

На правах рукописи



НАРАЕВ Вячеслав Николаевич

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИОНОПРОВОДЯЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ
БОРА, КРЕМНИЯ И ФОСФОРА**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург
2004

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Техническом университете)

Научный консультант

доктор химических наук, профессор

Пронкин Алексей Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Жабрев Валентин Александрович

доктор химических наук, профессор

Яхкин Адольф Капитонович

доктор химических наук

Краевский Станислав Леонидович

Ведущая организация

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита диссертации состоится 22 февраля 2005 г. в час. ауд.61 на заседании диссертационного совета Д 212.230.07 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (Техническом университете)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.26

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Ученый совет

Справки по тел.: (812) 259 48 67, факс (812) 112 77 91

Автореферат разослан «24» декабря 2004 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.230.07

к.т.н., доцент



И.Б.Пантелеев

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Стеклообразные неорганические композиции находят широкое применение в качестве конструкционных и электротехнических материалов в различных областях науки и техники. В последнее время у нас в стране и за рубежом интенсивно ведутся работы по созданию химических источников тока (ХИТ) с твердым электролитом (ТЭЛ). Для создания ХИТ необходимы конструкционные материалы с высокой электролитической проводимостью по соответствующему иону, химически и термически стойкие, механически прочные. Разработка и получение материалов с совокупностью указанных свойств является одной из наиболее актуальных практических задач. Однако, несмотря на большое число известных электролитов, набор ионов-носителей электрических зарядов в них не богат. Поэтому существует большая потребность в ТЭЛ с более широким ассортиментом зарядопереносящих ионов, а также материалах с новыми типами носителей электричества. Применение для этой цели стеклообразных материалов с униполярной анионной проводимостью позволило бы повысить технико-экономические характеристики таких источников тока, так как стекла обладают рядом преимуществ перед кристаллическими ТЭЛ. Стекла более технологичны, варьирование состава позволяет изменять их физико-химические свойства в широких пределах и др. Ионопроводящие стекла могут быть использованы для изготовления элементов волоконной и градиентной оптики, лазерной техники, ионоселективных мембран, стеклянных электродов и др.

Структурно-связанная «вода» даже в малых примесных количествах оказывает существенное влияние на физико-химические (особенно, транспортные) свойства стеклообразных твердых электролитов (СТЭЛ). Однако, сведения о влиянии примесной воды на транспортные свойства и её роли в процессах электропереноса отрывочны и противоречивы. В этой связи информация о природе носителей электричества в веществах, находящихся в стеклообразном состоянии, влиянии режима синтеза и содержания примесной воды на электрические свойства стекол является актуальной задачей и представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью настоящей работы было комплексное физико-химическое исследование стеклообразных неорганических систем на основе оксидов фосфора, бора, кремния, а также оксидов и галогенидов некоторых металлов I – III групп периодической



системы, перспективных для создания на их основе стеклообразных твёрдых электролитов (СТЭЛ) с проводимостью по различным ионам, как катионам, так и анионам.

Достижение поставленной в диссертационной работе цели на разных этапах её выполнения осуществлялось путем решения следующих задач: анализ современного состояния исследований СТЭЛ; выбор объектов изучения и методов экспериментального исследования физико-химических свойств стекол, отработка режимов синтеза (варки) стекол, проведение химического анализа состава стекол; электрохимическое исследование стекол: измерение электрической проводимости как функции химического состава, температуры и высокого давления в условиях гидростатического сжатия; обоснование и отработка методик определения вида носителей электричества в веществах, находящихся в стеклообразном состоянии, определение природы носителей тока и оценки доли их участия в переносе электричества путем анализа результатов электролиза образцов стекол; исследование влияния структурно-связанной воды на электрическую проводимость и физико-химические свойства стекол различного состава.

Для более полной интерпретации электрохимических данных проводились спектральные исследования образцов синтезированных стекол, а также изучались другие физико-химические свойства - плотность, микротвёрдость; скорость ультразвука и т.п.

Научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы. В рамках исследований в области физической химии стеклообразных неорганических веществ, потенциально обладающих необходимыми свойствами для создания на их основе ионопроводящих материалов различного назначения, были получены новые научные результаты, наиболее важными из которых являются:

1. Экспериментально установлено, что бесщелочные оксидные стекла, не содержащие соединений элементов в переменной валентности, являются электролитами с протонной проводимостью. При низких температурах многозарядные ионы в бесщелочных оксидных стеклах не могут служить носителями электрического тока.

2. Впервые показано, что в щелочных (натриево-) боратных и фосфатных стеклах ионы, образующиеся при диссоциации структурно-связанной «воды», участвуют в

процессе переноса электричества наряду с катионами щелочного металла и при определенных условиях могут играть доминирующую роль.

3. По результатам электрохимических исследований проанализировано соотношение между протонной, катионной (щелочной) и анионной составляющими электролитической проводимости в натриевых боратных и фосфатных стеклах.

4. В результате проведенных исследований разработаны и получены новые составы СТЭЛ с протонной, протонно-щелочной и протонно-анионной проводимостью. Ряд составов разработанных стекол с ионной проводимостью защищен 6 авторскими свидетельствами СССР на изобретения, получено авторское свидетельство СССР на способ получения кислородсодержащих стекол с протонной проводимостью.

Основные защищаемые положения

1. Экспериментальные результаты систематических исследований ионопроводящих стеклообразных неорганических материалов на основе оксидов бора, фосфора, кремния и бинарных соединений некоторых металлов I - III групп Периодической системы химических элементов, а именно, зависимости параметров электрической проводимости от состава, температуры и давления; чисел переноса ионов-носителей электрического тока, плотности, микротвердости, скорости ультразвука и упругих модулей от состава.

2. Влияние концентрации и подвижности ионов структурно-связанного водорода на миграционные свойства бесщелочных силикатных, боратных и фосфатных стекол.

3. Природа электрической проводимости бесщелочных стекол, содержащих галогенид-ионы и многозарядные катионы металлов, проявляющих в соединениях постоянные степени окисления.

4. В переносе электрического тока в малощелочных натриевоборатных и натриевофосфатных стеклах наряду с катионами Na^+ участвуют протоны. Введение оксидов щелочных металлов в бесщелочные оксидоборатные и фосфатные стекла позволяет синтезировать СТЭЛ со смешанной протонно-катионной (протонно-щелочной) электрической проводимостью.

Личный вклад автора. Соискатель принимал участие в формировании программы научных исследований в области физической химии ионопроводящих неорганических стекол. Непосредственно участвовал в постановке задач исследований и определении путей их решения, выборе объектов, планировании экспериментов.

отработке методик экспериментов, проведении измерений физико-химических свойств, обсуждении результатов и подготовки научных публикаций. Лично проводил обработку, обобщение и интерпретацию полученных результатов.

Апробация работы. Материалы исследований докладывались на научных конференциях, симпозиумах, совещаниях и семинарах (Всесоюзное совещание "Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство", Кемерово, 8-9 октября 1982 ; V Всесоюзный симпозиум "Оптические и спектральные свойства стекол", Рига, 1982; 6-я Всесоюзная конференция по фосфатам «ФОСФАТЫ-84», Алма-Ата 1984 ; VII celost. symposium o vede a vzkumu v oblasti silikatu""SILICHEM-87" BRNO, CSSR, 1987; Всесоюзный семинар «Фосфатные материалы», Апатиты, 1990; X Совещание по стеклообразному состоянию, Санкт-Петербург 1997; Международная конференция «Стёкла и твёрдые электролиты», Санкт-Петербург, 17-19 мая 1999 г.; Международная конференция «Термодинамика и химическое строение расплавов и стёкол», Санкт-Петербург, 7-9 сентября 1999 г.; XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки», Казань 21-26 сентября 2003; Международная научно-практическая конференция «Наука, технология и производство силикатных материалов. Настоящее и будущее», Москва, 14-16 октября 2003 г.; Семинары секций неорганической, а также физической и коллоидной химии РХО им. Д.И.Менделеева «Физическая химия стекла и стеклообразующих расплавов»)

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения (выводы) и приложений. Содержит 346 страниц машинописного текста, включая 107 рисунков, 85 таблиц, список цитированной научной литературы из 539 наименований.

Публикации. Результаты работы по теме диссертации опубликованы в 44 научных трудах, из них 19 статей — в академических изданиях (журналах "Физика и химия стекла" и «Журнал прикладной химии» РАН), 3 депонированные статьи, 15 - тексты и тезисы докладов на научных конференциях и симпозиумах. По результатам исследований получены 7 авторских свидетельств СССР на изобретения.

Обзор литературы. Первая глава содержит аналитический обзор основных теоретических представлений о процессах ионного транспорта в стеклообразных

материалах и результатов экспериментальных исследований электрической проводимости стекол на основе B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 в зависимости от температуры и состава. Кратко изложены теоретические положения моделей, предложенных различными авторами в качестве гипотез, объясняющих закономерности концентрационных зависимостей параметров электрической проводимости в стеклах, основными из которых являются представления Р.Л.Мюллера и сотрудников его школы.

Глава 2 посвящена критическому анализу имеющихся в литературе разрозненных, часто противоречивых данных о природе и влиянии структурно-связанной «воды» на различные свойства СТЭЛ. Проведённый анализ многочисленных литературных источников, в которых имеются сведения о влиянии воды на свойства стекол, показал, что они часто носят противоречивый характер, что связано с трудностями её количественного определения и структурной идентификации.

Термин "вода в стекле" или "структурно-связанная" вода относится к тем структурным группировкам, в состав которых входят атомы водорода и кислорода. В стёклах, синтезируемых по обычным технологиям, такими группировками могут быть "свободные" OH-группы, то есть связанные только с атомом стеклообразователя (например, Si-OH, B-OH или P-OH), и "связанные" гидроксогруппы, которые в отличие от первых, образуют водородные связи с немостиковыми атомами кислорода (например, $\equiv Si-O-H^{\delta+} \dots O^{\delta-}-Si \equiv$). Кроме того, вода в стеклах может существовать и в молекулярной форме.

Из обзора литературы следует, что:

1) Наблюдаемые экспериментальные концентрационные зависимости электрической проводимости можно интерпретировать на *качественном уровне* с позиций многочисленных моделей. Однако, параметры электрической проводимости стекол, полученные экспериментально и в результате компьютерного моделирования процессов электропереноса плохо сопоставимы между собой, что некоторыми исследователями объясняется тем, что на экспериментальные данные «влияют факторы, которые при теоретических расчетах учесть невозможно» (S.Kirkpatrick).

2) В щелочных оксидных стеклах перенос электричества осуществляется катионами Me^+ ($Me = Li, Na, K$).

3) Вопрос о природе носителей электричества в бесщелочных стеклах остается дискуссионным. Введение в стекло катионов двухвалентных (щелочноземельных)

металлов в ряде случаев приводит к возрастанию электрической проводимости. На этом основании некоторые авторы полагают, что двухзарядные ионы Me^{2+} принимают участие в переносе электричества.

4) В бесщелочных галогенсодержащих стёклах на основе ZrF_2 , BeF_2 и $Ba(PO_3)_2$ перенос электричества осуществляется только галогенид-ионами (F^- , Cl^- , Br^- и I^-).

