

ДИФFUЗИЯ ЩЕЛОЧНЫХ КАТИОНОВ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ

© 2020 г. С. И. Свиридов¹, *, З. Г. Тюрнина¹, Н. Г. Тюрнина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: sviridov@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 27.06.2019 г.

После доработки 13.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Сопоставлены литературные результаты исследования диффузии щелочных катионов и электропроводности в бинарных силикатных, германатных и боратных стеклах.

Ключевые слова: оксидные стекла, ионная диффузия, электропроводность

DOI: 10.31857/S0132665120060268

Диффузионные процессы определяют многие физико-химические свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Кинетика гетерофазных реакций, процессов фазовой дифференциации, ионообменные свойства, электропроводность и числа переноса, вязкость и ряд других свойств определяются в конечном итоге подвижностью катионов или анионных группировок. Кинетические, термодинамические и энергетические характеристики миграционных процессов тесно связаны со структурой стекла, т.е. ближним и дальним порядком в расположении структурных единиц, с особенностями химической связи. Изучение влияния состава стекол, температуры, размера и заряда диффундирующих частиц на диффузионные процессы и свойства, с ними связанные, ведет к расширению знаний о природе стеклообразного состояния.

Изучение физико-химических свойств, связанных с миграцией катионов, показывает, что диффузионная подвижность катионов снижается при уменьшении содержания щелочных оксидов в стекле. На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов самодиффузии Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ в бинарных силикатных стеклах от содержания соответствующих оксидов щелочных металлов при температуре 300°C , построенные по литературным данным [1, 2]. Максимальной диффузионной подвижностью обладают ионы лития. Минимальные значения коэффициента самодиффузии щелочного катиона наблюдаются в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

В первом приближении коэффициенты самодиффузии экспоненциально снижаются при уменьшении концентрации щелочного оксида. Экстраполяция зависимости $\lg D_{\text{Na}}^* = f(C_{\text{Na}_2\text{O}})$ к нулевому содержанию оксида натрия приводит к значениям коэффициентов диффузии того же порядка величины, что и в электронаплавленных кварцевых стеклах 1 и 2 типа (КИ, КУ, Infrasil, Homosil), содержащих по данным нейтронного активационного анализа 4–8 ppm Na [3, 4]. От этой зависимости резко, почти в 100 раз, отклоняется значение $\lg D_{\text{Na}}$ для стекла $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 95\text{SiO}_2$ [5, С. 45].

На рис. 2 коэффициенты самодиффузии в бинарных щелочносиликатных стеклах, содержащих 25 мол. % R_2O , сопоставлены с величиной ионного радиуса щелочного

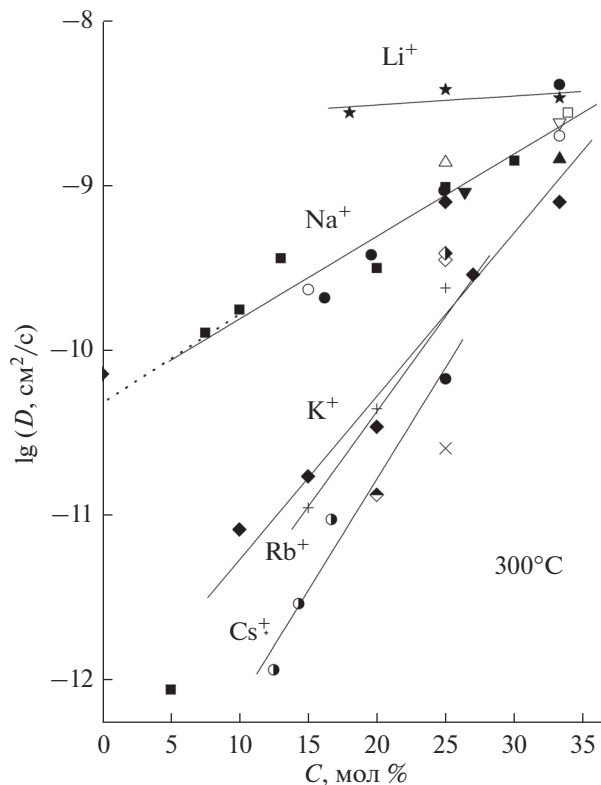


Рис. 1. Зависимость коэффициентов самодиффузии в бинарных щелочно-силикатных стеклах от содержания щелочного оксида, по данным [1, 2].

