

УДК 541.138

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$

© 2011 г. И. А. Соколов, И. В. Мурин, В. Е. Крийт¹, А. А. Пронкин*

Санкт-Петербургский государственный университет

198504, С.-Петербург, Старый Петергоф, Университетский просп., 26, Россия

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013, С.-Петербург, Московский просп., 26, Россия

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Изучено влияние иона SO_4^{2-} на температурно-концентрационную зависимость электрической проводимости и структуру оксидных натриево-фосфатных стекол. Увеличение электропроводности сульфатно-фосфатных стекол объяснено образованием в структуре стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ смешанных сульфатно-фосфатных фрагментов, в которых ионы SO_4^{2-} являются концевыми. Энергия диссоциации натриево-сульфатных фрагментов структуры ниже, чем у чисто оксидных натриево-фосфатных структурных единиц. В результате, возрастает число диссоциированных ионов натрия, энергия активации электропроводности падает, а электропроводность (при 25°C) возрастает, примерно, в 270 раз по сравнению с проводимостью NaPO_3 . Оценка структурного положения ионов SO_4^{2-} проведена по результатам ИК-спектроскопического исследования стекол изученных систем.

Ключевые слова: стеклообразные ТЭ, фосфатные стекла, электрическая проводимость, структура стекол

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все большее внимание уделяется стеклообразным твердым электролитам (ТЭ). Их важнейшей характеристикой является величина удельной электрической проводимости σ . В общем виде она описывается уравнением:

$$\sigma = \frac{n_0 q^2 \delta^2 \nu}{3kT} \exp\left(-\frac{E_d + 2E_a}{2kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right), \quad (1)$$

где σ – удельная электрическая проводимость, n_0 – концентрация ионов, которые могут участвовать в переносе электричества, q – заряд, δ – величина единичного смещения диссоциированного иона, ν – частота термических колебаний, E_d – энергия диссоциации полярных структурно-химических единиц (с.х.е.) (энергия образования дефекта), E_a – энергия активационного смещения носителя тока (ионов), энергия миграции дефекта, $E_\sigma = E_d + 2E_a$ – энергия активации электропроводности, k – постоянная Больцмана, σ_0 – предэкспоненциальный множитель.

В стеклообразных ТЭ концентрация подвижных ионов в первую очередь определяется энергией электролитической диссоциации полярных с.х.е. (E_d) или, в случае кристаллических твердых электролитов, энергией образования дефектов [1, 2].

Согласно уравнению (1) удельная электропроводность ТЭ, при условии, что все ионы участвуют в переносе электрического тока, а их подвижность u_i сопоставима с подвижностью ионов в растворах электролитов ($\sim 5 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В с}$) должна соответствовать $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Именно такой порядок величины удельной электрической электропроводности (при 298 К) наблюдается у $\alpha\text{-AgI}$ ($1.3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и Ag_4RbI_5 ($0.27 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) [2].

Из данных, приведенных в [3], следует, что ионная проводимость стекол тем выше, чем выше концентрация щелочного металла n_0 . Поэтому, казалось бы, поиск высокопроводящих стеклообразных твердых электролитов следует вести среди систем, содержащих максимально возможное количество щелочных ионов. Однако этот путь ограничен областями стеклообразования, повышенной склонностью стекол к кристаллизации и т.п.

Увеличить число носителей тока при неизменном значении n_0 можно за счет увеличения степени диссоциации полярных с.х.е. (α), что может быть достигнуто при уменьшении энергии диссоциации E_d . Увеличение подвижности ионов-носителей тока может быть достигнуто при снижении энергии миграции ионов. Снизить прочность закрепления щелочных ионов в матрице стекла можно за счет введения в состав галоген-ионов (фтора, хлора, брома и йода), либо таких анионов как S^{2-} , Se^{2-} , SO_4^{2-} .

¹ Адрес автора для переписки: vovik_@list.ru (В.Е. Крийт).

