172] RAO G V, SHASHIKALA H D. Optical, dielectric and mechanical properties of silver nanoparticle embedded calcium phosphate glass[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 402: 204–209.
- [173] CHOUDHURY A. Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity[J]. *Sensors Actuators B: Chem*, 2009, 138(1): 318–325.
- [174] BAHNIWAL S, SHARMA A, AGGARWAL S, et al. Dielectric spectroscopy of silver nanoparticle embedded soda glass[J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(6): 064318.
- [175] MOGUŠ-MILANKOVIĆ A, SKLEPIĆ K, SKOKO Ž, et al. Influence of nanocrystallization on the electronic conductivity of zinc iron phosphate glass[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(1): 303–311.
- [176] HAMMI M, ZIAT Y, CHARAF L. Positive temperature coefficient in lead phosphate glass-based composites with charges-hopping[J]. *Mater Chem Phys*, 2022, 276: 125370.
- [177] BROGLIA G, MUGONI C, DU J, et al. Lithium vanado-phosphate glasses: Structure and dynamics properties studied by molecular dynamics simulations[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2014, 403: 53–61.
- [178] KIM N-J, IM S-H, KIM D-H, et al. Structure and properties of borophosphate glasses[J]. *Electron Mater Lett*, 2010, 6(3): 103–106.
- [179] 姬瑶, 王伟超, 肖永宝, 等. 新型氟磷酸盐激光玻璃结构及性质研究[J]. *中国科学:技术科学*, 2021, 51(12): 1541–1554.
- JI Yao, WANG Weichao, XIAO Yongbao, et al. *Scient Sin Technol(in Chinese)*, 2021, 51(12): 1541–1554.
- [180] WEBER M J. Glass for neodymium fusion lasers[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1980, 42(1–3): 189–196.
- [181] FUJIMOTO Y, SATO T, OKADA H, et al. Development of Nd-doped optical gain material based on silica glass with a high thermal shock parameter for high- average-power laser[C]. *Opt InfoBase Conference Papers*, 2005: 933–935.
- [182] LOFAJ F, SATET R, HOFFMANN M J, et al. Thermal expansion and glass transition temperature of the rare-earth doped oxynitride

- glasses[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(12): 3377–3385.
- [183] LI W, HE D, LI S, et al. Optical and thermal properties of a new Nd-doped phosphate laser glass[C]//SHAO J, JITSUNO T, RUDOLPH W. Pacific Rim Laser Damage 2013: Optical Materials for High Power Lasers. 2013, 8786: 878629.
- [184] LI Y, YANG J, XU S, et al. Physical and thermal properties of P_2O_5 - Al_2O_3 -BaO- La_2O_3 glasses[J]. J Mater Sci Technol, 2005, 21(3): 391–394.
- [185] HAYDEN J S, HAYDEN Y T, CAMPBELL J H. Effect of composition on the thermal, mechanical, and optical properties of phosphate laser glasses[C]//IRELAND C L M. High-Power Solid State Lasers and Applications. 1990, 1277: 121.
- [186] LI W, HE D, LI S, et al. Investigation on thermal properties of a new Nd-doped phosphate glass[J]. Ceram Int, 2014, 40(8): 13389–13393.
- [187] SHELBY J E, KOHL J T. Rare-Earth Aluminosilicate glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(1): 39–42.
- [188] JOSEPH K, ASUVATHRAMAN R, VENKATA KRISHNAN R, et al. Investigation of thermal expansion and specific heat of cesium loaded iron phosphate glasses[J]. J Nucl Mater, 2012, 429(1–3): 1–6.
- [189] WANG J, BROCKLESBY W S, LINCOLN J R, et al. Local structures of rare-earth ions in glasses: the ‘crystal-chemistry’ approach[J]. J Non-Cryst Solids, 1993, 163(3): 261–267.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



严静萍，在读硕士研究生，目前就读于中国科学院上海光学精密机械研究所，材料学专业。导师是邓路研究员和胡丽丽研究员，主要研究方向为基于分子动力学模拟的磷酸盐玻璃的化学稳定性研究。



邓路，博士，中国科学院上海光学精密机械研究所研究员。师从于美国北德克萨斯大学材料计算领域专家杜金成教授，主要研究领域是核废料固化玻璃、新型光功能玻璃及其他特种玻璃材料结构性能的计算模拟和实验表征等基础研究工作。