катиона, по данным [1, 2]. Коэффициенты самодиффузии уменьшаются при увеличении размера катиона. Уменьшение содержания щелочных оксидов приводит к более резкому различию коэффициентов самодиффузии.

На рис. 3а приведены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии щелочных катионов в соответствующих стеклах состава трисиликата, а на рис. 3б температурные зависимости коэффициентов самодиффузии Na^+ и гетеродиффузии ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ в стекле состава трисиликата натрия [6].

Теоретическое выражение для зависимости коэффициента диффузии D от температуры имеет вид [7]:

$$D = \alpha \delta^2 \nu f \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (1)$$

где α — геометрический фактор, ν — частота тепловых колебаний, δ — расстояние прыжка иона в элементарном акте диффузии, f — фактор корреляции последовательных скачков диффундирующей частицы, ΔS — энтропия активации, ΔH — энтальпия активации диффузии. Такой анализ диффузии с точки зрения общей кинетики реакций позволяет разграничить коэффициент диффузии на составляющую, зависящую от температуры (энтальпийный член), и независимый от температуры предэкспоненциальный множитель (энтропийный член).

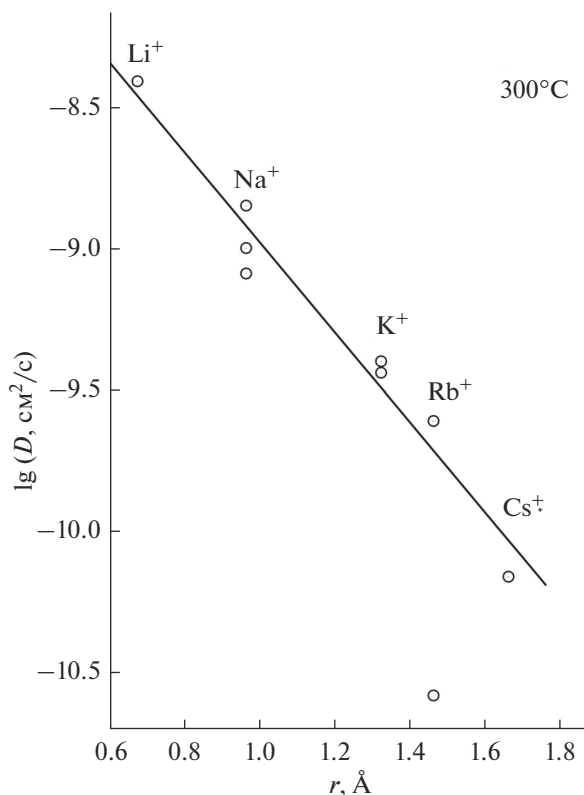


Рис. 2. Зависимость коэффициентов самодиффузии в бинарных щелочно-силикатных стеклах состава $25\text{R}_2\text{O} \cdot 75\text{SiO}_2$ от величины ионного радиуса катиона, по данным [1, 2].

Зависимость логарифма коэффициентов самодиффузии всех щелочных катионов может быть представлена тремя прямолинейными участками, соответствующими трем состояниям стекла — твердому, пластическому и жидкому [8]. Каждый участок характеризуется своими значениями предэкспоненциального множителя энthalпии активации, определенной как $\frac{d \ln D}{d(1/T)}$.

