

Влияние содержания K_2S на структуру и электропроводность стекол системы KPO_3-K_2S

Зарецкая Г.Н.
Сахалинский государственный университет
Южно-Сахалинск, Россия

В последнее время большое внимание уделяется созданию стеклообразных композиций с высокой ионной проводимостью для использования в качестве твердых электролитов для химических источников тока, необходимых при создании преобразователей информации; химических датчиков при проведении ряда технологических процессов и т.д.

Для более полного понимания влияния щелочного катиона и добавок сульфидов на структуру и физико-химические свойства щелочных фосфатных стекол были изучены стекла системы KPO_3-K_2S .

В стеклообразный KPO_3 удалось ввести до 15мол% сульфида калия. Результаты измерения электропроводности стекол системы KPO_3-K_2S представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав стекла по синтезу, мол%	$\sigma_{25} \times 10^9$ $OM^{-1} CM^{-1}$	$\sigma_{25} \times 10^7$ $OM^{-1} CM^{-1}$	$lg\sigma_0$	Энергия активации	
				низкотемп. ЭВ	высокотемп.ЭВ
KPO_3	6,4	8,1	1,5	0,66	1,27
$95KPO_3 - 5K_2S$	3,2	5,6	2,1	0,65	1,40
$90KPO_3 - 10K_2S$	2,0	4,6	2,3	0,68	1,45
$85KPO_3 - 15K_2S$	1,6	4,6	2,6	0,7	1,51

На кривых температурных зависимостей электропроводности $lg\sigma=f(1/T)$ наблюдаются отчетливые изломы при температуре $100^\circ C$, появление которых может быть обусловлено либо сменой механизма миграции иона данного вида в различных по составу фрагментах структуры стекла, либо изменением природы носителя тока.

Энергия активации электропроводности в высокотемпературной области в 2 раза выше энергии активации в низкотемпературной области и повышается с увеличением содержания сульфида калия. Энергия активации в низкотемпературной области практически остается постоянной, а электропроводность меняется незначительно и падает по мере введения K_2S . Уменьшение электропроводности с добавлением K_2S в низкотемпературной области можно рассматривать как результат полищелочного эффекта между ионами K^+ и H^+ . Концентрация калия в KPO_3 равна $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/ cm^3 . Чтобы связать все структурные единицы K^+O^- -P \equiv в смешанные квадруполи требуется концентрация протонов $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/ cm^3 , что соответствует содержанию воды в стекле

5%. Содержание воды в стеклах может достигать 13% в зависимости от состава и условий синтеза. При увеличении температуры до 100⁰С происходит частичная дегидратация, проводимость в высокотемпературной области определяется миграцией ионов калия.

Увеличение энергии активации в высокотемпературной области с ростом содержания сульфида калия можно объяснить, тем, что при добавлении K₂S возрастает количество различных структурных фрагментов, таких как K⁺O-PO_{3/2} ; K⁺H⁺O₂ – PO_{2/2} , H⁺S⁻-P≡ ; K⁺S⁻ - P≡ ; и др.; что приводит к блокированию ионов, участвующих в переносе электрического тока.

Предложенная на основании изучения электропроводности модель строения стекол системы KPO₃-K₂S позволяет убедительно интерпретировать данные ИК спектроскопического анализа. С увеличением содержания сульфида калия уменьшается интенсивность полос в районе 1266см⁻¹ (ν_{ас} PO₂) и 760см⁻¹ (ν_с P-O-P), что можно связать с уменьшением длины полифосфатных цепей. Увеличение интенсивности полосы 1150см⁻¹ и появление новой полосы 735см⁻¹ свидетельствует о появлении в структуре стекла группировки P₂O₇⁴⁻. При содержании 15мол% K₂S в ИК спектре поглощения появляются слабые полосы в районе 630см⁻¹ и 490см⁻¹, что свидетельствует о появлении новых серосодержащих анионных фрагментов в структуре стекла. Интенсивность полос в области 2340-2380см⁻¹, 2940см⁻¹, и 3460-3480см⁻¹ уменьшается с увеличением содержания сульфида калия, что говорит о частичном обезвоживании.

Очевидно, что при добавлении K₂S к стеклообразному метафосфату калия, происходят структурные преобразования, подобные наблюдаемым в литиевых и натриевых стеклах. Деполяризация в стеклах системы KPO₃-K₂S происходит в меньшей мере: по данным ИК-спектроскопии ортофосфаты в стеклах состава KPO₃-K₂S не обнаружены.