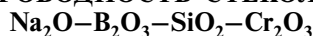


КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 666.11.7:661.875.33-13

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



© 2024 г. Лаврова М. К.^{1,2}, Конон М. Ю.¹, Семенова Е. А.¹, Данилович Д. П.²,
Саратовский А. С.^{1,2}

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН
Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 24–26/49, лит. А
e-mail: grasefourage@gmail.com

Поступила в редакцию 27.12.2023

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

Изучены электрические свойства стекол составов $8\text{Na}_2\text{O}-(22-x)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-x\text{Cr}_2\text{O}_3$, где x варьируется от 0.3 до 6 мол.%, термообработанных при 550°C в течение 48 ч. Структура стекол была исследована методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Установлено, что во всех стеклах выбранных составов в процессе термообработки формируется двухкаркасная ликвационная структура, а также кристаллизуется фаза эсколаита ($\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$). При сравнении полученных значений электрического сопротивления и энергии активации электропроводности хромосодержащих стекол и стекла без Cr_2O_3 состава $8\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$, а также железосодержащих стекол похожих составов высказано предположение о том, что исследованные стекла с Cr_2O_3 обладают ионной проводимостью, значения удельного объемного сопротивления хромосодержащих и железосодержащих стекол не отличаются друг от друга. Введение Cr_2O_3 в натриевоборосиликатные стекла не оказывает влияния на электропроводность.

Ключевые слова: система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$, двухфазные стекла, электропроводность, эсколаит.

DOI: 10.31857/S0132665124020158, **EDN:** QWYAAB

ВВЕДЕНИЕ

Большинство коммерческих составов боросиликатных стекол, помимо основных стеклообразующих компонентов, содержат значительное количество других составляющих, в том числе оксидов переходных металлов, поэтому разработка точных соотношений «структура — свойства» для расширенных диапазонов составов является одной из основных задач в науке о боросиликатном стекле и представляет интерес для стекольной промышленности [1]. Присутствие оксидов переходных металлов может придавать стеклу магнитооптические, полупроводниковые и ферромагнитные свойства [2]. Легирование стекол ионами хрома позволяет создавать материалы, перспективные для применения их в качестве светофильтров [3], оптических и электронных устройств, а также катодных

материалов в аккумуляторных батареях [4]. Введение оксидов хрома благоприятно влияет на электрические и диэлектрические свойства различных стекол [5]. Однако сведения об электрических свойствах хромосодержащих натриевоборосиликатных (НБС) стекол в литературе довольно ограничены. В связи с этим данная работа посвящена исследованию влияния введения Cr_2O_3 на электропроводность двухфазных НБС стекол.

Стекла составов (по синтезу, мол.%) $8\text{Na}_2\text{O}-(22-x)\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2-x\text{Cr}_2\text{O}_3$, где x меняется от 0.3 до 6 мол.% были синтезированы традиционной варкой из шихты. В качестве исходных компонентов были использованы Na_2CO_3 марки «х.ч.», H_3BO_3 и Cr_2O_3 марки «ч.д.а.», SiO_2 в виде молотого особо чистого кварцевого стекла марки КВ (ГОСТ 15130-86). Варку стекол осуществляли в платиновом тигле в силитовой печи с непрерывным перемешиванием расплава платиновой мешалкой в течение 2 ч при температуре 1450–1550°C. Полученную стекломассу отливали на подогретую металлическую пластину и помещали в электрическую муфельную печь, где проводили отжиг стеклянных блоков в течение 5–6 мин при температуре 560–650°C. Далее блоки выдерживали в выключенной печи, где они остывали до комнатной температуры. Затем отоженные стекла подвергали термообработке на воздухе в муфельной печи при температуре 550°C в течение 48 ч для инициации процесса фазового разделения. Синтезированные стекла были проанализированы с помощью методик аналитической химии [6].

Для исследования морфологических особенностей распределения фаз в стеклах использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего (растрового) электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN Brno, s.r.o., Чешская Республика). Свежий скол образцов стекол предварительно протравливали в 5% водном растворе HF в течение 5 сек. Затем на поверхность образцов с помощью магнетронного напыления наносился тонкий слой углерода. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов детектора обратно рассеянных электронов — в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 30 кВ.

Идентификация кристаллических фаз в стеклах осуществлялась методом рентгенофазового анализа (РФА) на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$, база данных PDF-2.

Определение удельного объемного сопротивления (ρ) в температурном интервале 100–400°C со скоростью нагревания 5°C/мин проводилось с помощью тераомметра Е6–13М в измерительной ячейке с графитовыми электродами. В качестве образцов использовались плоскопараллельные стеклянные пластины с нанесенным на их поверхность графитом.