Свойства стекол системы Na₂SO₄–NaPO₃

Содержание NaPO ₃ , мол. %	<i>d</i> , г/см ³	[Na ⁺] × 10 ² , моль/см ³	–lg σ [Ом ^{–1} см ^{–1}]			lg σ ₀ [Ом ^{–1} см ^{–1}]	<i>E</i> _σ , эВ
			25°С	100°С	200°С		
100.0	2.50	2.48	9.0	6.75	4.95	2.5	1.38
95.0	2.54	2.56	8.45	6.65	4.85	1.8	1.25
90.0	2.57	2.67	7.8	5.8	4.15	2.15	1.18
85.0	2.62	2.79	7.0	5.15	3.55	2.3	1.10
80.0	2.66	2.90	6.7	4.9	3.4	2.25	1.06
77.5	2.69	2.97	6.6	4.8	3.35	2.2	1.04

В литературе имеются данные о влиянии соединений серы на электрические свойства силикатных и боратных стекол [3]. Влияние соединений серы на электрические свойства щелочных фосфатных стекол освещено в научной литературе недостаточно.

В настоящей работе изучено влияние ионов SO₄^{2–} на электрические свойства и структурные особенности стекол системы Na₂SO₄–Na₂O–P₂O₅.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Работ, посвященных изучению физико-химических свойств и методике синтеза серосодержащих стекол, мало [4–12]. Одной из первых работ, в которой изучалось влияние различных факторов на содержание сульфат-ионов в структуре стекла, по-видимому, является [12]. Авторы пришли к выводу, что количество ионов SO₄^{2–}, оставшихся в объеме стекла, определяется их растворимостью в матрице и содержанием щелочных ионов. Растворимость SO₄^{2–} возрастает вместе с ростом концентрации щелочных ионов. Содержание серы в структуре стекла сильно зависит от режима синтеза – как от температуры, так и от окислительно-восстановительных условий синтеза. Высокая чувствительность серосодержащих стекол к режиму варки в значительной степени и определяет методику их синтеза [3–20].

В настоящей работе синтез изученных стекол систем Na₂O–P₂O₅ и Na₂SO₄–Na₂O–P₂O₅ проводился в соответствии с методикой, описанной в [20], в стеклоуглеродных тиглях (стеклоуглерод СУ-2000) в атмосфере аргона. В качестве исходных реактивов использовался метафосфат натрия квалификации “ч.”, углекислый натрий “х.ч.” и кристаллогидрат Na₂SO₄ · 10H₂O (“х.ч.”). Безводный сульфат натрия был получен прокаливанием при 400–450°С в вакууме до установления постоянной массы [13]. Образцы изученных стекол были синтезированы из шихты, составленной из соответствующих реактивов,

которая перемешивалась в шаровой мельнице из яшмы. Стеклоуглеродный тигель с шихтой загружался в нагретую до 900°С электропечь СШОЛ и выдерживался в течение 30 мин. Расплав стекла отливался в подогретые металлические формы. Образцы отжигались в муфельной печи при температуре ниже *T*_g на ~10–15 град в течение 1 ч, а затем самопроизвольно охлаждались до комнатной температуры. Качество отжига контролировали поляризационно-оптическим методом.

Синтезированные стекла анализировались на содержание серы, натрия и фосфора на приборе – спектроскан “МАКС-GV”. Состав исходной шихты корректировался по данным химического анализа. Удалось добиться удовлетворительного совпадения аналитического и расчетного составов, поэтому составы изученных стекол приведены по синтезу (таблица).

Электрическая проводимость измерялась на плоско-параллельных образцах диаметром ~20 мм и толщиной ~2 мм с использованием активных (амальгама натрия) или серебряных электродов на постоянном токе. Интервал измерений – от комнатной температуры до температур, примерно, на 10–15 град ниже *T*_g. Измерения проводились в соответствии с ГОСТом 6433.2–71, который предусматривает использование охранных электродов для исключения возможной поверхностной проводимости. Явлений гистерезиса не наблюдалось. Обработку полученных экспериментальных результатов проводили с использованием уравнения $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2RT)$. ИК-спектры стекол снимали на спектрофотометрах “Specord IR-80” и “Perkin Elmer 156” в диапазоне длин волн от 400 до 4000 см^{–1} со скоростью сканирования 64 см^{–1}/мин, щелевая программа 5, усиление 8.6. Воспроизводимость полос с полушириной более 150 см^{–1} – лучше ±3 см^{–1}, а для полос меньше 150 см^{–1} – не хуже ±1 см^{–1}.