5) Стекла, полученные по обычной технологии, всегда содержат примеси "воды", которая, присутствуя даже в малых количествах ($\sim 10^{-4}$ - 10^{-2} мас.%), оказывает существенное влияние на многие физико-химические свойства и электрическую проводимость в том числе. Согласно литературным данным получить абсолютно безводные стекла практически невозможно.

Несмотря на то, что число работ, посвященных изучению роли воды при стеклообразовании непрерывно растет, природа её влияния на многие свойства в настоящее время не выяснена.

Анализ имеющихся в научной литературе экспериментальных данных свидетельствуют о том, что содержание остаточной воды в силикатных и боратных стеклах значительно ниже, чем в фосфатных. Поэтому эффекты, вызванные присутствием воды, на свойствах фосфатных стекол проявляется более ярко.

В главе 3 приведено описание методик и техники экспериментов. Особое внимание уделено методическим аспектам синтеза и подготовки образцов для исследований, измерения температурной зависимости электропроводности при атмосферном давлении и в условиях гидростатического сжатия под действием высоких давлений (до 6000 атм); определения чисел переноса ионов, оценки электронной составляющей проводимости стекол, проведения электролиза с ртутным катодом для определения чисел переноса катионов щелочных металлов, методики исследования миграции водородсодержащих ионов - продуктов ионизации структурно-связанной воды. Кратко описаны методики измерений микротвердости, плотности (для определения концентрации ионов), скорости звука (для расчета упругих модулей). Критически рассмотрена применимость существующих методов исследования процессов электропереноса в стеклах,

Стеклообразные композиции синтезировались в шахтной лабораторной электропечи. Подготовка состава шихты, выбор температурно-временных условий синтеза и отжига галогенид содержащих стекол различных составов осуществлялись в соответствии с методикой, разработанной ранее для этого класса стекол.

Электрическая проводимость измерялась на постоянном токе с активными электродами в интервале температур 150 - 350 °С. Выборочно для некоторых составов стекол при измерениях использовались графитовые и серебряные электроды. Все измерения выполнялись по трехэлектродной схеме с заземленным охраняемым электродом. Измерения проводились в режимах нагревания и охлаждения, гистерезисных явлений при этом не наблюдалось. В пределах погрешности эксперимента результаты измерений стационарной электрической проводимости и по ГОСТ 6433.2-71 давали совпадающие величины. Погрешность измерений составляла 5-7 %.

Исследование температурной зависимости электрической проводимости стекол системы NaF-NaPO₃ в условиях гидростатического сжатия под действием высокого (до 600 МПа) давления выполнялось на тонкошлифованных плоскопараллельных образцах с серебряными электродами. Давление передавалось через силиконовое масло.

Рассмотрены существующие и используемые в настоящее время методы исследования природы носителей тока в стеклах и определения чисел переноса ионов.

Для определения природы носителей тока и их чисел переноса использовалась методика Гитторфа и её весовой вариант методика Тубандта. В соответствии методикой Гитторфа, вид заряженных частиц, а также доля их участия в процессах переноса электричества (числа переноса) определяются по изменению концентрации электролита в приэлектродных пространствах, вызванному прохождением электрического тока.

Вклад электронов в общую электропроводность оценивался с помощью поляризационной методики Лианга - Вагнера и по выполнимости законов Фарадея.

Для выяснения роли структурно-связанной воды в состав шихты при синтезе стекол вводились химические соединения, в состав которых водород входил в виде стабильного изотопа - дейтерия. Для синтеза фосфатных стекол использовались тяжелая вода, ортофосфорная кислота и гидроксиды металлов с содержанием дейтерия в изотопозамещенном положении не менее 98.3%. Шихта свинцовоборатных и свинцовосиликатных стёкол перед варкой перемешивалась с тяжелой водой. Синтез проводился в среде осушенного аргона.

В настоящей работе для регистрации участия в переносе электричества в твердых стеклах ионов, образующихся при диссоциации структурно-связанной воды, изучалась диффузия в электрическом поле стабильного изотопа водорода - дейтерия. Образцы стекол, меченые дейтерием, синтезировались по методике, описанной выше. Затем два образца (один содержащий водород в виде дейтерия, второй обычный) складывались полированными сторонами друг к другу и зажимались в ячейке. В одном опыте участвовали три пары таких образцов. К двум из этих пар прикладывалось постоянное электрическое поле, причем таким образом, что образец не содержащий дейтерия в одном положении соединялся с отрицательным, а в другом - с положительным полюсом источника постоянного электрического напряжения. Третья пара образцов, к которой поле не прикладывалось, позволяла количественно контролировать миграцию дейтерия вследствие нагревания и градиента концентрации. После прохождения заданного количества электричества эксперимент заканчивался и определялось изменение концентрации дейтерия в образцах, подвергнувшихся испытаниям.

Рассмотрение методов анализа содержания «воды» в стеклах показало, что основным недостатком методов, основанных на экстракции воды из стекломассы (термическая обработка в вакууме, барботаж сухих газов через расплав) является проблема контроля полноты удаления воды из объема стекла, а также неопределенность в количественной оценке разновидностей удаляемых из стекла водосодержащих группировок.

Анализ научной литературы показывает, что наиболее распространенным методом определения содержания воды в стеклах является ИК спектроскопия. Этот метод, базирующийся на законе Ламберта-Бугера-Бэра, позволяет измерять концентрацию воды в объеме стекла на уровне $1.4 \cdot 10^6$ г $\text{H}_2\text{O}/\text{см}^3$ ($1 \cdot 10^{19}$ протон/ см^3), что примерно в 20 раз превышает чувствительность метода ЯМР. Несмотря на то, что оптическая плотность тонких пластинок образцов стекла измеряется с помощью ИК спектроскопии достаточно просто и легко, тем не менее, точная количественная оценка содержания «воды» (ОН-групп) в стекле является сложной задачей.

В ИК спектроскопических исследованиях важное место занимает решение вопроса о формах существования воды в стекле и в связи с этим проблема идентификации полос спектра. Установлено, что вода в структуре стекла обуславливает появление в ИК спектре трех основных полос поглощения в областях:

$\sim 3700\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ (2.75 – 2.95 мкм), $\sim 2353\text{ см}^{-1}$ (3.35 – 3.85 мкм) и 1600 см^{-1} (4.25 мкм), причем их положение зависит от содержания «воды», химического состава стекла и природы стеклообразователя.

Принято считать, что в стеклах могут сосуществовать ОН-группы трех видов: свободные ОН-группы, а также связанные водородными связями различной силы (слабой и сильной). Поэтому общее количество структурно-связанной воды должно быть рассчитано как сумма этих трех разновидностей, которым соответствуют три полосы в ИК спектре (Таблица 1).

Таблица 1. Полосы поглощения различных форм структурно связанной воды в ИК спектрах стекол (по литературным данным).

Форма «воды» в стекле		Полоса в ИК спектре	
		$\nu, \text{см}^{-1}$	$\lambda \cdot 10^6, \text{м}$
ОН-группы	Свободные	~ 3704	~ 2.7
	Связанные слабой водородной связью сильной водородной связью	$\sim 2985\text{--}2587$ ~ 2353	$3.35\text{--}3.85$ 4.25
Молекулы H_2O	Свободные	3410	2.93
	связанные	1600	6.25

В структуру стекол наряду с ОН-группами может входить молекулярная вода, которая сильно затрудняет идентификацию водородсодержащих группировок по полосе в области $\sim 2,9$ мкм ИК спектра, поскольку валентные колебания молекулярной воды и свободные ОН-группы в структуре стекла имеют близкие значения волновых чисел. Общее содержание воды в стекле равно сумме концентраций водорода, входящего в различные группировки. Положение полосы поглощения, обусловленной примесными ОН-группировками в ИК спектре может существенно меняться при изменении состава стекол. Поэтому, несмотря на относительную простоту, легкость и быстроту эксперимента при ИК спектроскопическом исследовании, высокую информативность качественной идентификации различных форм воды, находящейся в структуре стекла (по положению полос в ИК спектре), количественный анализ содержания каждой разновидности воды этим методом оказывается довольно трудной задачей, решение которой в большинстве случаев может дать лишь приблизительные результаты.

Следует отметить, что количественный анализ с помощью ИКС невозможен без знания величин коэффициентов экстинкции, значения которых должны быть предварительно определены другими экспериментальными методами для всех полос поглощения, связанных с наличием воды или ОН-групп в стекле. К сожалению, величины коэффициентов экстинкции, полученные для одинаковых стекол в различных лабораториях, плохо согласуются между собой.

Для согласования коэффициентов экстинкции, рассчитанных для молекулярной воды ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$) и ОН-групп ($\epsilon_{\text{ОН}}$) в литературе используются соотношения

$$\epsilon_{\text{ОН}} = 0.53 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{или} \quad \epsilon_{\text{ОН}} \approx 0.5 \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

Теоретически прогнозировать характер изменения коэффициента экстинкции с составом стекол в настоящее время практически невозможно, поэтому для точных оценок уровня примесей воды по данным ИК спектроскопии необходимо предварительно (фактически для каждого состава) экспериментально определить свой коэффициент поглощения, что сопряжено со значительными трудностями. Таким образом, надо признать, что определение содержания воды описанными выше методами может дать лишь приблизительные, оценочные результаты.

В настоящей работе оценка содержания «воды» в стеклах проводилась на основании ИК спектров, а анализ изменения концентраций изотопов водорода (протия и дейтерия) в анодном и катодном образцах до и после проведения электролиза - масс-спектрометрическим методом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ приведены в третьей части диссертации (главы 4, 5, 6 и 7).

В диссертационной работе приведены результаты исследований ионопроводящих стекол ряда неорганических систем, которые условно можно разделить на следующие группы: бесщелочные оксидные стекла состава $\text{MeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{MeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ (Me - Ba, Pb); щелочные оксидные стекла на основе систем $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $x\text{NaX} \cdot (100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где X =: ОН, PO_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (H_2O -примесь), $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{AlO}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$; галогенид-содержащие бесщелочные фосфатные стекла систем $\text{MeF}_2 \cdot \text{BaOP}_2\text{O}_5$ (Me = Mg, Zn); 4) щелочные галогенид-содержащие оксифосфатные стекла систем $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{NaHal} \cdot \text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (Hal = F, Cl, Br, I), $\text{NaF} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{BaOP}_2\text{O}_5$, $\text{NaF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{LiF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $0.8(\text{NaF} + \text{KF}) \cdot 0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

и $0.8(\text{NaF}+\text{KF})-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и оксиборатные стекла систем $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{MeF}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

В главе 4 приведены результаты исследований физико-химических свойств и природы электрической проводимости в бесщелочных стёклах: а) оксидных систем $\text{MeO}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Pb}$); б) галогенидсодержащих фосфатных систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{MeX}$ ($\text{Me}=\text{Mg}, \text{Zn}$; $\text{X}=\text{O}, \text{F}_2, \text{I}_2$). Обсуждение проведено с привлечением имеющихся литературных данных. Результаты исследования температурно-концентрационных зависимостей электрических свойств бесщелочных стекол представлены на рис.1 - 4. Анализ имеющихся данных свидетельствует о том, что наиболее вероятной причиной наблюдаемого расхождения в результатах измерений многих физико-химических свойств, полученных различными авторами в разных лабораториях (см., например, рис.1, 2) является наличие в стеклах неконтролируемого количества примесной «воды».

