

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ И МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В СТЕКЛАХ СИСТЕМ $xLi_2O(0,5-x)K_2O \cdot yMeO(0,5-y)P_2O_5$, ГДЕ $0 \leq x \leq 0,5$ И $0,1$

Соколов И. А.¹, Крийт М. Е.², Пронкин А. А.², Нараев В. Н.²

¹ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29, E-mail: office@spbstu.ru

²ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. д.26, E-mail: office@technolog.edu.ru

Стеклообразным композициям на основе пентаоксида фосфора уделяется недостаточно внимания, по-видимому, из-за их низкой химической устойчивости. Для увеличения химической устойчивости в состав оксидных фосфатных стекол вводят соединения поливалентных элементов, что сопровождается падением электрической проводимости и ростом энергии активации электропроводности. Введение в стекло состава $xLi_2O \cdot (0,5-x)K_2O \cdot 0,5P_2O_5$ оксида магния практически не сказывается на электрических свойствах стекол систем $xLi_2O \cdot (0,5-x)K_2O \cdot yMgO \cdot (0,5-y)P_2O_5$, где $y=0,05$ и $0,1$. Изучено влияние оксидов магния и бария на электрическую проводимость полищелочных стекол систем $xLi_2O \cdot (0,5-x)K_2O \cdot yMeO \cdot (0,5-y)P_2O_5$, где $0 \leq x \leq 0,5$, а $y = 0; 0,05$ и $0,1$, Me = Mg, Ba. Показано, что введение 5 и 10 мол.% MeO практически не сказывается на электрической проводимости.

Ключевые слова: твердые электролиты, электрическая проводимость, энергия активации, стеклообразные композиции, фосфатные стекла.

IMPACT ALKALINE EARTH OXIDES AND THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE MIGRATION MECHANISM OF CARRIERS IN GLASSES SYSTEMS $xLi_2O(0,5-x)K_2O \cdot yMeO(0,5-y)P_2O_5$, WHERE $0 \leq x \leq 0,5$ AND $0,1$

Sokolov I. A.¹, Kriyt M. E.², Pronkin A. A.², Naraev V. N.²

¹ FGBOU VPO «Saint Petersburg State Polytechnical», 195251, St.Petersburg, Polytechnicheskaya, 29, E-mail: postbox@stu.neva.ru

²FGBOU VPO «St Petersburg State Institute of Technology (Technical University)», 190013, Saint-Petersburg, Moskovsky prospect., h.26, E-mail: office@technolog.edu.ru

Vitreous compositions based on phosphorus pentoxide is insufficient attention, apparently because of their low chemical stability. To increase the chemical stability of the oxide phosphate glasses administered compounds of polyvalent elements, accompanied by a drop in the electrical conductivity and the increase of the activation energy of electrical conductivity. Introduction to glass composition $xLi_2O \cdot (0,5-x)K_2O \cdot 0,5P_2O_5$ magnesium oxide has almost no effect on the electrical properties of glass systems $xLi_2O \cdot (0,5-x)K_2O \cdot yMgO \cdot (0,5-y)P_2O_5$, where $y = 0,05$ and $0,1$ studied the effect of magnesium oxide and barium on the electrical conductivity of glasses polischelochnyh systems $xLi_2O \cdot (0,5-x)K_2O \cdot yMeO \cdot (0,5-y)P_2O_5$, where $0 \leq x \leq 0,5$, and $y = 0, 0,05$ and $0,1$, Me = Mg, Ba. Shown that the administration of 5 and 10 mol.% MeO almost no effect on the electrical conductivity.

Key words: solid electrolytes, electrical conductivity, activation energy, glass-like composition, phosphate glass.

Стеклообразные композиции, обладающие высокой электрической проводимостью, которая обусловлена миграцией щелочных ионов, обладают рядом важнейших физико-химических свойств. Композиции на их основе нашли широкое практическое применение, благодаря своим механическим и оптическим характеристикам, а также высокой химической устойчивости по отношению к различным агрессивным средам. В последнее время стекла, обладающие высокой ионной проводимостью, привлекли к себе заметное внимание в качестве материалов для изготовления стеклянных электродов и других электрохимических

датчиков. Первоначально были изучены стекла систем на основе оксидов кремния и бора. Стеклообразным композициям на основе пентаоксида фосфора уделяется недостаточно внимания, по-видимому, из-за их низкой химической устойчивости [6]. Для увеличения химической устойчивости в состав оксидных фосфатных стекол вводят соединения поливалентных элементов. Впервые влияние оксидов двухвалентных металлов на электрические свойства силикатных стекол, по-видимому, было изучено в [4].