Качественное определение наличия кристаллических фаз проводили с помощью рентгенов-

ского анализа на установке ДРОН-2М на CuK_L излучении с никелевым фильтром в диапазоне углов $2^\circ \leq \theta \leq 40^\circ$, скорость сканирования 0.5 град/мин с использованием как монолитных, так и порошкообразных образцов.

Плотность определяли последовательным взвешиванием образцов в воздухе и в четыреххлористом углероде. Определение плотности производилось на 2–3 образцах одной варки, а также образцов параллельных варок. Воспроизводимость плотности для образцов одной варки составляла $(2–5) \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$, а для образцов параллельных варок, примерно $\pm 1 \times 10^{-3} \text{ г/см}^3$.

Полученные результаты использовали для расчета объемной концентрации ионов натрия, являющихся основными носителями тока в стеклах изученных систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

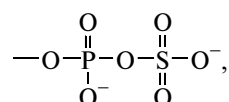
Исследованию физико-химических свойств щелочных фосфатных стекол посвящен ряд публикаций [3]. В качестве модельной системы обычно рассматривается система $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, введение в состав которой соединений $\text{Na}(\text{Hal})$, где $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, сопровождается значительным возрастанием электрической проводимости. В то же время исследование температурно-концентрационной зависимости электрической проводимости стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ показывает заметное влияние условий синтеза на значение электропроводности и на величину энергии активации [3, 21–23]. Так, например, удельная электрическая проводимость метафосфата натрия (по данным разных авторов [3]) при 25°C изменяется в пределах $10.4 \leq (-\lg \sigma) \leq 9.2$, а энергия активации электропроводности (E_σ) – от 1.39 до 1.60 эВ. Поэтому в настоящей работе было проведено систематическое изучение температурно-концентрационных зависимостей электропроводности стекол этой системы и на рис. 1 проведено их сопоставление с данными работы [21]. Как видно, при увеличении содержания Na_2O от 35 до 57.5 мол. % электрическая проводимость возрастает в 1000 раз, энергия активации электропроводности падает с 1.66 до 1.39 эВ, при этом объемная концентрация ионов натрия возрастает с 1.49×10^{-2} до 3.03×10^{-2} моль/см³, максимальная электропроводность в стеклах этой системы при 200°C составляет $\sim 2.5 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что по критериям, приведенным в [2], отвечает проводимости суперионных проводников. Однако дальнейшего увеличения электропроводности в стеклах этой системы можно добиться только за счет модификации анионной составляющей структуры. В [21] это было сделано за счет введения в метафосфат лития LiI , при этом электропроводность полученных стекол воз-

росла в 1000 раз (при 25°C $\lg \sigma = -5.7$), а энергия активации электропроводности уменьшилась с 1.38 до 0.98 эВ. Введение в метафосфат лития Li_2SO_4 также сопровождается возрастанием проводимости: у стекла $0.25\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.75\text{LiPO}_3$ $\lg \sigma_{25} = -6.7$, то есть электропроводность возрастает в ~ 100 раз, а энергия активации электропроводности падает до 0.94 эВ [20, 21].

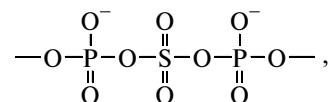
Область стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$ составляет 25 мол. % Li_2SO_4 [20], в то время как в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$ она уменьшается до 22.5 мол. % Na_2SO_4 . В результате спектроскопического исследования структурных особенностей сульфатно-фосфатных стекол авторы [14] пришли к выводу, что образование связей $\text{S}-\text{O}-\text{S}$, а также сульфатных цепочек маловероятно, а возможно образование дискретных с.х.е. $[\text{SO}_4]^{2-}$, которые могут принимать участие при формировании сульфатно-фосфатных с.х.е. [12, 14, 17–19].