Величину удельной электропроводности (σ) определяли по уравнению:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{\Sigma}}.$$

К полученным зависимостям логарифма удельной электрической проводимости ($\lg\sigma$) от обратной температуры ($1/T$) применяли линейную аппроксимацию в соответствии с уравнением:

$$\lg\sigma = a + b \frac{1}{T}.$$

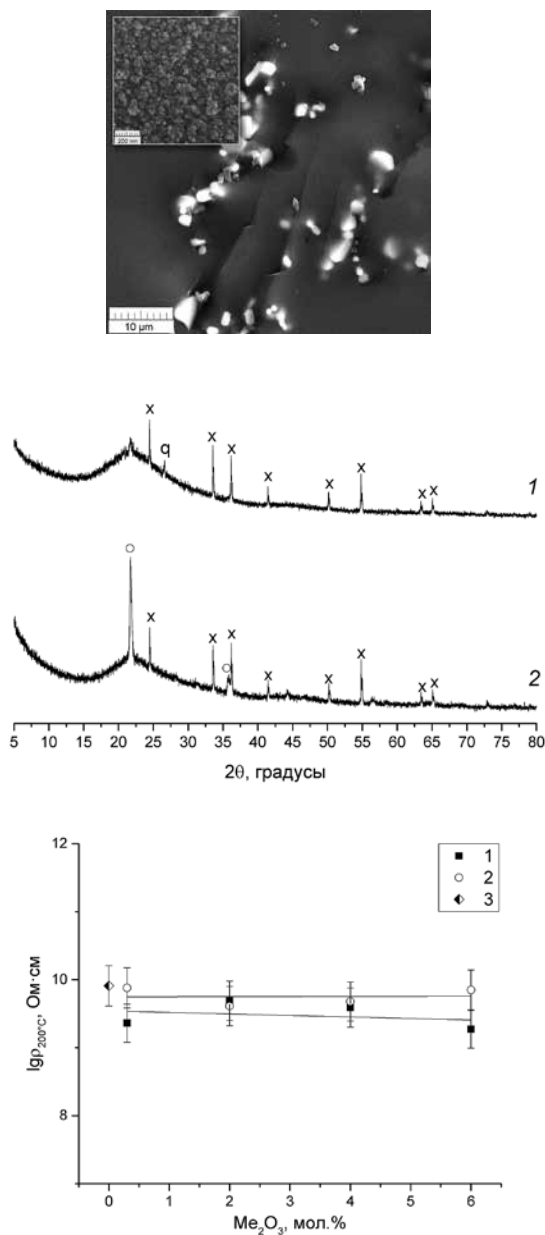


Рис. 1. (а) — микрофотография стекла 8/70-2, термообработанного при 550°C в течение 48 ч. Врезка — съемка с помощью детектора вторичных электронов (рельеф). Увеличение — 100 тыс. раз. Фон — съемка в режиме контраста по среднему атомному номеру. Увеличение — 5 тыс. раз; (б) дифрактограммы стекла 8/70-2 после отжига (кривая 1) и термообработанного при 550°C в течение 48 ч (кривая 2). Обозначения на рисунке соответствуют кристаллическим фазам: x — $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (85-0869); q — кварц (86-1630), пустой круг — кристаллит (82-1410); (в) зависимость логарифма эффективного электрического сопротивления при температуре 200°C от содержания Me_2O_3 (Me = Cr, Fe) в мол.% по синтезу для исследованных стекол, термообработанных по режиму: 1 — хромосодержащие стекла, термообработанные при температуре 550°C, 48 ч; 2 — железосодержащие стекла, термообработанные при температуре 550°C, 144 ч; 3 — стекло 8/70, термообработанное при температуре 550°C, 144 ч.

Коэффициенты a и b рассчитывали методом наименьших квадратов. Значения энергии активации (E_a) с погрешностью $\pm 8\%$ определяли с помощью уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

С помощью метода СЭМ было установлено, что во всех синтезированных стеклах в результате термообработки формируется двухкавказная ликвационная структура (рис. 1, а, врезка), на фоне которой также фиксируются кристаллические включения. При съемке в режиме контраста по атомному номеру эти включения имеют светлый оттенок, что указывает на присутствие в них ионов хрома (рис. 1, а, фон).

По результатам РФА установлено, что единственной хромсодержащей кристаллической фазой для всех стекол, как отожженных, так и термообработанных (кроме 8/70–0.3, который является рентгеноаморфным), является $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (эсколаит) (рис. 1, б). Именно эти кристаллы присутствуют на микрофотографиях в качестве светлых включений. Для отожженных стекол характерно присутствие слабого пика кварца, внесенного из сырьевых материалов (рис. 1, б, кривая 1). После термообработки для всех стекол пик кварца исчезает, но появляются характерные пики кристобалита (рис. 1, б, кривая 2).