Показано, что наблюдаемые на температурно-концентрационных зависимостях закономерности изменения электрической проводимости при увеличении содержания оксидов-модификаторов в стёклах систем $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ не могут быть обусловлены миграцией двузарядных ионов Me^{2+} .

С использованием методики Тубандта доказано, что ионы Me^{2+} в процессах электропереноса участия не принимают. Результаты электролиза по схеме, показанной на рис.1, бесщелочных стёкол систем $\text{PbO}-\text{SiO}_2$, $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$, содержавших примесные количества изотопов водорода (протия и дейтерия), показали, что перенос электричества осуществляется, главным образом, за счет миграции ионов H^+ .

На основании собственных и литературных данных показано, что количественные соотношения между параметрами электрической проводимости стеклообразных ТЭЛ и концентрацией протонов имеют сложный характер, зависящий от уровня и вида водородсодержащих примесей, а также температуры. Изучены физико-химические свойства стёкол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{MgF}_2$: числа переноса, электропроводность, скорость ультразвука. По мере введения MgF_2 в метафосфат бария доля участия протонов в переносе электричества уменьшается, а фторид-ионов

растет; при содержании MgF_2 60-70 мол.% осуществляется преимущественно фторидная проводимость (Рис. 3 и Рис. 4).

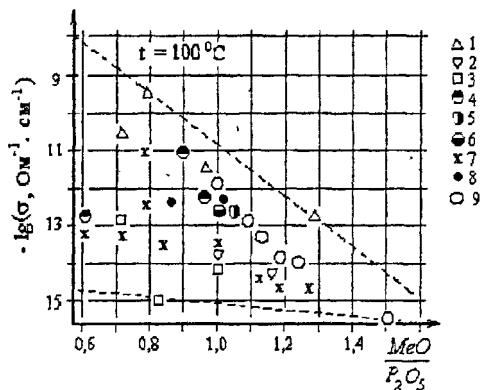


Рис. 1. Зависимость электрической проводимости стёкол систем $MeO-P_2O_5$ от мольного соотношения оксид металла / пентаоксид фосфора, где $Me =$: Mg (2); Ca (3, 5); Sr (4, 6, 8); Ba (1, 7, 9). 1, 3, 4, 7 - 9 - по литературным данным из справочника под ред. проф. О.В.Мазурина.

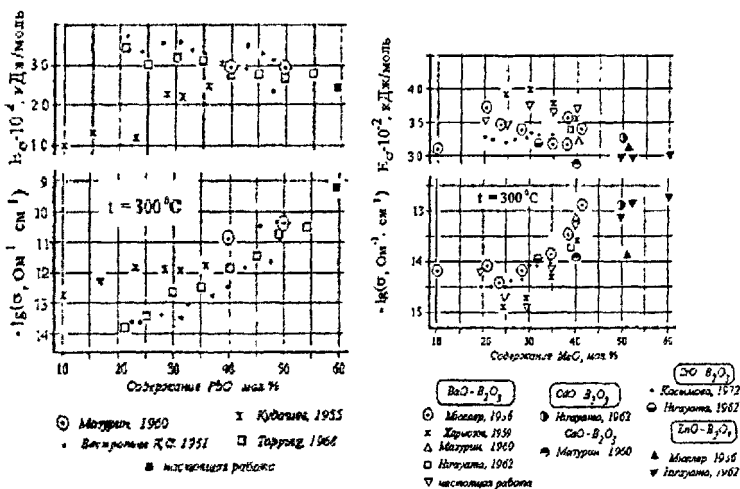


Рис. 2. Электрическая проводимость и энергия активации электропроводности стёкол систем $PbO-B_2O_3$ (слева) и $MeO-B_2O_3$, $Me = Ca, Sr, Ba, Cd, Zn$ (литературные данные по справочнику под ред. проф. О.В.Мазурина).

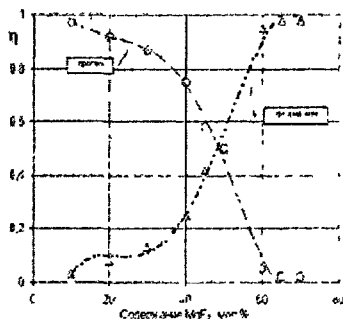
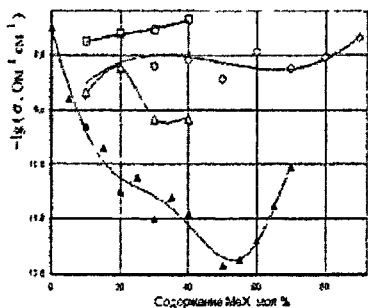


Рис. 3. Концентрационные зависимости электрической проводимости ($T=573$ К) стекол систем $Ba(PO_3)_2-MeX$ ($Me = Mg, Zn; X = O, F_2, I_2$): \blacktriangle - MgF_2 , Δ - ZnF_2-ZnI_2 , \square - ZnO (слева).

Рис. 4. Зависимость чисел переноса протонов и фторид-ионов от состава стекол системы $Ba(PO_3)_2-MgF_2$.

Впервые синтезированы и исследованы физико-химические свойства - плотность, электропроводность (Рис. 3), микротвердость, скорость звука - систем $Ba(PO_3)_2-ZnO$, $Ba(PO_3)_2-ZnF_2$, $Ba(PO_3)_2ZnI_2$.

Показано, что в бесщелочных галоенидфосфатных стеклах изученных систем имеет место смешанная - протонно-анионная проводимость ($H^+ - Hal^-$, где $Hal = F, Cl, Br, I$) (Рис. 4).

В главе 5 приведены результаты электрохимического исследования щелочных окси- и фторидно оксидоборатных стекол систем $Na_2O-B_2O_3$, $NaF-Na_2O-B_2O_3$ и $MeF_2-Na_2B_4O_7$ ($Me = Ca, Mg, Sr, Ba$).

Структура B_2O_3 в стеклообразном состоянии и стекол на его основе изучалась во многих работах. Несмотря на некоторое расхождение в деталях, большинство авторов исследований считают структурной основой боратных стекол непрерывный пространственный каркас из борокислородных группировок, где координационное число бора равно 3 и (или) 4. Четырехкоординированный бор образует неполярные структурные единицы вида $[BO_4]^{2-}$, а трехкоординированный — $[BO_3]^-$. В B_2O_3 и боратных стеклах всегда в качестве примеси присутствует водород, который сохраняется в расплаве и удалить его нагреванием не удается. Прочность закрепления

водорода в разнообразных структурно-химических фрагментах различна, а сам водород сильно влияет на координационное состояние бора.

Общепринято, что во всей области концентраций оксида натрия перенос электричества в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ осуществляется ионами натрия. Для проверки этого положения нами была изучена концентрационная зависимость электрической проводимости стекол этой системы (Рис. 5).

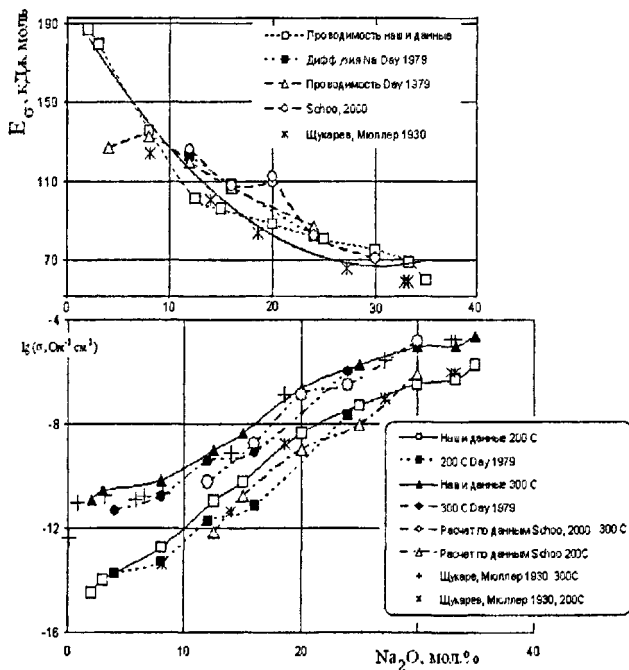


Рис. 5. Зависимость энергии активации (вверху) и логарифма удельной электрической проводимости ($t = 200$ и 300 °С), стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от содержания оксида натрия (мол.%).

Получено удовлетворительное совпадение с литературными данными. Однако, исследование природы носителей тока и их чисел переноса (Таблица 2) показало, что значения чисел переноса катионов натрия при $[\text{Na}_2\text{O}] > 15$ мол.% в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ достигается униполярная катионная проводимость ($\tau_{\text{Na}^+} = 1,01 \pm 0,02$), однако для стекла $0.15\text{Na}_2\text{O}-0.85\text{B}_2\text{O}_3$ наблюдается отклонение, выходящее за пределы погрешности эксперимента.

Таблица 2 . Истинные числа переноса ионов натрия (η_{Na^+})

в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3$.

Na_2O , мол %	η_{Na^+}	Na_2O , мол %	η_{Na^+}
15.0	0.96 ± 0.03	33.3	1.01 ± 0.03
20.0	1.00 ± 0.03	33.3*	1.00 ± 0.02
25.0	1.00 ± 0.02	35.0	1.03 ± 0.05

Примечание. * литературные данные

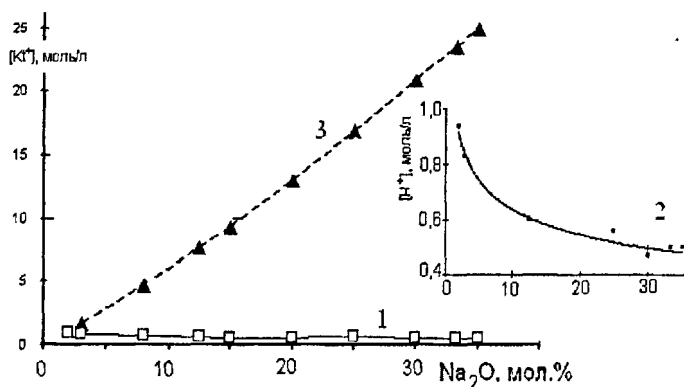


Рис. 6. Зависимость концентрации ионов водорода (1,2 - $Kt^+ = H^+$) и катионов натрия (3 - $Kt^+ = Na^+$) от содержания оксида натрия в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3$.

Сопоставление чисел переноса ионов натрия с содержанием примесного водорода показывает, что униполярная щелочная проводимость в стеклах $Na_2O-B_2O_3$ достигается при содержании Na_2O в стеклах 17 * 20 мол.%, содержание примесной «воды» при этом составляет 0.8 т 0.9 мол.%. В области концентраций оксида натрия до ~ 17 мол.% в процессах электропереноса наряду с катионами натрия принимают участие протоны.