На рис. 2 приведены ИК-спектры стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$. Изменения, происходящие в спектре NaPO_3 при введении Na_2SO_4 , идентичны наблюдаемым в [14, 17]. С увеличением содержания Na_2SO_4 уменьшается интенсивность полос, относящихся к колебаниям фосфатных группировок $\nu_{\text{as}}\text{PO}_2$, $\nu_{\text{s}}\text{PO}_2$ и νPOP , а также происходит их смещение $1280 \rightarrow 1285$; $890 \rightarrow 905 \text{ см}^{-1}$. Одновременно с этим появляются полосы 1170 , 1130 и 640 см^{-1} , которые, согласно [24, 25], характеризуют валентные и деформационные колебания связей $\text{S}-\text{O}$ сульфатной составляющей сетки стекла. Смещение полос связано с образованием $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -связей при формировании смешанной сульфатно-фосфатной сетки из с.х.е. [26]:

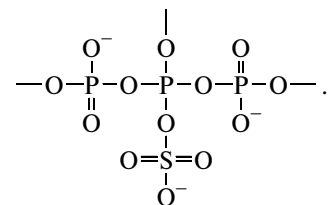
I



II



III



Электрическая проводимость стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$ возрастает по мере увеличения со-

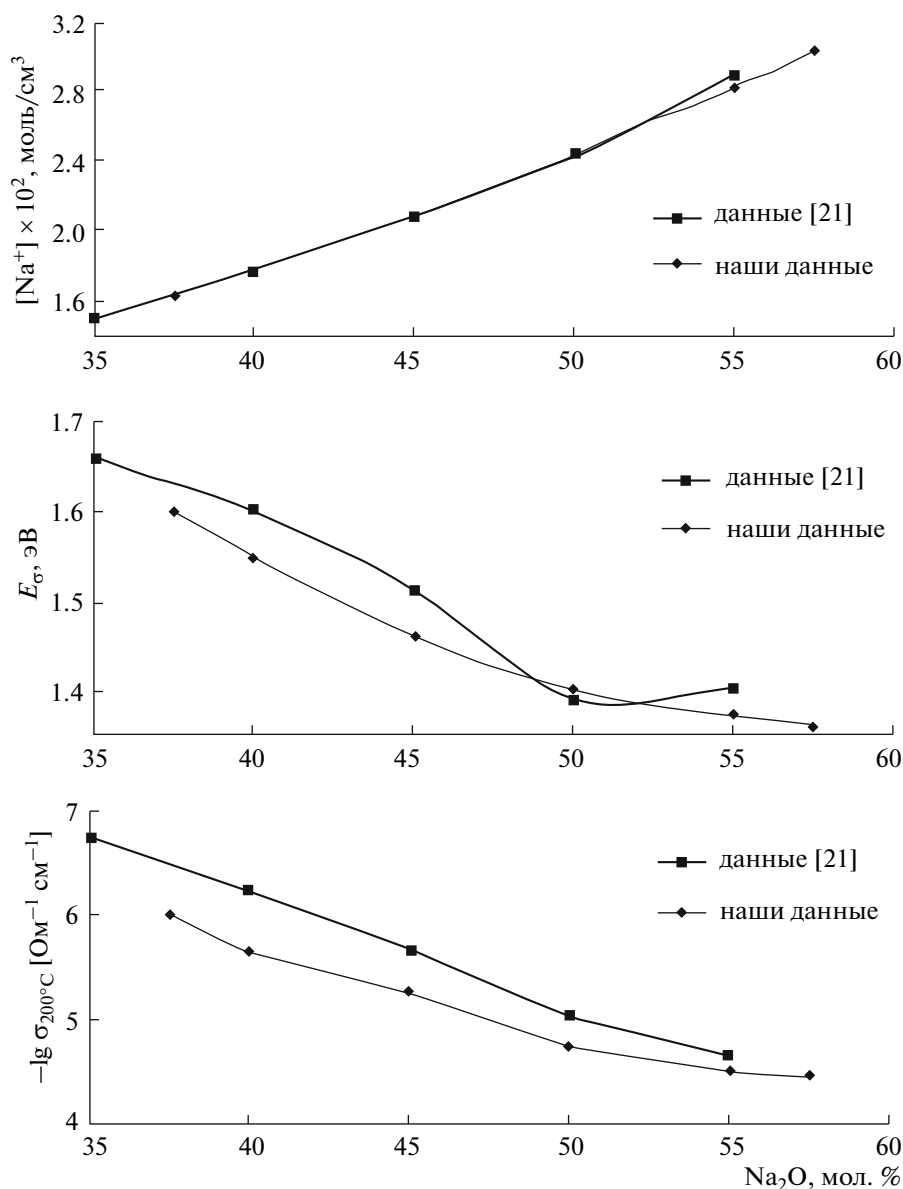


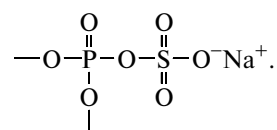
