

## ПОЛИАНИОННЫЙ ЭФФЕКТ В СТЕКЛАХ С УНИПОЛЯРНОЙ АНИОН-ГАЛОГЕНИДНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

*Проведен анализ полианионного эффекта (ПАЭ) в стеклах с униполярной анион-галогенидной проводимостью. Предложены аналитические выражения для такого расчета, дающие удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.*

**Ключевые слова:** полианионный эффект, полищелочной эффект, электрическая проводимость, числа переноса, природа проводимости, аддитивность электрической проводимости.

V. Kogan, T. Shakhparonova

### Polyanion Effect at its Manifestation in Pure Form

*A comparative analysis of polyanion effect is carried out at its manifestation in the pure form, i. e. with participation in process of electromigration only galogenid-ions, with polyalkali effect. It is shown that the expressions used for calculation of electric conductivity of two-alkaline glasses cannot be directly applied to the calculation of electric conductivity of two-galogenid glasses. Analytical expressions for such a calculation giving satisfactory compliance of the calculated and experimental data are offered.*

**Keywords:** polyanion effect, polyalkali effect, electrical conductivity, transport numbers, nature of conductivity, additivity of electric conductivity.

В работах [6; 8] было сделано заключение о том, что полищелочной эффект (ПЩЭ) является частным случаем более общего явления. Установление анион-галогенидного переноса в твердых стеклах поставило вопрос о возможности проявления в смешанногалогенидных стеклах эффекта, аналогичного ПЩЭ. Впервые данный эффект, названный по аналогии с ПЩЭ полианионным эффектом (ПАЭ), был установлен в галогенидсодержащих фосфатных стеклах [8]. Однако, как было показано в работах [6; 7], наряду с галогенид-ионами в этих стеклах в процессе переноса электричества участвуют и ионы, образующиеся при диссоциации структурно связанной воды.

А.А. Пронкин и В.Е. Коган в работе [3] впервые (без приведения конкретно исследованных составов и экспериментальных данных) указали на наличие ПАЭ в стеклах псевдобинарной системы  $PbO \cdot SiO_2 - Pb(F, Cl)_2$ .

Наши исследования стекол системы  $PbO \cdot SiO_2 - Pb(Hal)_2$ , где  $Hal = F, Cl, Br, I$ , указали на возможность введения в метасиликат свинца рекордно высоких концентраций галогенидов. Так, максимальное содержание галогенидов по синтезу достигало 75,28 мол. %  $PbF_2$ , 23,42 мол. %  $PbCl_2$ , 18,81 мол. %  $PbBr_2$  и 17,69 мол. %  $PbI_2$ , при этом, по данным химического анализа (методики синтеза стекол, проведения их химического анализа, изучения физико-химических свойств и обработки экспериментальных результатов идентичны рассмотренным в работе [1]), летучесть галогенов при максимально достижимом содержании галогенидов в стекле в расчете на F, Cl, Br, I составила соответственно 0,88, 0,36, 0,66, 0,99 мас. %.

Определение чисел переноса галогенид-ионов показало, что униполярный анион-галогенидный характер проводимости достигается лишь для хлоридсодержащих составов с содержанием  $PbCl_2$  — 23,42 мол. % и для фторидсодержащих стекол, начиная с содержания  $PbF_2$  14,77 мол. %. Поэтому для исследования ПАЭ были выбраны стекла системы  $PbO \cdot SiO_2 - Pb(F, Cl)_2$  с суммарным содержанием галогенидов свинца 23,42 мол. %.

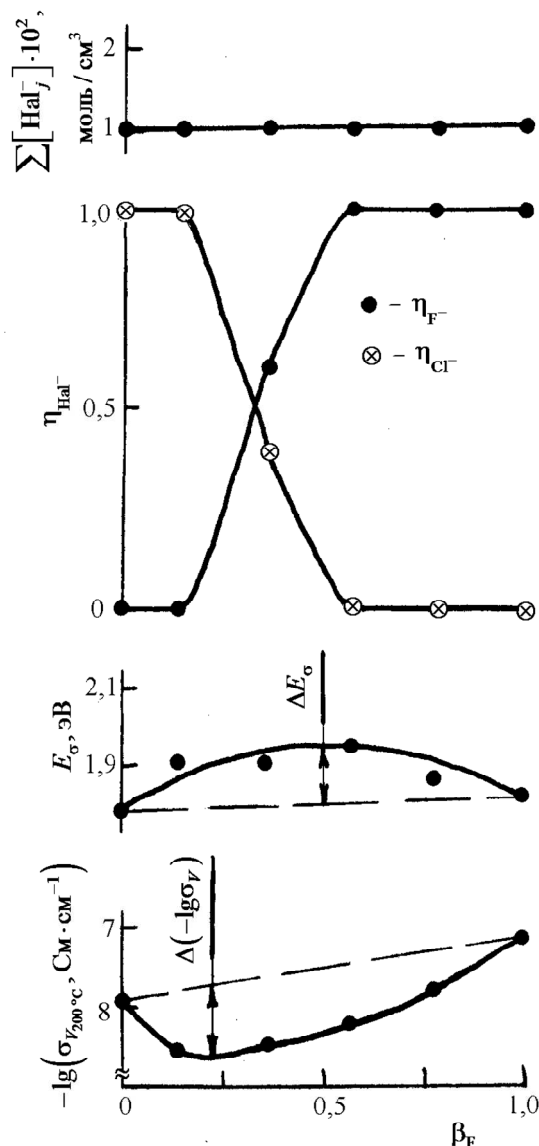
Как видно из рисунка, в рассматриваемых стеклах (в пределах погрешности эксперимента, не превышающей  $\approx 5\%$ ) имеет место униполярная анион-галогенидная проводимость, т. е. сумма чисел переноса галогенид-ионов равна единице, и наблюдается ПАЭ, глубина которого по электрической проводимости составляет  $\Delta \lg \sigma_V \approx 1,0$  порядок, а по энергии активации электрической проводимости —  $\Delta E_\sigma \approx 0,15$  эВ.