Анализ содержания примесного водорода в структуре стекол системы $Na_2O-B_2O_3$ (Рис. 6) свидетельствует о том, что в стеклах с низким содержанием Na_2O фиксируется сравнительно высокое количество остаточной «воды» на уровне 1.5 - 1.7 мол. % H_2O .

С увеличением содержания Na_2O до ~ 12 мол. % количество остаточной «воды» снижается \sim в 1,5 раза и стабилизируется на уровне 0,7 - 0,9 мол. % H_2O . Объёмная концентрация ионов водорода при этом составляет $\sim 0,5$ моль/л, а степень блокирования водородсодержащих фрагментов структуры $\gamma \cong 9$. Можно ожидать, что примесный водород будет оказывать заметное влияние на физико-химические свойства боратных стекол. Увеличение концентрации щелочных ионов (до ~ 10 мол.%) сопровождается снижением содержания водорода (Рис. 6).

Резкое изменение параметров температурной зависимости удельной электрической проводимости наблюдается в области составов с содержанием $\text{Na}_2\text{O} > 15$ мол.%, когда доля катионов натрия в суммарной концентрации носителей тока достигает величины $\beta_{\text{Na}} = [\text{Na}^+]/([\text{Na}^+] + [\text{H}^+]) \approx 0,9$, при которой в стеклах указанных составов концентрация катионов натрия \sim в 10 - 50 раз больше концентрации протонов. Учитывая результаты измерений чисел переноса ионов Na^+ , можно предположить, что катионы щелочного металла становятся доминирующим переносчиком электричества, когда их объёмная концентрация превышает концентрацию протонов в стекле \sim в 10 раз.

Интересно отметить, что смена природы носителя тока в натриевоборатных стеклах на графиках функций $E_\sigma = f([\text{Na}^+])$, $\lg \sigma = f([\text{Na}^+])$ и $\lg \sigma_\sigma = f([\text{Na}^+])$ (или в зависимости от логарифма концентрации катионов натрия) своего отражения не получает, во всей области концентраций ионов Na^+ сохраняется монотонный непрерывный характер изменения параметров электрической проводимости.

На (Рис. 7) приведены графики $E_\sigma = f(\beta_{\text{Na}})$ и $\lg \sigma = f(\beta_{\text{Na}})$, т.е. показаны те же параметры, но в зависимости от величины β_{Na} — доли ионов натрия в общей концентрации носителей тока в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Как видно, в области значений $\beta_{\text{Na}} \approx 0,8 - 1,0$ наблюдается аномальное (многократное) изменение энергии активации и логарифмов удельной проводимости.

Согласно имеющимся литературным данным с увеличением содержания Na_2O с 12,5 до 30 мол. % в стеклах системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ объёмная концентрация ионов Na^+ растёт \sim в 2,5 раза, при этом энергия активации диффузии уменьшается примерно на 50 %. Сравнивая коэффициенты диффузии стекол с малым ($x = 12$ мол.%) и относительно большим ($x = 30$ мол.%) содержанием оксида натрия, можно заметить, что в изотермических условиях, например, при $T = 573$ К, указанное

повышение количества щелочного оксида сопровождается ростом коэффициента диффузии ^{22}Na почти в 10^5 раз.

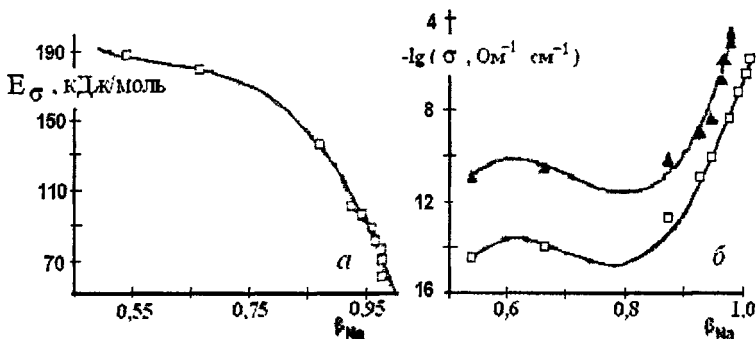


Рис. 7. Зависимости: (а) энергии активации и (б) логарифма удельной электрической проводимости при температурах \square - 200, \blacktriangle - 300 °С от величины β_{Na} в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

Таблица 3. Результаты расчета удельной электрической проводимости стекол системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ в сравнении с измеренными величинами.

Na ₂ O, мол.%	[Na ⁺], моль/л		-lg σ _{300°C}		Δ lg σ _{300°C}
	Наши данные	Литер данные	расчет	эксперимент	
15	9,4	-	8,74	8,35	~0,4
20	13,1	13,0	6,88	6,65	~0,2
30	21.1	21,0	4,81	4.65	~0,2

Параметры процессов диффузии и электрической проводимости в твердых электролитах взаимосвязаны. В табл.3 результаты измерений удельной электрической проводимости стекол системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ сопоставлены со значениями, рассчитанными для этой величины по уравнению Нернста-Эйнштейна

Для расчетов удельной электрической проводимости, обусловленной миграцией ионов Na^+ в уравнение Нернста-Эйнштейна (полагая $f=1$ и $\eta_{\text{Na}}=1$), подставлялись полученные U.Schoo с сотрудниками значения коэффициентов диффузии натрия для близких по составу стекол.

Результаты расчетов электрической проводимости для составов $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ при температурах 200 и 300 °С показаны в сравнении с измеренными величинами на (Рис. 5). Видно, что: *а)* результаты наших измерений согласуются с литературными данными; *б)* точки, соответствующие величинам удельной проводимости $\sigma_{\text{Na, расч.}}$, рассчитанным по уравнению Нернста-Эйнштейна для стекол с содержанием $\text{Na}_2\text{O} < 30$ мол. % лежат на кривых, которые располагаются ниже графиков, построенных по данным непосредственных измерений проводимости. То есть наблюдаемая проводимость выше, чем можно было ожидать исходя из параметров процесса самодиффузии. Расхождение между измеренными и вычисленными величинами удельной проводимости особенно заметно для стекол с низким содержанием оксида щелочного металла, что по-видимому обусловлено различным количеством примесного водорода.

Исследование ионного транспорта в системе $\text{NaF-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ показало, что в стёклах системы $\text{NaF-B}_2\text{O}_3$ перенос электричества осуществляется как катионами натрия ($\eta_{\text{Na}} = 0.91-0.93$), так и ионами H^+ и F^- .

В результате электрохимического исследования процессов ионного транспорта в образцах стёкол системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ в ячейках с различными электродами (ртутным катодом и анодами из амальгамы натрия, металлического серебра, стеклообразной буры) показано, что помимо катионов натрия и фторид-ионов в переносе электричества возможно участие протонов. Наблюдаемые концентрационные зависимости удельной электрической проводимости и энергии активации интерпретированы с точки зрения избирательного взаимодействия компонентов, при этом образуются оксифторидные ($\text{Na}^+[\text{FBO}_{3/2}]$) и оксидные ($\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]$) фрагменты структуры, соотношением концентраций которых объясняются концентрационные зависимости электропроводности стекол.

Введение NaCl в стекла системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ сопровождается образованием полярных хлорсодержащих фрагментов типа $\text{Na}^+[\text{Cl}^-\text{BO}_{3/2}]$, энергия диссоциации которых ниже, чем полярных структурных единиц типа $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]$. В связи с этим энергия активации электропроводности в стеклах систем $\text{Na}_2\text{O-NaCl-B}_2\text{O}_3$ по мере введения NaCl падает, а сама электропроводность растёт.

Синтезированы стекла систем $\text{MeF}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{Me} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$), для которых стеклообразование наблюдается при содержании MeF_2 вплоть до 40 мол.%. Исследование температурно-концентрационной зависимости электрической

проводимости стёкол этих систем показало, что природа щелочноземельных металлов слабо влияет на электропроводность. По данным химического анализа при введении MeF_2 до ~ 20 мол.% природа щелочноземельных ионов не влияет на потери фтора. При введении 20 - 40 мол.% MeF_2 содержание фтора в кальций, стронций и барий содержащих стёклах остаётся постоянным, а в магниевых - увеличивается за счет образования с.х.е. $[\text{MgF}_{6/3}]$.

Анализ концентрационной зависимости электрической проводимости показал, что процессы электропереноса обусловлены миграцией ионов натрия, образующихся при диссоциации с.х.е $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$ и $\text{Na}^+[\text{FBO}_{3/2}]$. По мере введения MeF_2 уменьшается суммарная концентрация ионов натрия, падает концентрация с.х.е $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$, а концентрация с.х.е. $\text{Na}^+[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]$ растёт. Основу структуры исследованных стёкол составляют полярные группировки типа $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$; $\text{Na}^+[\text{FBO}_{3/2}]$, $\text{Me}_{1/2}^{2+}[\text{BO}_{4/2}]^-$; $\text{Me}_{1/2}^{2+}[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]$; $[\text{MeF}_{4/2}]$ и неполярные с.х.е $[\text{BO}_{3/2}]$.

В главе 6 приведены результаты исследований природы электрической проводимости щелочных окси- и фторидоксифосфатных стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Электрические свойства стекол изучены в зависимости от состава, температуры и высокого давления до 600 МПа (в условиях гидростатического сжатия).

Данные для температурно-концентрационных зависимостей электрической проводимости стекол системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, где $x = 30 - 55$ мол.%. (Рис. 8) свидетельствуют о том, что с ростом концентрации катионов натрия электрическая проводимость стекол повышается.

На основании результатов собственных исследований и экспериментальных данных, имеющих в научной литературе, нами показано, что природа проводимости в стеклообразном NaPO_3 имеет электролитический характер (Таблица 4). По методике Лианга-Вагнера определён вклад электронной составляющей в общую проводимость стеклообразных метафосфатов, который не превышает 10^{-3} %.

Увеличение содержания Na_2O от 30 до 55 мол.% приводит к росту (\approx в 2,3 раза) концентрации катионов натрия с 12,2 до 28,8 моль/л и тысячекратному повышению проводимости. Энергия активации электрической проводимости при этом снижается от 171,7 до 135,0 кДж/моль, что составляет, примерно, 25 %. Плотность стекол изученных составов изменяется незначительно, сохраняя тенденцию к увеличению в

пределах 2,39 - 2,51 г/см³. При этом увеличение температуры синтеза от 700 до 1000°C ведет к повышению плотности. С повышением температуры синтеза NaPO₃ на 300 градусов проводимость уменьшается примерно в 1,5 раза, энергия активации при этом остается практически постоянной ($E_a \approx 135$ кДж/моль). При введении фторидов натрия и кадмия электрическая проводимость стекол систем $x\text{NaF}-(100-x)\text{NaPO}_3$ меняется мало (Рис. 8).