Изучение относительно простых систем представляет значительный теоретический и практический интерес, так как позволяет получить информацию, необходимую для понимания особенностей стеклообразного состояния более сложных по составу многокомпонентных стекол. Так, например, в [1] изучены стекла состава $x\text{Me}_2\text{O} \cdot (0,45-x)\text{MeO} \cdot 0,05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,45\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}; \text{Na}_2\text{O}; \text{K}_2\text{O}$, а $\text{MeO} - \text{MgO}, \text{BaO}$ и показано, что полищелочной эффект (ПЩЭ) проявляется при суммарной концентрации щелочных ионов более 15 мол. %. Наблюдаемое изменение электропроводности по мере изменения состава стекол интерпретировано с точки зрения образования в структуре стекла разнообразных структурно-химических группировок, в которых прочность закрепления щелочных ионов различна. В [5] исследовано влияние замены одного вида щелочного иона другим на электропроводность, плотность и коэффициенты термического расширения у стекол составов $0,33(\text{Me}'\text{O} - \text{Me}''\text{O}) \cdot 0,08\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,58\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}'(\text{Me}'') = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$, однако роль Al_2O_3 в построении структуры изученных стекол не обсуждается. В [3] изучено проявление ПЩЭ на электрической проводимости стекол состава $x\text{Me}'_2\text{O} \cdot (0,5-x)\text{Me}''_2\text{O} \cdot 0,5\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{Me}'(\text{Me}'') = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Сопоставление полученных экспериментальных данных с литературными [6] показало, что глубина экстремумов на зависимостях $\lg \sigma = f(\beta)$, где $\beta = \frac{[\text{Me}']}{[\text{Me}'] + [\text{Me}'']}$, у стекол изученных систем и систем на основе других стеклообразующих оксидов с близкой концентрацией щелочных ионов, близка по величине.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавок оксидов щелочноземельных металлов (магния и бария) на характер проявления ПЩЭ в фосфатных стеклах на электрической проводимости, плотности, микротвердости, скорости распространения ультразвуковых волн и термическом расширении в системах $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (0,5-x)\text{K}_2\text{O} \cdot y0,5\text{MeO} \cdot (0,5-y)\text{P}_2\text{O}_5$, где $\text{MeO} = \text{MgO}$ или BaO , $0 \leq x \leq 0,1$, а $y = 0,05$ и $0,1$, и оценка механизма миграций носителей тока.

Методика эксперимента

Синтез изученных стекол проводились из реактивов марки «хч» и «осч», в качестве которых использовались углекислые соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также

H_3PO_4 . Варка стекол проводилась в стеклоглеродных тиглях марки СУ – 2000 в атмосфере аргона. Шихта выдерживалась при температуре ~ 450 °С в течение ~ 90 минут до установления постоянного веса. Синтез стекол проводился при 950 °С в течение 45 минут. После окончания варки расплав выливался на подогретую до ~ 100 °С стальную плиту. Полученные отливки отжигались в муфельной электропечи при температурах на $10 \div 15$ град. ниже T_g в течение 1 часа, а затем самопроизвольно охлаждались вместе с муфелем до комнатной температуры со скоростью $\sim 0,2 \div 0,3$ град/мин. Качество отжига контролировалось поляризационно-оптическим методом. Химический анализ синтезированных стекол проводился на атомно-адсорбционном спектрометре фирмы Perkin-Elmer и показал, что составы стекол (по синтезу и по анализу) совпадают в пределах $\pm (0,1 \div 0,3)$ %, поэтому далее составы приводятся по синтезу.

Образцы для измерения электрической проводимости представляли собой тонко отшлифованные плоскопараллельные пластинки толщиной $1,50 \pm 0,01$ мм, диаметром ~ 25 мм.

Электрическая проводимость измерялась на постоянном токе в режимах охлаждения и нагревания с использованием активных (амальгамных) электродов. В соответствии с рекомендациями ГОСТ 6433.2–71 на образцы наносился охранный электрод, который заземлялся. Источником постоянного напряжения служил потенциостат Gamry Reference 3000. Сила тока измерялась электродинамическим усилителем постоянного тока ЭД – 05 М, позволяющим измерять токи до 10^{-15} А.

В интервале температур от 80 до ~ 230 °С наблюдалась линейная зависимость $\lg \sigma = f(1/T)$. Энергия активации электропроводности (E_σ) рассчитывалась по уравнению:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right) \quad (1)$$

$$E_\sigma = E_{\text{дисс.}} + 2E_a \quad (2)$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель,

k – константа Больцмана,

T – температура по шкале Кельвина,

$E_{\text{дисс.}}$ – энергия диссоциации полярных фрагментов структуры,

E_a – энергия активации единичного смещения диссоциированного иона.