Изменение электрической проводимости ( $\sigma_V$ ), ее энергии активации ( $E_\sigma$ ), чисел переноса галогенид-ионов ( $\eta_{Hal^-}$ ) при 200 °С и суммарной объемной концентрации галогенид-ионов ( $\sum [Hal^-]$ )

в зависимости от величины

$$\beta_F = \frac{[F^-]}{[F^-] + [Cl^-]}$$

для стекол системы  $PbO \cdot SiO_2 - Pb(F, Cl)_2$  с суммарным содержанием галогенидов свинца 23,42 мол. %



Нами проведена проверка применимости правила аддитивности, предложенного Р. Л. Мюллером [5] для двухщелочных стекол, и его модификации, предложенной А. А. Пронкиным [6], для учета специфических особенностей строения двухщелочных стекол с высокой концентрацией щелочных ионов, которые для ПАЭ будут иметь следующий вид:

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = \sigma_{[\text{Hal}^-]} + \sigma_{[\text{Hal}^{n-}]}; \quad (1)$$

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = \left( \sigma_{[\text{Hal}^-]} + \sigma_{[\text{Hal}^{n-}]} \right) \exp(-\Delta S' / 2R), \quad (2)$$

где  $\Delta S'$  — энтропийный фактор, определяемый возросшим числом статистически возможных состояний при переходе от простых стекол к сложным, отвечающий выражению

$$\Delta S' = 4,6R(m\sigma_i^3 - m\sigma_i^T) = 4,6\Delta m\sigma_i, \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $m\sigma_i^3$  и  $m\sigma_i^T$  — значения модулей электрической проводимости, отвечающих выражениям:

$$m\sigma_i^T = \lg \frac{\sigma_0^T}{[\text{Hal}^-]}, \quad (4)$$

$$m\sigma_i^3 = \lg \frac{\sigma_0^3}{[\text{Hal}^-]}, \quad (5)$$

где  $\sigma_0^T$  и  $\sigma_0^3$  — теоретическое и экспериментально определенное из выражения

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{2kT}\right) \quad (6)$$

значения предэкспоненциального множителя;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Расчет электрической проводимости дугалогенидных стекол, как и ее экспериментальное изучение (см. рис.), проведен для составов стекол с  $\beta_F = 0,14; 0,36; 0,57; 0,78$ , причем выражение (1) использовано лишь при расчете электрической проводимости дугалогенидного стекла с  $\beta_F = 0,36$ , в котором оба типа галогенид-ионов принимают одновременно участие в процессе электропереноса. В остальных случаях оно упрощается до выражений

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = \sigma_{[\text{Hal}^-]}, \quad (1, a)$$

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = \sigma_{[\text{Hal}^{n-}]}. \quad (1, б)$$

Использование выражений (1), (1, а), (1, б) дало неудовлетворительные результаты, указавшие и на то, что выражение (2) для ПАЭ в стеклах с униполярной анион-галогенидной проводимостью теряет физический смысл. Для возможности использования правила аддитивности Р. Л. Мюллера применительно к ПАЭ в стеклах с униполярной анион-галогенидной проводимостью, нами введена эмпирическая величина  $k$ , определяемая выражением

$$k = \frac{\lg \sigma_0 - \lg [\text{Hal}_j^-]}{\lg \sigma_0 - \lg [\text{Hal}_j^-]_\sigma}, \quad (7)$$

где  $[\text{Hal}_j^-]$  — суммарная объемная концентрация галогенид-ионов в двугалогенидном стекле;  $[\text{Hal}_j^-]_\sigma$  — объемная концентрация того вида галогенид-ионов, который преимущественно участвует в электропереносе.