Полученные значения энергии активации для исследованных стекол сравнивались с НБС стеклом состава $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (8/70) без Cr_2O_3 . Из таблицы видно, что значения E_a исследованных стекол с увеличением содержания Cr_2O_3 практически не отличаются от значения E_a для стекла без оксида хрома (III). Отсутствие значительных отклонений в величинах E_a косвенно указывает на неизменный характер проводимости.

Было проведено сравнение полученных значений удельного электросопротивления с НБС стеклом 8/70 без Cr_2O_3 и с железосодержащими НБС стеклами близких составов (рис. 1, в) по данным [6]. Величины удельного сопротивления хромсодержащих стекол практически не отличаются от тех же показателей стекла 8/70 и стекол с Fe_2O_3 . Можно предположить, что Cr_2O_3 не оказывает влияния на

Таблица. Составы стекол по анализу (мол.%), энергия активации (E_a , эВ) и коэффициенты a и b уравнений, описывающих зависимости электропроводности от обратной температуры для стекол различных составов

Обозначение стекла*	Состав по анализу, мол.%				E_a , эВ***	a	b, K
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Cr_2O_3			
8/70**	71.9	20.4	7.6	—	1.07	2.42 ± 0.09	-5879 ± 56
8/70–0.3	71.37	21.03	7.27	0.33	1.15	2.89 ± 0.05	-5786 ± 26
8/70–2	71.53	19.58	7.15	1.74	1.16	2.63 ± 0.20	-5866 ± 107
8/70–4	72.00	17.31	7.04	3.65	1.15	2.60 ± 0.24	-5789 ± 131
8/70–6	71.60	15.56	7.10	5.73	1.08	2.24 ± 0.19	-5440 ± 101

*Числа в обозначении стекла соответствуют содержанию компонентов (по синтезу, мол. %): первое — Na_2O , второе через дробь — SiO_2 , последнее через дефис — Cr_2O_3 .

**Также содержит Al_2O_3 в количестве 0.1 мол. %, по данным [7]. Значения E_a , a и b приведены по данным [6].

электропроводность НБС стекол. Перенос электричества осуществляется ионами Na^+ , вносимыми с Na_2O , содержание которого одинаково для всех стекол. Стоит отметить, что в данных стеклах проводящей является не вся площадь образца, а только площадь проводящей химически нестойкой фазы. Отсутствие диаграммы состояния четырехкомпонентной системы не позволяет определить объем натрийсодержащей проводящей фазы и коэффициент извилистости каналов этой фазы по толщине для исследованных хромсодержащих стекол. Следовательно, площадь нестойкой проводящей фазы не учитывалась, поэтому измеренное сопротивление нельзя считать удельной величиной, в связи с чем условно назовем его эффективным.

На основе полученных экспериментальных данных, согласно которым значения E_a и $\lg \sigma$ хромсодержащих стекол не отличаются от этих величин для стекла 8/70 без Cr_2O_3 и железосодержащих стекол, можно заключить, что исследованные стекла обладают ионной проводимостью. Присутствие эсколаита не меняет ход кривых $\lg \sigma = f(1/T)$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00086 (<https://rscf.ru/project/22-73-00086/>) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hubert M., Faber A. J.* On the structural role of boron in borosilicate glasses. // *Physics and Chemistry of Glasses*. 2014. V. 55. № 3. P. 136–158.
2. *Степанов С. А., Зарубина Т. В., Игнатьев Е. Г., Скороспелов В. И.* Взаимодействие ионов железа и хрома в стеклах // *Физ. и хим. стекла*. 1979. Т. 5. № 3. С. 354–360.
3. *Мамедов Э. К.* Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на степень окисления ионов Cr, Mo, Co в высококремнеземных стеклах // *Физ. и хим. стекла*. 2012. Т. 38. № 4. С. 502–508.
4. *Ravi Kumar G., Gopi Krichna M., Rao M. C.* Cr^{3+} , doped $\text{NaF-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramic materials for optoelectronic device application // *Optik*. 2018. V. 173. P. 78–87.
5. *Singh A. K., Gautam C. R., Madheshiya A., Dwivedi R. K.* Doping effect of CrO_3 on crystallization and dielectric behavior of strontium titanate borosilicate glass ceramics // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2017. V. 28. P. 4161–4169.
6. *Конон М. Ю.* Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Дис. кан. хим. наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия. СПб, 2016. 139 с.
7. *Антропова Т. В.* Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем: Дис. док. хим. наук по специальности 02.00.04 — Физическая химия. СПб., 2005. 588 с.