Рис. 1. Концентрационная зависимость числа носителей заряда $[\text{Na}^+]$, энергии активации E_σ и электропроводности $\lg \sigma_{200^\circ\text{C}}$ стекол системы $\text{Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$.

держания Na_2SO_4 (таблица, рис. 3). Введение 10–15 мол. % Na_2SO_4 сопровождается возрастанием электрической проводимости (при 25°C) примерно в 100 раз, а затем электропроводность изменяется незначительно, несмотря на увеличение концентрации ионов натрия, являющихся основными носителями электрического тока. Энергия активации электропроводности сначала резко падает с 1.38 до ~1.10 эВ, а затем незначительно изменяется в пределах 1.10–1.04 эВ. Наблюдаемая зависимость электропроводности может быть объяснена преимущественным образованием сульфатно-фосфатных

групп I и III типов, что согласуется с данными ИК-спектроскопического исследования данных стекол.

Можно полагать, что концевые группы $[\text{SO}_4]$ взаимодействуют с ионами натрия, образуя полярные с.х.е. типа:

1.



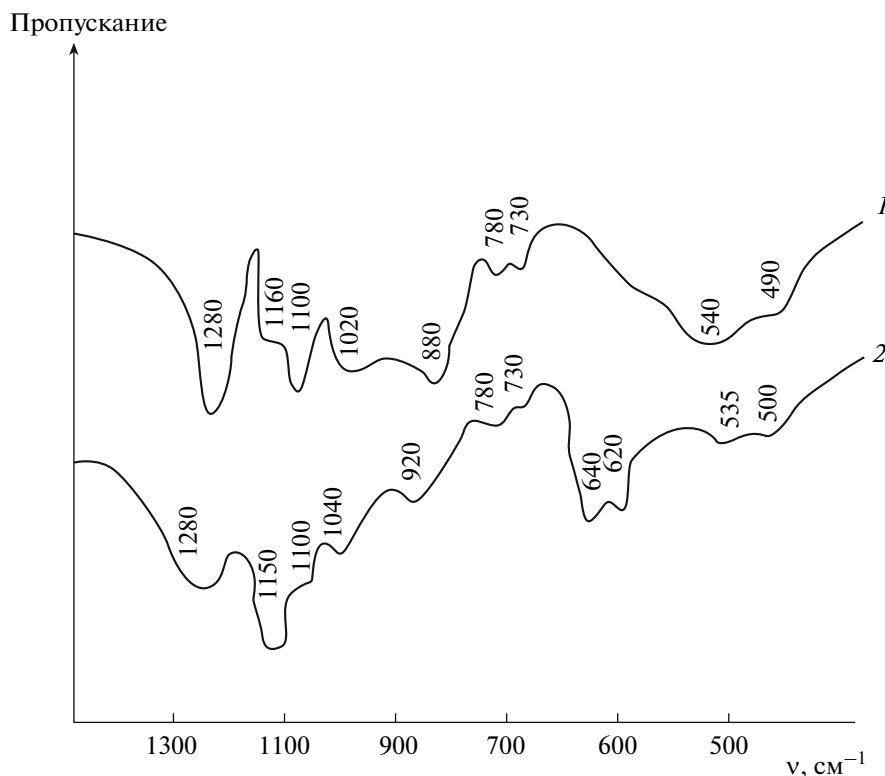
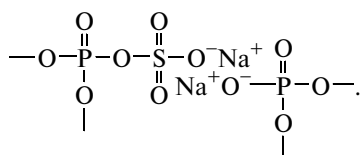


Рис. 2. ИК-спектры стеклообразного NaPO_3 (1) и стекла состава $0.2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.8\text{NaPO}_3$ (2).