Структурная интерпретация изменения параметров температурной зависимости коэффициентов диффузии и удельной электропроводности дана в [9] с позиций кинетической теории стеклования. В твердом стекле его структура (взаимное расположение частиц в решетке) изменяться не должна. При изменении температуры твердого стекла происходит лишь некоторое изменение расстояния между частицами при строгом сохранении их взаимного расположения. Следовательно, в твердом стекле сохраняется структура, характерная для области размягчения [9]. В жидкостях каждой температуре отвечает определенное взаимное положение её частиц, определенная структура, которая полностью соответствует той температуре, при которой она находится, т.е., жидкость внутренне равновесна. Эта структура изменяется в результате серии взаимных перемещений наименее подвижных частиц. Среднее время между разрывами или переключениями соответствующих связей связано с вязкостью жидкости и очень быстро возрастает с понижением температуры.

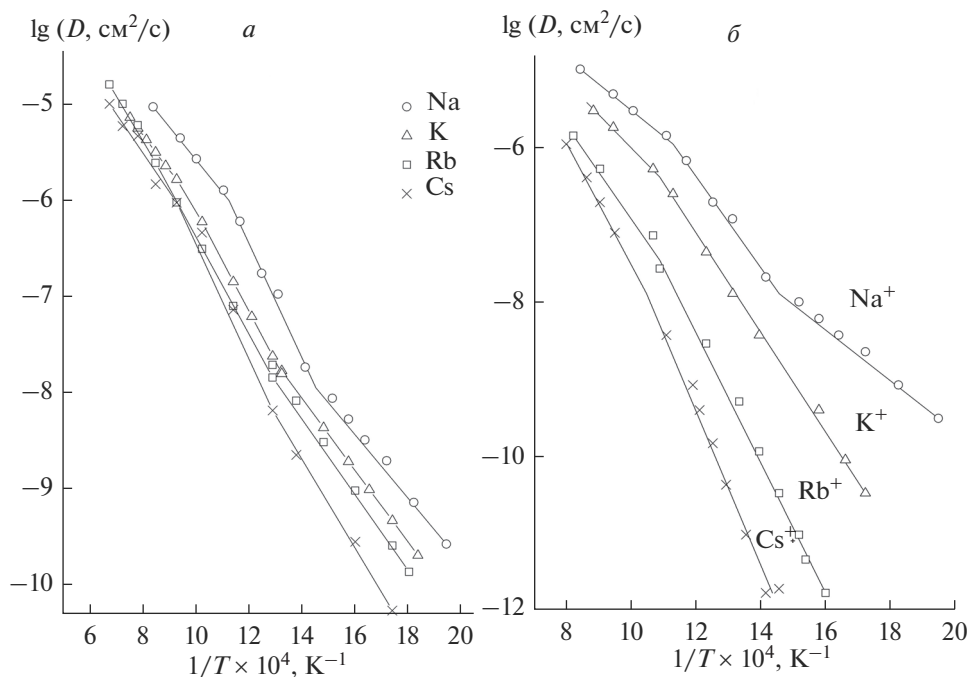


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии щелочных ионов в стеклах $25R_2O \cdot 75SiO_2$ (а) и коэффициентов самодиффузии ионов натрия и гетеродиффузии ионов калия, рубидия и цезия в стекле $25Na_2O \cdot 75SiO_2$ (б) [6].

Энергия активации процессов переноса в реальных условиях коррелирует с особенностями структуры стекла. Наибольшая энергия активации наблюдается у хорошо отожженного стекла, т.е. стекла, полученного при самой малой скорости охлаждения.

Величины энергии активации диффузии, определяемые формально как $-R \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)}$, для стекол, находящихся в высоковязком состоянии, существенно выше, чем для твердых стекол, потому что их расчет проводится без учета изменения структуры.

На температурных зависимостях коэффициентов гетеродиффузии катионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , приведенных на рис. 3б, излома, отвечающего переходу от высоковязкого стекла к стеклу с фиксированной структурой, не наблюдается. Энтальпия активации гетеродиффузии щелочных катионов возрастает с увеличением разницы в размерах примесного и собственного катионов и всегда больше энтальпии активации самодиффузии.

