

# ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ МЕТАФОСФАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ СУЛЬФИДОВ

Зарецкая Галина Николаевна, СахГУ,  
Южно-Сахалинск, Россия

В настоящее время, в связи с поиском стеклообразных систем с различными видами носителей тока, большое внимание уделяется созданию стеклообразных композиций, содержащих серу. Так же предполагается, что стекла таких систем будут обладать высокой химической стойкостью к сере и её соединениям.

Для проверки данных предположений и более полного понимания влияния добавок сульфидов щелочных металлов на свойства легкоплавких щелочных фосфатных стекол нами были изучены электрические свойства стекол системы  $MePO_3 - Me_2S$  ( $Me - Na, K$ ).

В системе  $NaPO_3-Na_2S$  стабильные стекла образуются в интервале составов (мол%):  $Na_2S - 0-20$ ;  $Na_2O - 40-50$ ;  $P_2O_5 - 40-50$ . В системе  $KPO_3-K_2S$  в интервале  $K_2S - 0-15$ ;  $K_2O - 42,5-50$ ;  $P_2O_5 - 42,5-50$

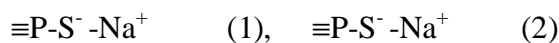
. В стеклах системы  $NaPO_3-Na_2S$  с увеличением содержания сульфида натрия наблюдается повышение электропроводности и значительное понижение энергии активации при добавлении 5 мол.%  $Na_2S$ . При дальнейшем добавлении сульфида натрия энергия активации остается постоянной, имея тенденцию к повышению (табл1).

Таблица 1

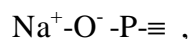
Электрические свойства стекол системы  $NaPO_3-Na_2S$ .

Содержание, мол%		$-\lg\sigma_0$	$-\lg\sigma_{25}$	$E\sigma, \text{эВ}$	$\alpha \cdot 10^4$
$NaPO_3$	$Na_2S$				
100	-	2,3	8,9	1,40	1,05
95	5	2,0	7,8	1,00	3,13
90	10	1,8	7,5	1,10	3,88
85	15	1,3	7,3	1,14	11,85
80	20	0,96	7,1	1,20	25,11

На температурных зависимостях электропроводности стекол этой системы изломов не наблюдается, что позволяет утверждать, что в области температур от  $25^0C$  до  $T_g$ , где  $\sigma = f(1/T)$ , сохраняется одинаковый механизм миграции и не происходит изменения типа носителей заряда. Введение сульфида натрия к метафосфату, вероятно, сопровождается обезвоживанием стекла и приводит к деполимеризации структуры метафосфата. При этом в структуре стекла появляются новые структурные единицы  $\equiv P-S^- - Na^+$ , которые взаимодействуя с другими полярными структурными единицами образуют фрагменты типа



энергия диссоциации которых ниже энергии диссоциации фрагментов



так как ион  $\text{S}^{2-}$ , который больше и более поляризуем, чем  $\text{O}^{2-}$  ( $\chi_{\text{O}} = 3,5$ ,  $\chi_{\text{S}} = 2,5$ ), имеет более выраженную тенденцию к образованию ковалентных связей с фосфором, что ведет к ослаблению электростатического взаимодействия с ионами натрия. Поэтому следует ожидать увеличение электрической проводимости, что и наблюдается.

Исходя из данных хроматографического анализа (табл2) и в результате исследования ИК спектров стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{S}$ , можно сделать вывод о появлении большого количества полярных и неполярных структурных единиц типа  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ ,  $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ ,  $[\text{P}_3\text{O}_9]^{3-}$ ,  $\equiv\text{P-S}^-$ ,  $\equiv\text{P-O-S}^-$  и др. Это, вероятно, приводит к блокированию ионов, участвующих в переносе электрического тока и, следовательно, определяет изменение энергии активации.

Таблица 2

Состав стекла	Содержание фосфора $\text{Pi}/\Sigma\text{Pi} \cdot 100\%$						
	пиро	орто	тримета	тетрамета	триполи	тетраполи	цепи
$\text{NaPO}_3$	-	-	6,2	3,3	5,3	7,4	77,5
20мол% $\text{Na}_2\text{S}$	6,7	1,8	9,1	4,7	12,3	9,2	57,1

Расчет степени диссоциации полярных структурных единиц в стеклах системы  $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{S}$  показал, что  $\alpha \approx 10^{-3} - 10^{-4}$ , и с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{S}$  увеличивается, примерно, на порядок. Очевидно, это является преобладающим из факторов, определяющих изменение проводимости стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{S}$  с повышением содержания сульфида натрия. Сильное деполимеризующее действие  $\text{Na}_2\text{S}$  на фосфатные группировки может быть связано с образованием сульфидных цепочек  $(\text{S-S})_n^{2-}$ . Наличие этих структур подтверждают полосы поглощения в области  $630\text{см}^{-1}$  и  $530\text{см}^{-1}$  на ИК спектрах поглощения стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-Na}_2\text{S}$ .

Результаты измерения электропроводности стекол системы  $\text{KPO}_3\text{-K}_2\text{S}$  представлены в таблице 3. На кривых температурных зависимостей электропроводности  $\lg\sigma = (f1/T)$  наблюдаются отчетливые изломы при температуре  $100^\circ\text{C}$ , появление которых может быть обусловлено либо сменой механизма миграции иона данного вида в различных по составу фрагментах структуры стекла, либо изменением природы носителя тока.

Таблица 3

Состав стекла, мол%	$-\lg\sigma_0$	$-\lg\sigma_{25}$	$\lg\sigma_{100}$	E $\sigma$ , эВ	
				Низкотемпер.	Высокотемпер.
KPO <sub>3</sub>	1,5	6,4	8,1	0,66	1,27
5% K <sub>2</sub> S	2,1	3,2	5,6	0,65	1,4
10% K <sub>2</sub> S	2,3	2,0	4,6	0,68	1,45
15% K <sub>2</sub> S	2,6	1,6	4,6	0,7	1,51

На кривых температурных зависимостей электропроводности  $\lg\sigma=(f1/T)$  наблюдаются отчетливые изломы при температуре 100°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.

Величина энергии активации электропроводности в высокотемпературной области в 2 раза выше величины энергии активации в низкотемпературной области и повышается с увеличением содержания сульфида калия. Величина энергии активации в низкотемпературной области практически остается постоянной, а электропроводность меняется незначительно и падает по мере введения K<sub>2</sub>S. Уменьшение электропроводности с добавлением сульфида калия в низкотемпературной области можно рассматривать как результат щелочного эффекта между ионами K<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>. Увеличение энергии активации в высокотемпературной области с ростом содержания сульфида калия можно объяснить тем, что при добавлении K<sub>2</sub>S возрастает количество различных структурных фрагментов, таких как K<sup>+</sup>-O-P<sub>3/2</sub>, K<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-O<sub>2</sub>-PO<sub>2/2</sub>, H<sup>+</sup>-S<sup>-</sup>-P≡, K<sup>+</sup>-S-P≡ и др, что приводит к блокированию ионов, участвующих в переносе электрического тока. Очевидно, что при добавлении K<sub>2</sub>S к стеклообразному метафосфату калия происходят структурные преобразования, подобные наблюдаемым в натриевых стеклах. Но деполяризация в стеклах системы KPO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>S происходит в меньшей степени: ортофосфаты в стеклах состава 85KPO<sub>3</sub>-15K<sub>2</sub>S не обнаружены.