2.



Необходимо отметить, что энергия диссоциации их ниже, чем у с.х.е. $\text{Na}^+[\text{O}-\text{POO}_{2/2}]$. Вследствие более прочной (по сравнению с $\text{P}-\text{O}$) связью $\text{S}-\text{O}$ на кислороде фосфатных с.х.е. сосредоточен больший отрицательный заряд, чем в случае связи $\text{S}-\text{O}$. В результате увеличения содержания сульфатно-фосфатных с.х.е. энергия диссоциации (E_d) подобных фрагментов структуры уменьшается и возрастает количество диссоциированных ионов натрия. В соответствии с уравнениями 1 и 2 должна возрастать электропроводность, что хорошо видно из данных, приведенных в таблице и на рис. 3.

Сопоставление энергии активации электропроводности стекол в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$ показывает, что при введении первых порций Na_2SO_4 (при одинаковой объемной концентрации ионов натрия) электрические свойства стекол этих систем практически совпадают. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что даже у стекла $0.15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.85\text{NaPO}_3$ степень бло-

кирования серосодержащих с.х.е. (γ_s) стремится к шести и только при условии, что вся сера участвует в образовании концевых групп типа I и III. Таким образом, все диссоциированные ионы натрия мигрируют только в среде оксидных с.х.е. и $E_a \approx \text{const}$. Возрастание концентрации диссоциированных ионов натрия слабо сказывается на величине электрической проводимости стекол.

ВЫВОДЫ

На основании исследования температурно-концентрационной зависимости электропроводности и ИК-спектров стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$ предложена интерпретация более высокой (по сравнению с чисто оксидными) электропроводности стекол сульфатно-фосфатной системы. Возрастание проводимости происходит за счет роста числа диссоциированных ионов натрия, являющихся основными носителями тока. Увеличение количества диссоциированных ионов натрия обусловлено уменьшением энергии диссоциации сульфатных полимерных с.х.е. Энергия активационного смещения носителей тока остается практически неизменной.

В результате падения энергии диссоциации сульфатно-фосфатных с.х.е. и постоянства энергии активационного смещения носителей тока наблю-