Погрешность измерения электропроводности составляла ~ 7 %.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Замена P_2O_5 на 5 и 10 мол. % MgO усложняет структуру стекла, и, например, структурный химический состав стекла $0,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,1\text{MgO} \cdot 0,4\text{P}_2\text{O}_5$ можно представить в виде сочетания различных с.х.е типа $0,25\text{Li}^+[\text{O}^-\text{PO}_3/2] \cdot 0,5\text{Li}_2^+[\text{O}_2^-\text{PO}_2/2] \cdot 0,25\text{Mg}_{1/2}^{2+}[\text{O}^-\text{PO}_3/2]$.

Введение в стекло состава $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (0.5-x)\text{K}_2\text{O} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5$ вместо пентаоксида фосфора оксида магния практически не сказывается на электрических свойствах стекол систем $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (0.5-x)\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{MgO} \cdot (0.5-y)\text{P}_2\text{O}_5$, где $y=0.05$ и 0.1 (рис. 1). Как отмечалось выше, введение MgO вместо SiO_2 также сопровождается незначительным изменением электрической проводимости силикатных стекол [2].

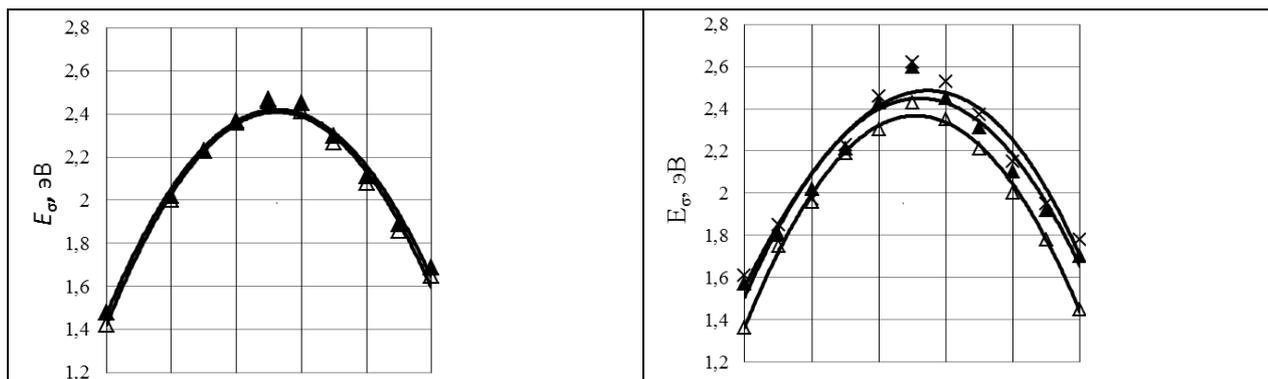
Замена P_2O_5 на BaO сопровождается заметным снижением электропроводности у полищелочных (литиево-калиевых) стекол при $\beta_k < 0.5$. В стеклах с $[\text{K}_2\text{O}] > [\text{Li}_2\text{O}]$, в пределах погрешности эксперимента, изменение проводимости не наблюдается (рис. 2), в то время как в [20] отмечается, что падение электропроводности в полищелочных натриево-калиевых силикатных стеклах наблюдалось при всех значениях β_k .

