

УДК 666.11.01:539.219.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. К. ЕВСТРОПЬЕВ, Г. И. ВЕКСЛЕР, Б. С. КОНДРАТЬЕВА

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ С АНОМАЛЬНО
ВЫСОКОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 14 XI 1973)

Как известно, щелочные кислородные стекла в твердом состоянии являются диэлектриками с униполярной катионной проводимостью. Вследствие малой подвижности катионов в твердых стеклах, последние используются в электротехнике и радиоэлектронике в основном в качестве электроизоляционных материалов.

Противоположная задача — создание стекол с высокой ионной проводимостью, которые могли бы найти применение во многих областях техники, в частности в электрофизике и радиоэлектронике, не решена, причем до последнего времени считалось, что существенно повысить ионную электропроводность стекла практически невозможно. Единственным реальным путем повышения ионной проводимости стекол было увеличение содержания в них переносчиков электричества, т. е. ионов щелочных металлов. Однако увеличение их содержания в стекле приводит к двум осложняющим обстоятельствам — к возрастанию кристаллизационной способности (расстекловыванию) и резкому падению химической устойчивости. Вследствие этого на практике используются стекла, содержащие, как правило, не более 20 мол. % Me_2O , с добавками других поливалентных окислов, которые повышают их химическую устойчивость и уменьшают кристаллизационную способность, делают стекло более «технологичным», но значительно снижают электропроводность.

Необходимость разработки неорганических материалов, в том числе и стеклообразных, обладающих новыми эксплуатационными и физико-химическими свойствами, привела к тому, что в последние годы была установлена принципиальная возможность получения стекол на основе таких стеклообразователей, как BeF_2 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$. Было показано (¹, ²),

Таблица 1
Сравнение некоторых технологических и физико-химических свойств
силикатного и оксифторфосфатного стекол

Состав стекла, мол. %	Т-ра варки, °C	Продолжит. варки	Уд. объемное со- противление, ом·см		
			20°	150°	300°
$20\text{Na}_2\text{O} + 10\text{CaO} + 70\text{SiO}_2$	1450—1500	7 час.	$5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^5$
$30\text{Li}_2\text{O} + 50\text{LiF} + 20\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	900—950	15—30 мин.	$2 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^2$

что в некоторые из них можно ввести до 70—85 мол. % фторидов щелочных металлов без существенной потери стеклообразующих свойств и химической устойчивости.

В настоящей работе удалось синтезировать стекла на основе фторида и окиси лития и метафосфата алюминия (общей формулы $\text{LiF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$), содержащие до 80—85 мол. % $\text{LiF}+\text{Li}_2\text{O}$ и имеющие наиболее высокую ионную проводимость среди всех неорганических материалов, находящихся в стеклообразном состоянии (³). Стекла обладают высокой химической устойчивостью (1-й гидролитический класс по отношению к воде), легкоплавки и имеют относительно малую кристаллизационную способность (табл. 1).

Исследование температурно-концентрационных зависимостей электропроводности систем $\text{MeF} - \text{Al}(\text{PO}_3)_3$, где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, позволило выявить следующие закономерности:

1. Увеличение ионного радиуса щелочного катиона в ряду $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ приводит к резкому возрастанию сопротивления (рис. 1).

2. Замещение одного фторида щелочного металла на другой (например, LiF на KF и т. п., рис. 2) приводит к появлению эффекта, аналогичного

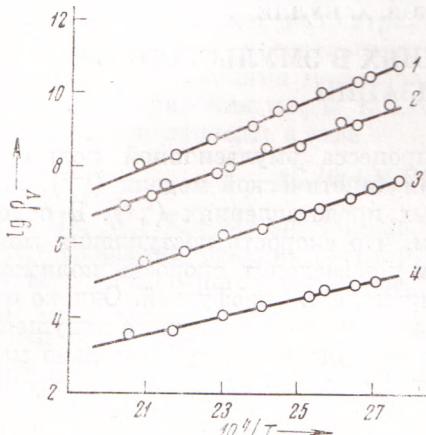


Рис. 1

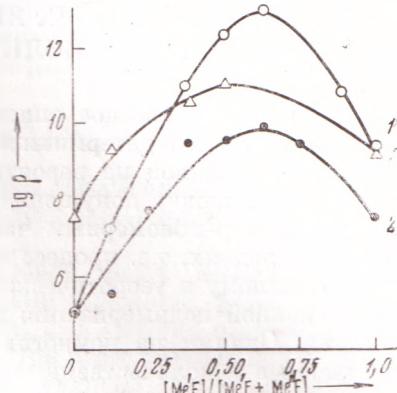


Рис. 2

Рис. 2. Влияние замены $\text{Me}'\text{F}$ на $\text{Me}''\text{F}$ на удельное сопротивление стекол (при 100°C), содержащих x мол. % $\text{Me}'\text{F}$, $(80-x)$ мол. % $\text{Me}''\text{F}$, 20 мол. % $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. 1 – система $\text{LiF}-\text{KF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 2 – $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, 3 – $\text{NaF}-\text{KF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

хорошо известному в оксидных стеклах под названием «полищелочного». Так же как и в оксидных стеклах, этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше различаются размеры катионов щелочных металлов.

Исследование чисел переноса щелочных катионов в расплавах систем $\text{NaF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ и $\text{CsF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ с использованием радиометрического метода⁽⁴⁾ (изотопы Na^{22} и Cs^{134}) показало, что эти расплавы обладают униполярной катионной проводимостью (табл. 2).

Аналогичный вывод можно сделать и для твердых стекол на примере системы $\text{NaF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, сравнивая экспериментально измеренную электропроводность и рассчитанную с помощью обобщенного соотношения Эйнштейна – Нернста из непосредственных измерений коэффициентов диффузии ионов Na^+ ⁽⁵⁾.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Таблица 2

Числа переноса щелочных катионов в расплавах, содержащих 70 мол. % MeF и 30 мол. % $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ при 850°C (по данным⁽⁴⁾)

Система	n_{Na}	n_{Cs}
$\text{NaF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	$0,96 \pm 0,08$	–
$\text{CsF}-\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	–	$0,96 \pm 0,02$

Поступило
3 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Новоселова, Усп. хим., т. 28, № 1, 34 (1959); K. S. Eustropiev, G. T. Petrovski, W. D. Challev, IX Internationaler Glaskongress, Versailles, Sept., v. 1, 1971, p. 485.
2. Л. Н. Урусовская, В. Н. Костомарова, Р. И. Синикас, ЖПХ, т. 41, № 3, 500 (1968).
3. К. К. Евстропьев, Б. С. Кондратьева и др., Авт. свид. № 313794 с приоритетом от 3 июля 1970, Бюлл. изобр. № 27 (1971).
4. И. А. Иванов, В. П. Шведов и др., Электрохимия, т. 7 (4), 560 (1971); И. А. Иванов, К. К. Евстропьев и др., Тез. III Всесоюзной симпозиума по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972.
5. К. К. Евстропьев, Диффузионные процессы в стекле, Л., 1970.