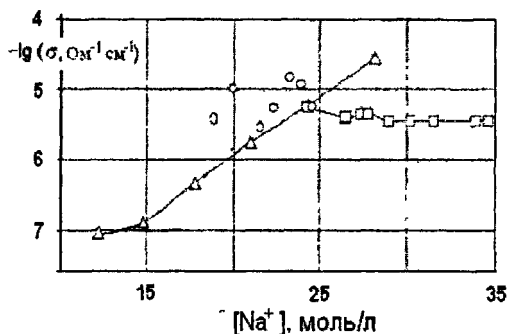


Рис. 8. Изотерма ($T = 473$ К) концентрационной зависимости удельной электрической проводимости стекол систем: Δ - $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$, \square - $x\text{NaF}-(100-x)\text{NaPO}_3$ и \circ - $x\text{CdF}_2-(100-x)\text{NaPO}_3$.

Таблица 4. Числа переноса катионов натрия в стеклообразном метафосфате натрия.

Температура электролиза, °С	η_{Na^+}	Примечание
115	0.75	Синтез при $t=1000^\circ\text{C}$ в среде осушенного аргона в течение 45 мин
135	0.95	
140	0.80	
95	0.30	Синтез при $t = 700^\circ\text{C}$ в среде осушенного аргона в течение 45 мин
107	0.50	
122	0.40	
93	0.10	Синтез при $t=1000^\circ\text{C}$ в течение 60 мин на воздухе
105	0.10	
120	0.10	
148	0.10	

Закономерности в изменении электрических свойств стёкол системы $\text{NaPO}_3\text{-NaF}$ можно объяснить тем, что введение NaF в NaPO_3 должно сопровождаться образованием оксифторфосфатных полярных с.х.е. $\left[\begin{matrix} -\text{O}^- \text{Na}^+ \\ \text{Na}^+ \text{F}^- \dots \end{matrix} \right]$, энергия диссоциации для которых выше, чем в $\text{Na}^+[\text{O}^-\text{POO}_{2/2}]$ и $\text{Na}_2^+[\text{O}^-\text{POO}_{1/2}]$. При этом один ион фтора из процессов электропереноса частично исключает два иона натрия. Наличие в структуре стекла оксидных и оксифторидных полярных с.х.е. делит ионы натрия, входящие в состав стекла, как бы на два «сорта» - ионы более и менее прочно закрепленные в структурной сетке. Следовательно, в результате образования оксифторидных полярных с.х.е. из процессов электропереноса (по крайней мере, частично) будет исключено вдвое большее количество ионов натрия.

Полагая, что введение NaF в NaPO_3 не приводит к существенному изменению механизма миграции носителей тока, так как степень блокирования оксидных полярных с.х.е. неполярными и плохо проводящими полярными с.х.е. $\gamma < 6$. Тогда электрическая проводимость стекол системы NaF-NaPO_3 будет определяться, главным образом, физико-химическими свойствами полярных с.х.е. $\text{Na}^+[\text{O}^-\text{POO}_{2/2}]$. В этом случае энергия активации электропроводности должна оставаться постоянной или незначительно возрастать из-за стерических затруднений, создаваемых оксифторидными полярными с.х.е., а также падением концентрации оксидных полярных с.х.е.

Таблица 5

0,85NaPO ₃ x0,15NaF			
- lg σ _{100°C}		- lg σ _{200°C}	
эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
7,45	7,85	5,45	5,8
0,75 NaPO ₃ x0,25 NaF			
- lg σ _{100°C}		- lg σ _{200°C}	
эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
7,55	7,9	5,45	5,75

Если справедливо это предположение, то в процессах электропереноса будут принимать участие только ~ 50 % ионов натрия, имеющихся в стекле состава $0,75\text{NaPO}_3\text{-}0,25 \text{ NaF}$. Сопоставление величин (Таблица 5) удельной электрической

проводимости экспериментально полученных с расчетными показывает справедливость сделанных предположений.

Изучение поведения веществ в условиях гидростатического сжатия под действием высоких давлений позволяет получать ценную информацию о структуре и свойствах исследуемых объектов.

Полученные в изобарных условиях экспериментальные данные для температурной зависимости электрической проводимости (Рис. 9) хорошо укладываются на прямую в координатах $\lg \sigma = f(1/T)$.

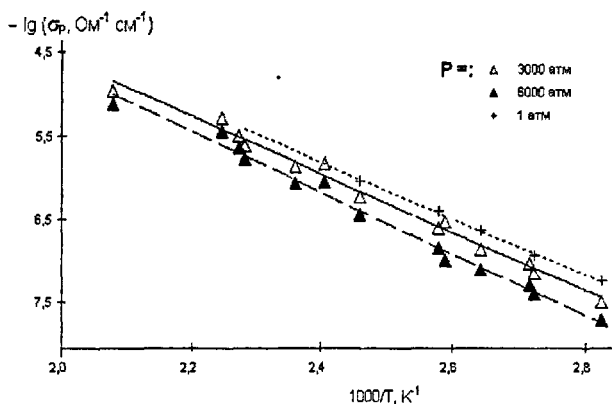


Рис. 9. Температурная зависимость удельной электрической проводимости стеклообразного NaPO_3 при атмосферном и высоких давлениях.

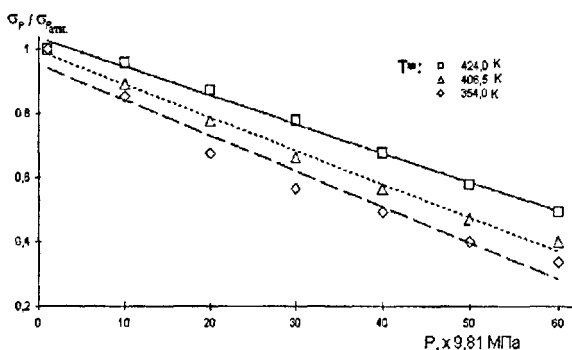


Рис. 10. Влияние высокого гидростатического давления на электрическую проводимость ($T = \text{const}$) стеклообразного NaPO_3 .

Увеличение давления от 98 до 590 МПа приводит к снижению удельной электрической проводимости (Рис. 10) в среднем \sim на $0,4 \lg \sigma$.

Результаты исследования показали, что особенности, характерные для концентрационной зависимости электрической проводимости при атмосферном давлении, сохраняются и при высоких давлениях.

Рассматривая электрическую проводимость в стеклах как активационный процесс, по экспериментальным данным для зависимости $\sigma = f(P)$ в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций можно рассчитать параметры процесса электрической проводимости: энтальпию активации ΔH^\ddagger и активационный объём ΔV^\ddagger . На основании сопоставления величин активационного и молярного V_m объёмов вещества можно сделать выводы о вероятном механизме миграции ионов.

Значения ΔV^\ddagger , рассчитанные по экспериментальным данным для зависимости $\lg \sigma = f(P)$ при $T = \text{const}$ приведены на (Рис. 11), как средние из измерений при различных температурах.

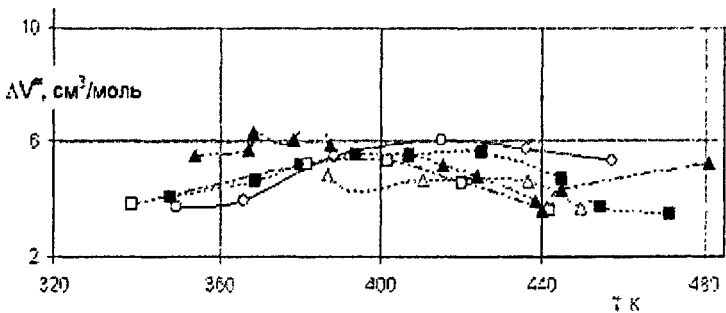


Рис. 11 . Зависимость активационного объёма от температуры для стекол системы $x\text{NaF}-(100-x)\text{NaPO}_3$, при $x = 0$ (▲); 5 (Δ); 10 (□); 15 (■); 20 (○).

Полученные нами для метафосфата натрия экспериментальные величины активационных объёмов хорошо согласуются с литературными данными, полученными при исследовании диффузии ионов натрия в стеклообразном NaPO_3 , где для давлений до 4000 атм активационный объём оказался равным $\Delta V^\ddagger = 3,43 \pm 0,21$ см³/моль ($T = 440$ К). При близких температурах наши измерения дают практически совпадающие результаты ($\Delta V^\ddagger = 3,55 \pm 0,15$ см³/моль в интервале температур 340 - 480 К).

Интересно отметить, что С. Fangano с сотрудниками при исследовании влияния высокого гидростатического давления на электрическую проводимость стеклообразного AgPO_3 и стекол на его основе получили близкие по порядку величины значения активационных объёмов (для AgPO_3 $\Delta V^\# = 4,15 \text{ см}^3/\text{моль}$, а у стекла состава $30\text{Ag}_2\text{S}-70\text{AgPO}_4$ $\Delta V^\# = 2,52 \text{ см}^3/\text{моль}$). Близость параметров процесса активации электрической проводимости может свидетельствовать о сходном характере механизмов электропереноса в фосфатных стеклах.

Взаимосвязь между активационным объёмом и энтальпией активации электрической проводимости можно выразить через упругие постоянные стекла (модуль Юнга и коэффициент Пуассона), которые рассчитываются по измерениям скорости ультразвука в стекле. Величина $\Delta H^\#$ определяется исходя из данных по температурной зависимости электрической проводимости. Результаты измерений скорости ультразвука и рассчитанные по ним значения упругих модулей использовались для вычисления величин активационного объёма $\Delta V^\#_{\text{теор}}$ (таблица 6). Из таблицы 6 видно, что $\Delta V^\#_{\text{теор}}$ и $\Delta V^\#$ имеют очень близкие значения.

Таблица 6. Величины активационных объёмов для стеклообразного NaPO_3 , алюмофторофосфатных¹ и щелочного силикатного стекла².

Свойства стёкол		Состав образцов стекол, мол. %			
		NaPO_3	20 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ -80 MeF		Щелочное силикатное стекло
			Me = Li	Me = Na	
$\Delta V^\#$	$\times 10^{-6}, \text{ м}^3/\text{моль}$	$5,1 \pm 1,0$	$4,1 \pm 0,9$	$9,4 \pm 1,0$	$3,5 \pm 0,3$
$\Delta V^\#_{\text{теор}}$		4,9	3,68	9,35	3,2
V_m		40,0	28,5	32,7	-
V_k		2,16	0,55	2,16	2.16
V_h		5,30	-	-	-
$\Delta H^\# \cdot 10^4$		Дж/моль	6,84	10,5	16,74

Примечание: 1, 2 - по литературным данным; 2 - состав стекла (мол.%)

$72.2\text{SiO}_2-21.4\text{Na}_2\text{O}-6.4\text{CaO}$.

Уплотнение стекол с электролитической проводимостью под действием высокого гидростатического давления ведёт в тому, что диссоциировавший и

перемещающийся в электрическом поле ион испытывает при своем движении дополнительные пространственно-энергетические затруднения, связанные с изменением геометрии сетки стекла и уменьшением свободного объёма, доступного для его передвижения. Как результат этого действия - снижение проводимости, что согласуется с экспериментальными данными (рис.9 и 10).

