

## Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

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

Известно, что электропроводность оксидных стекол тем выше, чем выше концентрация носителей заряда. В настоящее время новые стеклообразные электролиты с высокой ионной проводимостью получены при растворении сульфатов в боратных и силикатных стеклах. Введение сульфата щелочного металла увеличивало область стеклообразования и, следовательно, концентрацию щелочных ионов в стекле. Также было показано, что проводимость в этих стеклах сохраняет чисто катионный характер.

Нами в качестве объектов исследования были выбраны щелочные фосфатные стекла на основе метафосфата натрия с добавками сульфата натрия.

Синтез стекол проводился из реактивов марки "чда" и "хч" при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в стеклоуглеродных тиглях в атмосфере аргона. Область стеклообразования в системе  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$  составляет (мол%)  $20\text{Na}_2\text{SO}_4-80\text{NaPO}_3$ . Были измерены физические и электрические свойства стекол данной системы, проведен спектральный и хроматографический анализ.

С увеличением содержания сульфата натрия наблюдается увеличение электропроводности стекол системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$  до 10мол%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а затем происходит насыщение электропроводности, и при дальнейшем возрастании концентрации удельная электропроводность не изменяется (в пределах погрешности эксперимента)(табл1).

Таблица 1

Электрические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$

Состав стекла по синтезу, мол%	$E\sigma$ , эВ	$\lg\sigma_0$	$-\lg\sigma_{25}$	[S], моль / $\text{cm}^3$
$\text{NaPO}_3$	1,4	3,0	8,9	-
$5\text{Na}_2\text{SO}_4-95\text{NaPO}_3$	1,23	3,1	7,25	1,1
$10\text{Na}_2\text{SO}_4-90\text{NaPO}_3$	1,15	2,7	7,05	2,2
$15\text{Na}_2\text{SO}_4-85\text{NaPO}_3$	1,10	2,3	7,00	3,1
$20\text{Na}_2\text{SO}_4-80\text{NaPO}_3$	1,06	2,0	6,95	3,6

Это можно объяснить, если предположить, что при добавлении сульфидов и сульфатов в стеклообразный метафосфат натрия происходят различные структурные преобразования. При введении сульфида натрия в  $\text{NaPO}_3$  сера встраивается в структуру стекла, образуются структурные единицы типа

$\text{Na}^+ \text{S}^- \text{-P}\equiv$ , энергия диссоциации которых ниже чем энергия диссоциации  $\equiv\text{P-O Na}^+$  структурных единиц  $\text{Na}^+ \text{O}^- \text{-P}\equiv$ , составляющих структуру метафосфата натрия.  $\equiv\text{P-O Na}^+$  При этом наблюдается деполяризация структуры стекла, вплоть до образования орто- и пиррофосфатов. При добавлении  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в стеклообразный метафосфат натрия сульфат-ионы не встраиваются в полифосфатные цепи. Стекла системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$  построены из полимерных цепей  $(\text{PO}_3)_n$ , тетраэдрических ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и ионов  $\text{Me}^+$ , координированных возле кислородных атомов как фосфатных групп, так и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . С одной стороны, появление структурных группировок типа  $\text{Na}_2^+\text{O}_2^- \text{SO}_2$ , энергия диссоциации которых ниже, чем структурных группировок  $\text{Na}^+ \text{O}^- \text{-P}\equiv$  должно приводить к увеличению проводимости, но с увеличением содержания сульфата натрия возникают стерические препятствия для миграции ионов-носителей заряда. Еще одним фактором, влияющим на изменение величины электропроводности в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$  является присутствие структурно-связанной воды, Повышается вероятность образования полярных структурных единиц  $\equiv\text{P-O H}^+$  с повышенной энергией диссоциации.

Высказанные предположения также подтверждаются данными ИК спектроскопического анализа стекол данной системы. В спектрах поглощения стекол состава  $20\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}80\text{NaPO}_3$ , полосы, обусловленные колебаниями фосфорно-кислородной сетки стекла, остаются практически неизменными. Наблюдается некоторое уменьшение интенсивности полосы  $1290\text{см}^{-1}$ , приписываемой колебаниям связи  $\gamma_{\text{as}} \text{O-P-O}$ , что указывает на разрыв очень длинных метафосфатных цепей. Полоса, приписываемая колебаниям связи  $\text{O-S}$  ортоиона  $\text{SO}_4^{2-}$  проявляется в области  $1150\text{см}^{-1}$ . Кроме того, в спектре стекла состава  $20\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}80\text{NaPO}_3$  появляется интенсивная полоса в области  $720\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям связи сера-кислород, что свидетельствует о присутствии в структуре стекла цепочек  $\text{S-O-S}$ , составленных из тетраэдров  $\text{SO}_4^{2-}$ .