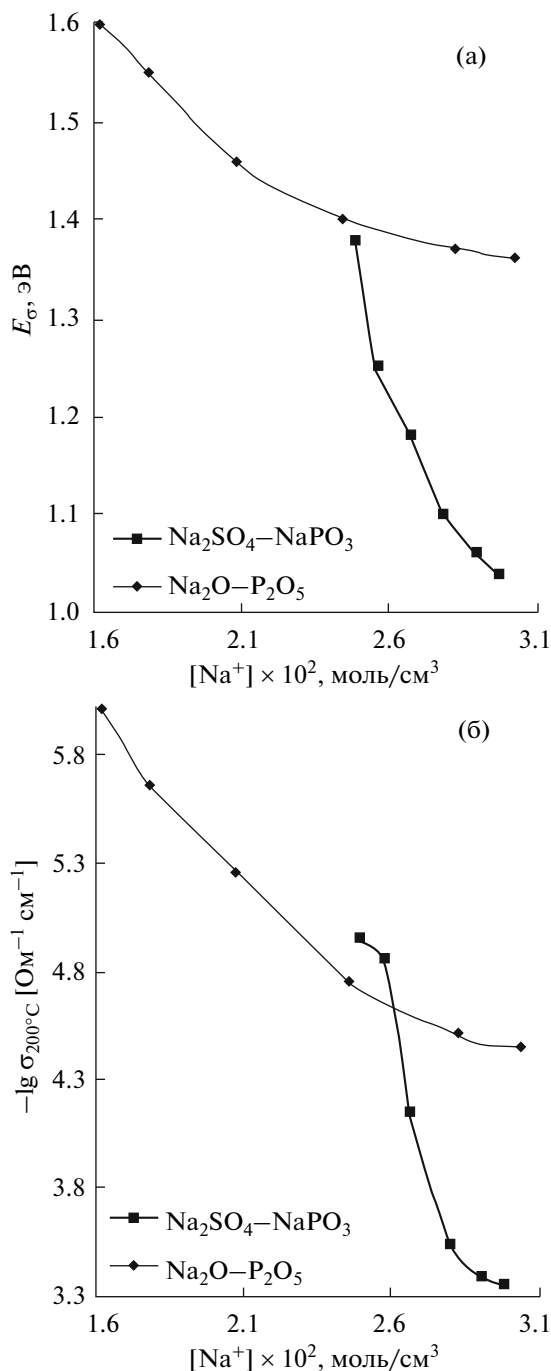


Рис. 3. Зависимость энергии активации электропроводности E_σ (а) и удельной электропроводности $\lg \sigma_{200^\circ\text{C}}$ (б) от объемной концентрации ионов натрия.

дается уменьшение энергии активации электропроводности и возрастание электропроводности в ~ 270 раз (при 25°C), несмотря на примерно одинаковое содержание носителей тока — ионов натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1055 с.
2. *Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. II. 2010. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1000 с.
3. Sciglass: Database and Information System. Version 7.0. Premium Edition. Newton: ИТС. 2008. <http://www.sciglass.info>.
4. *Kuikarki A.R., Maiti H.S., Paul A.* // Bull. Mater. Sci. 1984. V. 6. № 2. P. 201.
5. *Ribes M., Barron B., Souquet J.L.* // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 38/39. Pt 1. P. 103.
6. *Barron B., Ribes M., Ravaine D., Satour J.M.* // Silicates uداstr. 1979. V. 44. № 12. S. 275.
7. *Barron B., Ribes M., Ravaine D., Marin M. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 37. P. 1.
8. *Malugani J.P., Fahys B., Mercier R. et al.* // J. Solid State Ionics. 1983. V. 9/10. № 1. P. 659.
9. *Carette B., Robinel E., Ribes M.* // Glass Technol. 1983. V. 24. № 3. P. 157.
10. *Heed B., Lunden A., Scupoeder K.* // Electrochim. Acta. 1977. V. 2. P. 705.
11. *Levasseur A., Kbala M., Brethous J. et al.* // J. Solid State Commun. 1979. V. 32. P. 839.
12. *Chopinnet M.H., Massol J.J., Barton J.L.* // Glastechn. Ber. 1983. V. 53. K/I. P. 65.
13. *Брайэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. С. 320.
14. *Архипов В.Г., Иванова Л.В., Мамошин В.Л.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. С. 460.
15. *Ganduli M., Rao K.J.* // J. Non.-Cryst. Solids. 1999. V. 243. P. 251.
16. *Непомилуев А.М., Плетнев Р.Н., Лакшина О.Б.* // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. № 1. С. 4.
17. *Стефановский С.В., Кочеткова Е.И., Соколова Н.П.* // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 6. С. 57.
18. *Стефановский С.В., Александров А.И., Пикаев А.К.* // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 48.
19. *Стефановский С.В., Александров А.И.* // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 53.
20. *Соколов И.К., Валова Н.А., Тарлакова Ю.П., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла 2003. Т. 29. № 6. С. 760.
21. *Соколов И.А.* Дис. ... доктора хим. наук СПб.: СПбГУ, 2005. 396 с.
22. *Соколов И.А.* Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2010. 394 с.
23. *Нараев В.Н., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла 1998. Т. 24. № 4. С. 517.
24. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 374 с.
25. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатъев И.С.* Колебательные спектры сложных оксидов. Л.: Наука, 1975. 295 с.
26. *Thilo E., Blumenthal G.* // Ztschr. anorg. allg. Chem. 1966. Bd 348. № 1–2. S. 77.