Значение минимального объёма флуктуационных микропустот V_h , (табл.6), вычисленное по данным для упругих модулей согласуется с величинами $\Delta V^{\#}_{теор}$ и $\Delta V^{\#}$. Отметим, что активационные объёмы для силикатных стекол определены при давлениях до 2 кбар, а для фосфатных - до 6 кбар, что на порядок ниже давления "пластического" уплотнения стекол, близкого по величине к их микротвердости

Молярный объём V_k катионов натрия по своей величине не превышает V_h , и $\Delta V^{\#}$ в стеклообразном $NaPO_3$, в этом отношении объёмы V_h ($\Delta V^{\#}$) можно рассматривать как пустоты в сетке стекла. Если предположить, что микропустоты имеют сферическую форму, то по значению V_h можно определить их диаметр в натриевом метафосфатном стекле. Оказалось, что полученное значение ($\sim 0,26$ мкм), в то время как среднее расстояние связи фосфор-кислород в тетраэдре $[PO_4]$ равно $\sim 0,15$ мкм.

Тип дефектов, соответствующих определенному механизму движения ионов, можно идентифицировать исходя из соотношения между величинами активационного объёма образования дефекта и молярного объёма вещества (V_m). Активационный объём, необходимый для образования пары вакансий по Шоттки и миграции соответствующих ионов, должен быть больше величины молярного объёма ($\Delta V^{\#} > V_m$). Если ионы занимают места в междоузлиях (дефекты по Френкелю) выполняется неравенство $\Delta V_d < V_m$. Из таблицы 6 следует, что $2 \Delta V^{\#} > \Delta V_d$. По данным таблицы $2 \Delta V^{\#} / V_m < 1$. А поскольку $2 \Delta V^{\#} < V_m$, а $V_m > \Delta V_d$, то в изученных фторофосфатных стеклах системы $NaPO_3-NaF$ миграция ионов-носителей электричества должна осуществляться, преимущественно, по междоузельному механизму.

Проведенные нами исследования показали, что величина активационного объёма стекол изученных составов меняется в пределах $\Delta V^{\#} \sim (3,5 - 6,0) \cdot 10^{-6}$ м³/моль (Рис. 11), то есть увеличение содержания NaF в стеклах системы $NaPO_3-NaF$ практически

не отражается на величине активационного объёма. По-видимому, механизм миграции ионов-носителей электричества в данной системе остается неизменным.

В главе 7 обсуждены электрические свойства и строение щелочных галогенидсодержащих стекол на основе метафосфатов бария и алюминия: системы $x\text{NaX}-(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $X=$: F, Cl, Br, I, OH, PO_3 , $\text{NaF-Al}_2\text{O}_3-3\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-LiF-Al}_2\text{O}_3-3\text{P}_2\text{O}_5$, $0.8(\text{NaF+KF})-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $0.8(\text{NaF+KF})-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$.

При введении галогенидов натрия более 20 мол.% ($[\text{Na}^+] \sim 2.8 - 3.0$ моль/л) электропроводность стекол систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-NaHal}$ ($\text{Hal} = \text{F, Cl, Br}$) начинает падать и при $[\text{Na}^+] \approx 4.7$ моль/л на зависимостях $\lg \sigma = X \lg([\text{Na}^+])$ и $E_\sigma = f([\text{Na}^+])$ появляются, соответственно, минимум (рис.12) и максимум. При одной и той же концентрации катионов натрия, соответствующей экстремуму, электропроводность хлоридных и бромидных стекол выше, чем фторидных. Дальнейшее повышение концентрации щелочных ионов ($[\text{Na}^+] > 4.7$ моль/л) приводит к возрастанию проводимости. При этом увеличение концентрации щелочных ионов в 1.5 - 2 раза повышает проводимость на 1 - 3 порядка величины.

Для выяснения влияния вида галогена на электропроводность щелочных галогеносодержащих фосфатных стекол на основе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ изучалось влияние эквимолекулярной замены фтора хлором в системе $0.7 \text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot (0.3 - x) \text{NaF} - x \text{NaCl}$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение второго галогена в стекло заметно повышает электропроводность. При этом температурные зависимости электропроводности стекол при $x = 0.05 - 0.25$ в пределах погрешности эксперимента описываются параметрами $\lg \sigma_0 = 2.55 \pm 0.1$, $\text{Ом}^{-1}\text{-см}^{-1}$ и $E_\sigma = 260 \pm 15$ кДж/моль.

Введение фторидов в фосфатные стекла, как известно, сопровождается их обезвоживанием вследствие частичного улетучивания водорода в виде HF из расплава при синтезе. Если же в стекле одновременно присутствуют галогены двух видов, то их летучесть понижается. Механизм улетучивания хлора, брома и иода из расплавов фосфатных стекол детально не изучен, однако данные химического анализа галогенидсодержащих фосфатных стекол показывают, что они улетучиваются в виде различных соединений. Возрастание электропроводности в ряду фтор - хлор - бром - иод можно объяснить уменьшением интенсивности обезвоживания, обусловленного изменением механизма улетучивания по мере увеличения радиуса галогена-аниона.

На рис.12 приведены результаты исследования температурно-концентрационных зависимостей удельной электрической проводимости стекол систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-NaHal}$ ($\text{Hal}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-NaPO}_3$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{-NaOH}$.

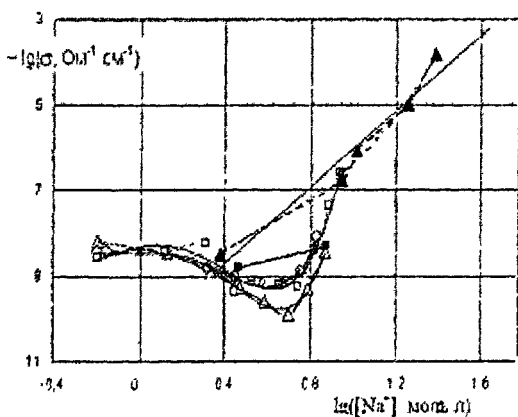


Рис. 12. Концентрационные зависимости электрической проводимости стекол систем $x\text{NaX}-(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $X = \text{F} (\Delta), \text{Cl} (\circ), \text{Br} (\square), \text{I} (+), \text{OH} (\blacksquare)$ и $\text{PO}_3 (\blacktriangle)$, в координатах $\lg \sigma = f(\lg[\text{Na}^+])$ при $t = 300^\circ\text{C}$.

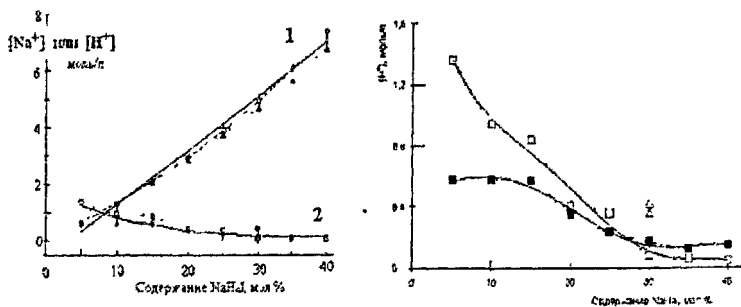


Рис. 13 (слева). Влияние содержания галогенидов натрия на концентрацию ионов натрия (1 - \diamond, \blacktriangle) и водорода (2 - \square, \times, \circ) в стеклах систем $\text{NaHal-Ba}(\text{PO}_3)_2$, где $\text{Hal} = \text{F} (\diamond, \square), \text{Cl} (\blacktriangle, \times)$ и $30(\text{NaF}+\text{NaCl})-70\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 (\circ)$.

Рис. 14. Влияние содержания галогенидов натрия на концентрацию ионов водорода в стеклах систем $\text{NaHal-Ba}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Hal} = \square - \text{F}, \blacksquare - \text{Cl}$) и $30(\text{NaF}+\text{NaCl})-70\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 (\Delta)$.

На рис.13 и 14 показаны зависимости концентраций ионов натрия и водорода от состава стекол систем $x\text{NaX}-(100-x)\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$). С увеличением содержания NaX ($X = \text{F}, \text{Cl}$) от 5 до 40 мол.% объемная концентрация катионов натрия увеличивается от 0,64 до 7,37 моль/л. При этом концентрация протонов в образцах системы $\text{NaF}-\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ в сравнении с «чистым» метафосфатом бария уменьшается ~ в 30 раз, а в стеклах системы $\text{NaCl}-\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ -примерно в 11 раз.

Согласно результатам наших исследований при введении в $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ галогенидов натрия должны образовываться полярные фрагменты структуры типа $[\text{Hal}^- \text{Ba}^{2+} \text{O}^- \text{POO}_{2/2}], [\equiv \text{P}-\text{O}^- \text{Ba}^{2+} \text{Hal}^-]; [\text{Na}^+ \text{O}^- \text{POO}_{2/2}]; \left[\begin{array}{c} -\text{O}^- \text{Ba}^{2+} \text{O}^- \\ -\text{O}^- \text{Na}^+ \end{array} \right]$ и $\left[\begin{array}{c} \equiv \text{P}-\text{O}^- \text{Na}^+ \\ \text{H}^+ \text{O}^- \text{P} \equiv \end{array} \right]$.

В результате взаимодействия протон - кислород, протон - галоген в смешанных фрагментах структуры происходит увеличение прочности закрепления как протона, так и галогена вследствие образования водородной связи, а поэтому возрастают энергия диссоциации структурных единиц этого вида и падает концентрация свободных носителей тока, которые могут принимать участие в процессах электропереноса.

С целью увеличения химической стойкости в стекла систем $\text{MeHal}-\text{MePO}_3$ вводятся соединения элементов П и Ш групп Периодической системы. Особый интерес представляет влияние соединений алюминия. Поэтому было проведено детальное исследование электрических свойств стекол системы $\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5$, полученные результаты сопоставлены с литературными данными, с которыми получено удовлетворительное совпадение. Температурно-концентрационная зависимость электрической проводимости в стеклах этой системы интерпретирована с точки зрения микронеоднородного строения стекла. Показано, что физико-химические (особенно электрические) свойства изученных стекол определяются соотношением количества полярных ($\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]$, $[\text{Na}^+ \text{O}^- \text{POO}_{2/2}]$, $\text{Na}_3^+[\text{AlF}_6]^{3-}$) и неполярных ($[\text{POO}_{3/2}]$, $[\text{AlO}_6]$, $[\text{AlF}_6]$) структурно-химических единиц. Особенности структуры, выявленные на основании интерпретации концентрационных зависимостей электропроводности, подтверждены ИК спектроскопическими исследованиями. В структурной сетке изученных стекол присутствуют группировки $[\text{PO}_4]$, связанные в пиро группы и цепи, а также структурные единицы типа $[\text{AlF}_4]$, $[\text{AlO}_3\text{F}]$, $[\text{PO}_3\text{F}]$ и т.п., которые определяют степень связанности каркаса стекла.

В стеклах систем $0.8(\text{NaF}+\text{KF}) \cdot 0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $0.8(\text{LiF}+\text{KF}) \cdot 0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ изучены температурно-концентрационные зависимости электрической проводимости. Обнаруженные на зависимостях $\lg \sigma = f(\beta_K)$, $E_\sigma = f(\beta_K)$, где $\beta_K = [\text{K}] / \Sigma [\text{Me}]$ экстремумы интерпретированы с точки зрения микрооднородного строения исследуемых стёкол. Предложенная интерпретация особенностей структуры и концентрационной зависимости электрических свойств подтверждена ИК спектроскопическими исследованиями. Показано, что ионы натрия и калия в первую очередь взаимодействуют с алюминатной составляющей структуры. Ионы лития взаимодействуют с фосфатной составляющей структуры. Различная прочность закрепления щелочных ионов во фторалюминатных и фосфатных структурно-химических образованиях сопровождается появлением экстремумов при замене щелочного иона одного типа на другой.