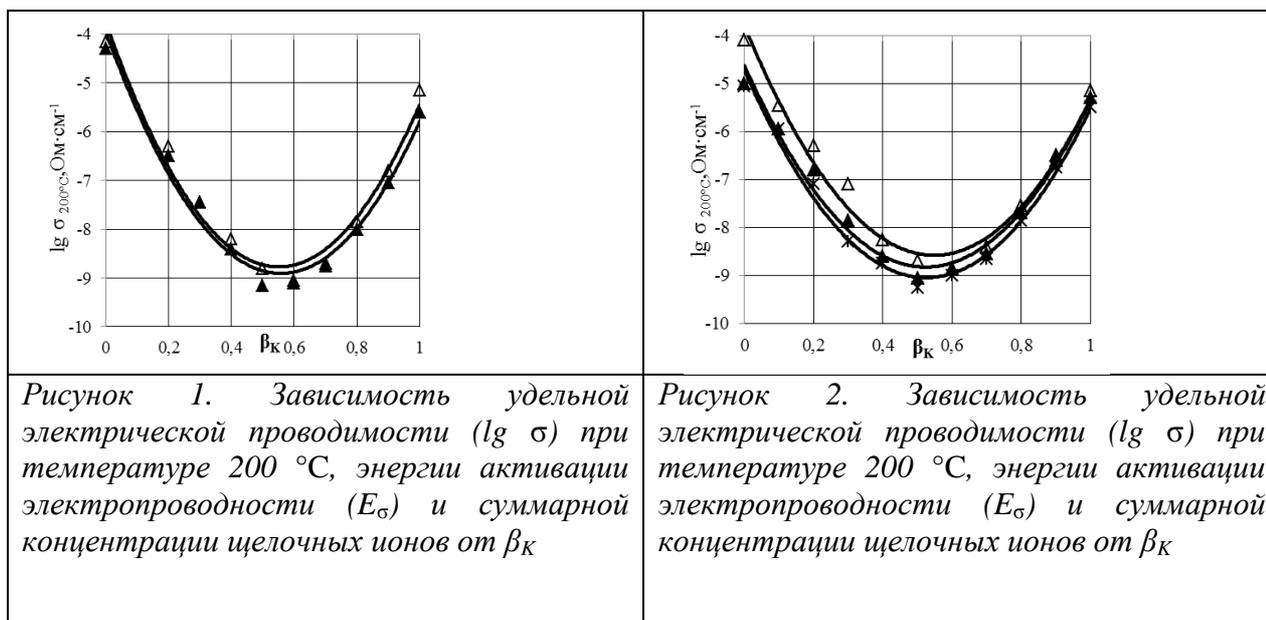
Обращает на себя внимание тот факт, что на зависимостях $\lg \sigma = f(\beta_k)$ и $E_\sigma = f(\beta_k)$ не наблюдается различия величины электрической проводимости и энергии активации электропроводности при замене P_2O_5 на MgO (рис. 1). На аналогичных зависимостях, при замене P_2O_5 на BaO наблюдается падение электропроводности, примерно, на 1 порядок при $\beta_k < 0.5$. В области $\beta_k > 0.5$ различия проводимости стекол систем $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (0.5-x)\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{BaO} \cdot (0.5-y)\text{P}_2\text{O}_5$ не наблюдаются (рис. 2).

Как видно из приведенных данных, введение оксидов магния и бария сопровождается незначительным изменением электропроводности. Это можно объяснить тем, что миграция носителей тока происходит в среде полярных с.х.е. типа $\text{Me}^+[\text{O}^-\text{PO}_3/2]$ и $\text{Me}_2^+[\text{O}_2^-\text{PO}_2/2]$, степень блокирования которых во всех изученных в настоящей работе стеклах меньше шести, то есть, в соответствии с [3], диссоциированные щелочные ионы свободно мигрируют по всему объему стекла. Полярные с.х.е., образованные щелочноземельными ионами, играют роль модификаторов сетки стекла.

Заключение

Изучено влияние оксидов магния и бария на электрическую проводимость полищелочных стекол систем $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (0.5-x)\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{MeO} \cdot (0.5-y)\text{P}_2\text{O}_5$, где $0 \leq x \leq 0.5$, а $y = 0; 0.05$ и 0.1 , $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ba}$. Показано, что введение 5 и 10 мол.% MeO практически не сказывается на электрической проводимости.





Список литературы

1. Кузнецов А. И., Спиридонов В. А., Журавлев Г. И. Полищелочной эффект в фосфатных стеклах. – В кн.: Новые неорганические стекла. Материалы расширенного заседания секции новых стекол научного совета Госкомитета Сов. Мин. СССР по науке и технике. – Рига: Изд. РПН, 1979. – С. 8–10.
2. Мазурин О. В., Браиловская Р. В. Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{O-RO-SiO}_2$ // Физика твердого тела. – 1960. – Т. 11. – № 7. – С. 1477–1481.
3. Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ: Сб. тр. – Л.: ЛГУ, 1968. – 251 с.
4. Gehlhoff G., Thomas M. Die physikalischen Eigenschaften der gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung // Z. Techn. Phys. – 1925. – Bd. 6. – № 10. – S. 544–554.
5. Sakka S., Matusita K., Kamja K. Mixed alkali effects in phosphate glasses // Res. Repts. Fac. Eng., Mie Univ. – 1980. – V. 5. – P. 69–85.
6. Sciglass: Database and Information System. Version 7.0. Premium Edition. Newton: ITC. 2008. <http://www.sciglass.info>.

Рецензенты:

Старцев Юрий Кузьмич, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.

Ивахнюк Григорий Константинович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.