Выражения (1), (1, а) (1, б) с учетом величины  $k$  следует записать в виде

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = A \left( \sigma_{[\text{Hal}^{r-}]} + \sigma_{[\text{Hal}^{r-}]} \right)^k, \quad (8)$$

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = A \sigma_{[\text{Hal}^{r-}]^k}, \quad (8, а)$$

$$\sigma_{\Sigma[\text{Hal}_j^-]} = A \sigma_{[\text{Hal}^{r-}]^k}, \quad (8, б)$$

где  $A$  — коэффициент, равный единице, имеющий размерность  $\text{См}^{1-k} \cdot \text{см}^{k-1}$ . Вопрос об упрощении выражения (8) до выражений (8, а), (8, б) решается для каждого конкретного состава стекла на основании данных о числе переноса галогенид-ионов. Проведенный по выражениям (8), (8, а) (8, б) расчет указывает на удовлетворительное соответствие экспериментальным результатам, находящееся в пределах погрешности измерения электрической проводимости ( $\pm 0,2$  порядка  $\lg \sigma_V$ ).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В. Е. Миграция носителей заряда в стеклах с различной природой проводимости: Дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1991. 441 с.
2. Коган В. Е. Об общности характера концентрационной зависимости электрической проводимости стекол с двумя типами носителей электричества // Тез. докл. VIII Всесоюзн. совещ. по стеклообразному состоянию. Ленинград, 28–31 октября 1986 г. Л.: Наука, 1986. С. 241–242.
3. Коган В. Е. Свойства и структура стекол, содержащих галогениды свинца / В. Е. Коган, А.А. Пронкин // Тез. докл. и сообщ. VII Всесоюзн. совещ. по стеклообразному состоянию. Ленинград, 13–15 октября 1981 г. Л.: ЛТИ, 1981. С. 152–153.
4. Коган В. Е. Явление минимума электрической проводимости в стеклах в свете транспортных процессов, протекающих в них // Механизмы релаксационных процессов в стеклообразных системах: Материалы II Всесоюзного семинара-совещания. Улан-Удэ, 9–13 июля 1985 г. Улан-Удэ: БГПИ, 1985. С. 19–22.
5. Мюллер Р. Л. Электропроводность стеклообразных веществ: Сб. трудов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 251 с.
6. Пронкин А. А. Исследование в области физической химии галоидсодержащих стекол: Дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1979. 383 с.
7. Пронкин А. А. О полианионном эффекте в бесщелочных фторфосфатных стеклах / А. А. Пронкин, К. К. Евстропьев // Физ. и хим. стекла. 1978.
8. Смирнова Т. Н. Электрические свойства бесщелочных фторфосфатных стекол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л., 1974. 15 с.

## REFERENCES

1. *Kogan V. E.* Migratsija nositelej zarjada v steklah s razlichnoj prirodoy provodimosti: Dis. ... d-ra him. nauk. SPb., 1991. 441 s.
2. *Kogan V. E.* Ob obshchnosti haraktera kontsentratsionnoj zavisimosti elektricheskoy provodimosti stekol s dvumja tipami nositelej elektrichestva // Tez. dokl. VIII Vses. sovev. po stekloobraznomu sostojaniju. Leningrad, 28–31 oktjabrja 1986 g. L.: Nauka, 1986. S. 241–242.
3. *Kogan V. E.* Svoystva i struktura stekol, sodержashchih galogenidy svintsya / V. E. Kogan, A. A. Pronkin // Tez. dokl. i soobshch. VII Vses. soveshch. po stekloobraznomu sostojaniju. Leningrad 13–15 oktjabrja, 1981. L.: LTI, 1981. S. 152–153.
4. *Kogan V. E.* Javlenie minimuma elektricheskoy provodimosti v steklah v svete transportnyh protsessov, protokajushchih v nih // Mehanizmy relaksatsionnyh protsessov v stekloobraznyh sistemah: Materialy II Vsesojuznogo seminar-soveshchaniya. Ulan-Udje, 9–13 ijulja 1985 g. Ulan-Udje: BGPI, 1985. S. 19–22.
5. *Mjuller R. L.* Elektroprovodnost' stekloobraznyh veshchestv: Sb. trudov. L.: Izd-vo LGU, 1968. 251 s.
6. *Pronkin A. A.* Issledovanie v oblasti fizicheskoy himii galoidsoderzhashchih stekol: Dis. ... d-ra him. nauk. L., 1979. 383 s.
7. *Pronkin A. A.* O polianionnom effekte v besshchelochnyh ftorfos-fatnyh steklah / A. A. Pronkin, K. K. Evstrop'ev // Fiz. i him. stekla. 1978.
8. *Smirnova T. N.* Elektricheskie svoystva besshchelochnyh ftorfosfatnyh stekol: Avtoref. dis. ... kand. him. nauk. L., 1974. 15 s.