В главе 8 описаны некоторые области практического использования полученных результатов.

Базируясь на результатах проведенных исследований были разработаны составы ряда стекол, обладающих анионной проводимостью. Составы и физико-химические свойства некоторых разработанных в настоящей работе галогеносодержащих фосфатных стекол с анионной проводимостью приведены в таблицах 8 - 11. На составы этих стекол получены 6 авторских свидетельств СССР на изобретения.

Анализ собственных и литературных показал, что многие физико-химические свойства стекол зависят от содержания воды. Следовательно, задавая определенный режим технологического процесса варки стекла путем изменения параметров, влияющих на содержание остаточной воды в стекле, можно в определенных пределах регулировать те свойства производимых стеклообразных материалов, для которых уровень концентрации структурно-связанной воды играет важную роль. Такими свойствами, как видно из приведенной в обзоре литературы информации, являются электрическая проводимость, коэффициенты диффузии, внутреннее трение, температура стеклования, оптические и спектральные характеристики, плотность, микротвердость и многие другие.

Таблица 7. Числа переноса фторид-ионов и протонов, плотность и удельная электрическая проводимость оксифторофосфатных стекол.

Состав стекла (по синтезу) мас. %			$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$-\lg(\sigma_{573\text{ К}}, \text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1})$	η_{F^-}	η_{H^+}
Ba(PO ₃) ₂	MeF ₂	YF ₃				
Me = Ba						
58.7	34.8	6.5	3.64	6.3	0.3	0,7
44.6	31.9	23.5	3.68	5.9	0.5	0,5
38.7	23.0	38.3	3.72	5.5	0.8	0,2
Me = Mg						
73.65	26.35	-	3.68	11.55	0.95	0,05
70,55	29.45	-	3,66	11,19	0,98	0,02
67.10	32.90	-	3.64	10.85	0.98	0,02

Таблица 8. Числа переноса хлорид-ионов и протонов, плотность и удельная электрическая проводимость оксихлорофосфатных стекол.

Состав стекла (по синтезу) мас. %		кг/м ³	$-\lg(\sigma_{473\text{ К}}, \text{ Ом}^{-1}\text{ см}^{-1})$	η_{Cl^-}	η_{H^+}
Ba(PO ₃) ₂	BaCl ₂				
96,54	3,46	3.60	10.40	0.1	0,9
72,24	27,76	3,82	8,9	0,7	0,3
58,67	41,33	3.91	8.0	0.8	0,2

Таблица 9. Числа переноса бромид-ионов, протонов и некоторые физико-химические свойства оксибромфосфатных стекол.

Состав стекла (по синтезу) мас. %			$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	η_{Br^-}	η_{H^+}
Ba(PO ₃) ₂	BaBr ₂	MgO			
88.8	10.5	0.7	3.86	0.1	0,9
72.8	24.7	2.5	3.90	0.4	0,6
60.3	36.4	3.3	3.94	0.6	0,4

Таблица 10. Числа переноса йодид-ионов и протонов, плотность и упругие модули оксийодофосфатных стекол.

Состав стекла (по синтезу) мас. %			$d \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	η_{Γ}	η_{H^+}
Ba(PO ₃) ₂	BaI ₂	MgI ₂			
82.5	12.9	4.6	3.88	0.3	0,7
67.2	20.7	12.1	3.94	0.3	0,7
56.9	25.2	17.9	3.88	0.3	0,7

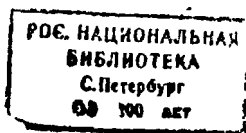
Таблица 11. Удельная электрическая проводимость и плотность оксиднофосфатных стекол с протонной проводимостью ($\eta_{H^+} = 1.00 \pm 0.05$).

Состав стекла (по синтезу) мас. %			$d \cdot 10^{-3}$ кг/м ³	$-\lg(\sigma_{573 K}, \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1})$	E_{σ} , кДж/моль
BaO	P ₂ O ₅	H ₂ O			
51.6	46.9	1,5	3.684	7,55	221
50,0	46.8	3,2	3,663	6,00	221
49.6	45.6	4,8	3.639	5,45	221

В результате проведенных исследований получены фосфатные стеклообразные композиции с протонной проводимостью и повышенной удельной электрической проводимостью (табл.12).

Стекла с протонной проводимостью могут быть рекомендованы для применения в качестве ТЭЛ в водородно-кислородных топливных элементах в качестве эмиттера протонов, в установках для высокотемпературного электролиза воды, в протонных мониторах, и т.п. Эти стекла прошли испытания в ИАЭ им.И.В.Курчатова РАН.

Предложен способ получения оксидных фосфатных стекол, позволяющий фиксировать в структуре стекла различное количество остаточной воды. Практическая важность разработанного метода защищена авторским свидетельством СССР на изобретение.



ВЫВОДЫ

В работе приведены результаты систематических исследований физико-химических свойств ионопроводящих неорганических стекол на основе оксидов B_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 и бинарных соединений некоторых металлов I - III групп Периодической системы химических элементов. Исследования, выполненные в научно-исследовательской «Лаборатории физико-химических исследований перспективных неорганических материалов» кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета) при непосредственном активном участии автора, охватывают период 1980-2004гг. Обсуждение опытных данных, полученных с помощью современных экспериментальных методов о влиянии состава, температуры и давления на свойства синтезированных стекол, проведено на основе критического анализа существующих теоретических представлений о стеклообразном состоянии вещества.

Результаты и выводы научно-исследовательской работы в краткой форме можно сформулировать следующим образом:

1. Обобщены и систематизированы результаты физико-химических исследований в ряде оксидных и оксигалогенидных стеклообразных систем, среди которых: бесщелочные боратные $MeO-B_2O_3$, силикатные $MeO-SiO_2$ ($Me = Ba, Pb$), и галогенидсодержащие фосфатные системы $Ba(PO_3)_2-MeX$ ($Me = Mg, Zn; X = O, F_2, h$), а также щелочные системы: боратные $Na_2O-B_2O_3$, $NaHal-B_2O_3$, $NaHal-Na_2O-B_2O_3$ и $MeF_2-Na_2O-B_2O_3$ ($Hal = F, Cl; Me = Mg, Ca, Sr, Ba$); фосфатные $Na_2O-P_2O_5$; $Ba(PO_3)_2-NaX$ ($X = F, Cl, Br, I, OH, PO_3$); $MeF-Al_2O_3-3P_2O_5$ ($Me = Li, Na$); $LiF-Li_2O-Al_2O_3-3P_2O_5$.

2. Проведены электрохимические исследования ионопроводящих стекол: изучены температурная и концентрационные зависимости электрической проводимости; определены природа и числа переноса носителей тока в стеклах фосфатных и боратных систем с применением методик Гитторфа и Тубандта. Вклад электронной составляющей в общую проводимость стекол изученных составов, оцененный на основании выполнимости законов Фарадея и опытов по методике Лианга-Вагнера составляет $\sim 10^{-3}$ %. Показано, что наиболее строгим методом определения природы носителей электричества в стеклообразных веществах является только методика Гитторфа. Дан критический анализ существующих физико-химических методов

исследования СТЭЛ и теоретическое обоснование методик, выбранных для изучения синтезированных стеклообразных композиций с различными типами зарядопереносящих частиц.

3. Экспериментально доказано, что многозарядные ионы в бесщелочных боратных, силикатных и фосфатных стеклах не могут служить основными носителями электрического тока. Введение в состав стекла дейтерия позволяет с помощью методики Гитторфа определить природу мобильных ионов, образующихся в результате диссоциации структурно-связанной воды. В щелочных фосфатных стеклах доля участия катионов щелочных металлов в переносе электричества существенно зависит не только от состава, условий синтеза, но и уровня содержания примесной воды. Показано, что миграционные (электрические в том числе) свойства зависят от концентрации и подвижности ионов водорода, входящих в состав ОН-группировок. Ионы, образующиеся при диссоциации структурно-связанной «воды», в бесщелочных оксидных стеклах являются основными носителями электричества, а в щелочных (натриево-) боратных и фосфатных стеклах, участвуют в переносе электричества наряду с катионами щелочного металла. В бесщелочных галогенидсодержащих стеклах перенос электричества осуществляется галогенид-анионами и протонами

4. Проанализировано соотношение между протонной, катионной (щелочной) и анионной составляющими электролитической проводимости в оксидных и оксигалогенидных стеклах. В оксидных натриевоборатных и фосфатных стеклах с малым содержанием Na_2O ионы водорода являются носителями электрического тока наряду с катионами Na^+ . Доля участия щелочных катионов в электропереносе становится доминирующей, когда их объёмная концентрация более чем на порядок превосходит концентрацию ионов водорода ($[\text{Na}_2\text{O}] \geq 20$ мол.%). В щелочных фторидсодержащих боратных стёклах системы $\text{NaF}-\text{BrO}_3$ перенос электричества осуществляется ионами Na^+ , H^+ и F^- , фторид-ионы вносят заметный вклад в перенос электричества при $[\text{F}] > 4$ моль/л. В стёклах системы $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ вклад щелочных ионов является доминирующим. Обнаружено, что в галогенсодержащих (фтор- и хлор-) фосфатных стеклах с двумя носителями электрического тока (протон - катион Na^+ , протон - галогенид-анион) изменение соотношения концентраций мобильных ионов приводит к появлению минимума на зависимости электрической проводимости стекол от состава.

5. Изучено влияние гидростатического сжатия под действием высоких давлений (до 6000 атм) на электрическую проводимость стекол систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaF}-\text{P}_2\text{O}_5$. На основании полученных результатов с привлечением литературных данных показано, что характер изменения электрической проводимости при изменении давления зависит от природы заряд переносящих частиц и механизма их миграции. С увеличением давления электрическая проводимость СТЭЛ уменьшается. Исследования показали, что величины активационных объёмов стекол системы NaPO_3-NaF составляют $\Delta V^\ddagger \sim (3,5 - 6,0) \cdot 10^{-6} \text{ М}^3/\text{моль}$ и мало зависят от содержания фторида натрия, значения ΔV^\ddagger и V_k близки по порядку величины, и, следовательно, миграция ионов не требует увеличения объёма микропустот, имеющихся в структуре стекла. Полученные результаты свидетельствуют о неизменности механизма миграции ионов-носителей электричества в данной системе.

6. Предложена интерпретация концентрационной зависимости электрической проводимости двушелочных алюмофторфосфатных стекол, в основу которой положены представления об избирательном взаимодействии ионов щелочных металлов с алюминофосфатной составляющей структуры в процессе синтеза, что приводит к ассоциации однотипных структурных единиц и микронеоднородному строению стекла.

7. На основании результатов проведенных исследований разработаны составы СТЭЛ с протонной, протонно-щелочной и протонно-анионной проводимостью. Некоторые составы разработанных стекол с ионной проводимостью защищены 6 авторскими свидетельствами СССР на изобретения, получено авторское свидетельство СССР на способ получения кислородсодержащих стекол с протонной проводимостью.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Евстропьев К.К., Петровский Г.Т., Артюшкина Н.Г., Пронкин А.А., Векслер Г.И., Нараев В.Н., и др. Стекло с анионной проводимостью. (Авт.св.СССР) А.с. № 672161. Бюл.изобретений № 25,1979.
2. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Ильин А.А., Артюшкина Н.Г., Пронкин А.А., Векслер Г.И. Стекло с анионной проводимостью по йоду. Авт.св.СССР. А.с. № 682457. Бюл. изобретений. № 32,1979.
3. Нараев В.Н., Евстропьев К.К. Ильин А.А. Артюшкина Н.Г. Пронкин А.А. Векслер Г.И. Стекло с анионной проводимостью по бром. Авт.св.СССР. А.с. № 688447. Бюл. изобретений. № 36,1979.
4. Пронкин А.А., Ильин А.А., Нараев В.Н., Гурович Е.А. О влиянии фтора на свойства стекол в системе $Va(PO_3)_2-MgF_2$ //Физ. и хим. стекла. 1980. Т.6, N 5, С.549-552.
5. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Электропроводность и природа проводимости стеклообразного метафосфата натрия //ЖПХ, 1981, Т.54, № 7, С. 1665
6. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Ильин А.А., Артюшкина Н.Г., Пронкин А.А., Векслер Г.И. др. Стекло (Авт.св.СССР) А.с. № 831755, Бюл. изобретений № 19, 1981.
7. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Пронкин А.А., Артюшкина Н.Г., Векслер Г.И., Ильин А.А. Стекло с анионной проводимостью по хлору (Авт.св.СССР) А.с. № 831756. Бюл. изобретений. № 19, 1981.
8. Ильин А.А., Нараев В.Н., Никитина И.М., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А. Спектры комбинационного рассеяния света стекол системы $Al(PO_3)_3-LiF-NaF$ стекол на основе метафосфата бария. Депонир. в ВИНТИ АН СССР 30.06.81 № 3190-81.-17с.
9. Евстропьев К.К., Нараев В.Н., Пронкин А.А. Ильин А.А. Бегак О.Ю. Стекло (Авт. св. СССР) А.с. № 935486 Бюл. изобретений № 22,1982.
10. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Пронкин А.А., Ильин А.А., Бегак О.Ю. Способ получения кислородсодержащих стекол. (Авт.св.СССР) А.с. № 923081.
11. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Ильин А.А. Пронкин А.А. Электропроводность стекол системы $NaPO_3-NaF$ при гидростатическом сжатии до 600 МПа //Физика и хим. стекла. 1982. Т.8, № 3. С.367 - 371.
12. Нараев В.Н., Евстропьев К.К. Ильин А.А. Макеев А.А. Спектры комбинационного рассеяния света в полищелочных алюмофторофосфатных стеклах. В сб.: "Оптические и спектральные свойства стекол" Тез.докл. V Вес.симп. Рига, 1982, РПИ.С.291.
13. Никольцева Н.П., Русинова Е.В., Нараев В.Н. Физико-химические свойства стекол $Na_6P_2B_{10}$ и $Na_8P_4B_{17}$. В сб.: "Неорганические жаростойкие материалы, их применение и внедрение в народное хозяйство" Тез.докл. Всесоюзного совещания. 8-9.10.1982 Кемерово, 1982, АН СССР С.74.
14. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Пронкин А.А. Природа электропроводности стеклообразного метафосфата натрия// Физика и хим. стекла, 1983. Т.9, № 1 С.93 - 98.

15. Ильин А.Л., Нараев В.Н., Елисеев С.Ю., Пронкин А.А. Стекла с несколькими видами носителей заряда. Депонир. ОНИИТЭХим г.Черкассы 04.05.83 27с. № 474хп-д83.

16. Нараев В.Н., Елисеев С.Ю. Влияние примесей воды на свойства стекол Депонир. ОНИИТЭХим г.Черкассы 05.08.82 23с. № 908 хп-д82.

17. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Электропроводность галогеносодержащих стекол на основе метафосфата бария // Физика и хим. стекла, 1984 Т. 10. № 1 С.42 - 46.

18. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Стекла с протоннощелочной проводимостью на основе метафосфата бария Тез.док.6-й Всес.конф.по фосфатам «Фосфаты-84» Алма-Ата, АН СССР.-1984, ч.2 С.239 - 240.

19. Нараев В.Н., Пронкин А.А. О природе электропереноса в стеклообразных материалах V sb.: «SILICHEM-87» VII celost.symp. o vede a vzkumu v oblasti silikatu" BRNO, 1987, VSCHT s.103-110.

20. Пронкин А.А., Нараев В.Н., Елисеев С.Ю. Электропроводность натриевообратных стекол, содержащих фтор. Физика и химия стекла, 1988 Т. 14, № 6 с.926-928.

21. Нараев В.Н., Пронкин А.А., Ильин А.А., Нараева Е.П. Подвижность ионов в фосфатных стеклах В сб.: Тез. док. Всес. сем. Фосф.мат-лы. Апатиты, 1990. ИХТРЭМС С.81 -82.

22. Пронкин А.А., Нараев В.Н., Елисеев С.Ю., Цой Тонг Бин. Электропроводность натриевообратных стекол, содержащих фтор и хлор //Физика и хим стекла, 1992 Т. 18, № 4 с.52-63.

23. Писарева Я.Я., Нараев В.Н., Ильин А.А., Пронкин А.А., Влияние водорода на проводимость бесщелочных фосфатных стёкол// Материалы I Междунар. Конф. «Водородная обработка материалов». -Донецк. ДТГУ. 1995. - 4.1. С.84 - 85.

24. Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев А.В., Лосева М.Н., Нараев В.Н. Электрохимическое изучение ионной проводимости литиевых алюмофторофосфатных стёкол - Физика и химия стекла. 1996. Т. 22. № 6. С.728 - 738.

25. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Исследование природы носителей электрического тока в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ Тез. доклада X Совещания по стеклообр. состоянию 21-23.10.97 Санкт-Петербург. СПб., -С.212-213

26. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Исследование природы носителей электрического тока в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ //Физика и хим. стекла, 1998. Т.24, № 4 . с.517 - 523.

27. Евстропьева Г.И., Соколов И.А., Тарлаков Ю.П., Нараев В.Н., Пронкин А.А. Электрические свойства и строение стёкол системы $\text{NaF}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ // Физика и химия стекла, 1998 Т.24, № 6, с.785 -794.

28. Соколов И.А., Тарлаков Ю.П., Нараев В.Н., Пронкин А.А. Электрическая проводимость и строение стёкол систем $0.8(\text{NaF}+ \text{KF})-0.2 \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $0.8(\text{LiF}+ \text{KF})-0.2 \text{Al}(\text{PO}_3)_3$ // Физика и химия стекла. 1998. Т.24, № 6. с.795 - 804.

29. Соколов И.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Пронкин А.А. О природе носителей электрического тока в бесщелочных стёклах на основе оксидов кремния, бора и фосфора // Физика и химия стекла. 1999. Т.25. № 6. С.593 - 612.

30. Пронкин А.А., Ильин А.А., Нараев В.Н., Никольцева Н.П. Электрическая проводимость стекол системы $\text{NaPO}_3\text{-CdF}_2$ // Международная конф. «Стекла и твёрдые электролиты» : Тез. докл. - СПбГУ.- СПб., 1999. С.155.

л. Пронкин А.А., Мурин И.В., Нараев В.Н., Соколов И.А. Микронеоднородное строение и электрические свойства щелочных фторсодержащих алюмофосфатных стёкол // Международная конф. «Стекла и твёрдые электролиты» : Тез. докл. - СПбГУ.-СПб., 1999. С.119.

32. Пронкин А.А., Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А. Концентрационная зависимость электропроводности фторсодержащих натриевоборатных стёкол // Международная конф. «Стекла и твёрдые электролиты» : Тез. докл. - СПбГУ.- СПб., 1999. С.147.

33. Соколов И.А., Нараев В.Н., Пронкин А.А. Влияние иона фтора на электрические свойства и структуру стекол системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ // Физика и химия стекла. 2000. Т.26. № 6. С.853 - 860.

34. Соколов И.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н., Пронкин А.А. О природе носителей тока в стеклах системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // Физика и химия стекла. 2000. Т.26. № 6. С.848-852.

35. Соколов И.А., Нараев В.Н., Носакин А.А., Пронкин А.А. Влияние MeF_2 ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на электрические свойства стёкол систем $\text{MeF}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Физика и химия стекла. 2000. Т.26. № 4. С.548 - 557.

36. Пронкин А.А., Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А. Концентрационная зависимость электропроводности фторсодержащих натриевоборатных стёкол // Физика и химия стекла. 2000. Т.26. № 3. С.385 - 392.

37. Соколов И.А., Нараев В.Н., Пронкин А.А., Устинов Ю.Н., Нараев А.В. Электрохимическое исследование природы носителей тока в натриевых оксифторидных стёклах // Физика и химия стекла. 2001. Т.27. № 4. С.573 -583.

38. Соколов И.А., Нараев В.Н., Мурин И.В., Пронкин А.А., Нараев А.В. Электрохимическое исследование стёкол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // ЖПХ. 2002. Т. 75 , № 8. С.1266-1273.

39. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Протонная проводимость в бесщелочных оксидных силикатных стеклах // Труды международной научно-практической конф. «Наука и технология силикатных материалов - настоящее и будущее», Москва, 14-17 октября 2003 г.: - М., РХТУ им. Д.И.Менделеева. - 2003. Том III. Секция стекла и стеклокристаллических материалов. С. 140 - 149.

40. Нараев В.Н., Пронкин А.А. Стекла со смешанной ионной проводимостью// Труды международной научно-практической конф. «Наука и технология силикатных материалов - настоящее и будущее», Москва, 14-17 октября 2003 г.: - М., РХТУ им. Д.И.Менделеева. - 2003. Том III Секция стекла и стеклокристаллических материалов. С.132-139.

41. Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Электрические свойства и микронеоднородное строение стекол системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ // Труды XVII

Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки».- Казань, 21-26 сентября 2003 г.: Тез. докл. - Казань., 2003. 486 С.117.

42. Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А., Пронкин А.А. Электрическая проводимость и природа носителей тока в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ // Труды XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки».- Казань, 21-26 сентября 2003 г.: Тез. докл. - Казань., 2003. 486 С.С.118.

43. Нараев В.Н., Ильин А.А., Пронкин А.А., Никольцева Н.П. Исследование координационного состояния ионов цинка в стеклах системы $\text{NaPO}_3-\text{CdF}_2$ // Труды XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки».- Казань, 21-26 сентября 2003 г. : Тез. докл. - Казань., 2003.486 С. СПб.

44. Нараев В.Н. Влияние «воды» на физико-химические свойства стекол // Физика и химия стекла. 2004. Т.30. № 5. С. 499-530.