Состояние электронных оболочек кислородных ионов зависит и от химической природы оксидов стеклообразователей. Замена кремнезема другим оксидом-стеклообразователем приводит к изменению коэффициентов диффузии. На рис. 4 приведены зависимости логарифма коэффициента самодиффузии ионов натрия от его содержания в бинарных стеклах Na_2O-SiO_2 [5], $Na_2O-B_2O_3$ [5, 17, 18] и Na_2O-GeO_2 [5, 11, 12, 15] при температуре $300^\circ C$.

В работе [10] на основании термодинамического подхода в рамках модели ассоциированных растворов были рассчитаны значения удельной электропроводности и ко-

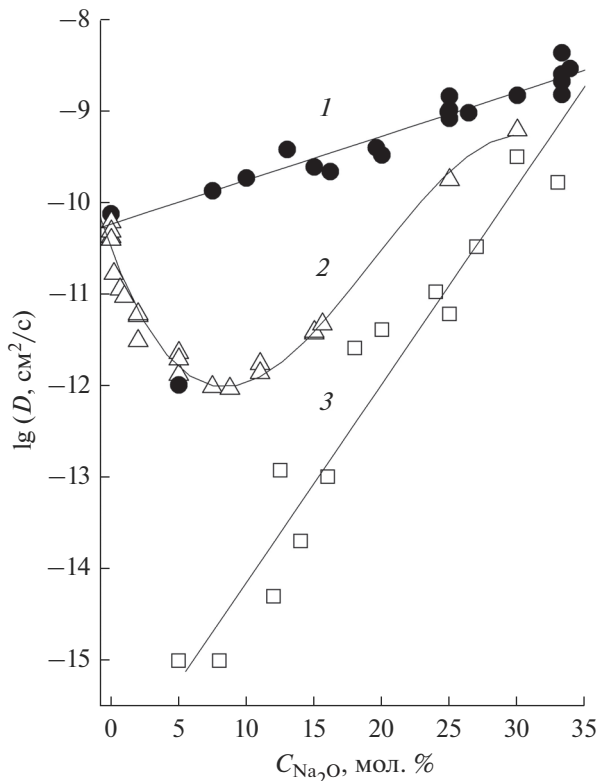


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента диффузии иона натрия в бинарных силикатных (1) [5], германатных (2) [5, 11, 12, 15] и боратных (3) [5, 17, 18] стеклах от содержания Na_2O при 300°C .

эффициента диффузии Na^+ в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Результаты расчетов адекватно описывают зависимости транспортных свойств в широком интервале концентрации и температуры. Однако, роста диффузионной подвижности Na^+ при уменьшении содержания Na_2O от 5 до 0 мол. % расчеты не показывают.

В натриевогерманатных стеклах зависимость $\lg D_{\text{Na}}^* = f(C_{\text{Na}_2\text{O}})$ не является линейной [5, 11, 12]. Диффузионная подвижность Na^+ в стеклообразном оксиде германия близка к подвижности в кварцевом стекле, полученном плавлением кристаллов природного или синтетического кварца или кристобалита. Первоначальное увеличение концентрации Na_2O до 7–8 мол. % вызывает уменьшение диффузионной подвижности Na^+ .

Затем отмечается рост значений D_{Na}^* , однако во всем интервале составов подвижность ионов натрия в силикатных стеклах выше, чем в германатных. Причина появления минимума на концентрационной зависимости коэффициента диффузии в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, по мнению авторов работы [13], связана с изменением координационного состояния ионов германия по отношению к кислороду. При введении в стеклообразную GeO_2 окислов щелочных металлов происходит переход части атомов германия из четверной координации в шестерную с образованием германийкислородных октаэдров $[\text{GeO}_6/2]^{2-}$. При этом структура стекла уплотняется, что приводит к снижению

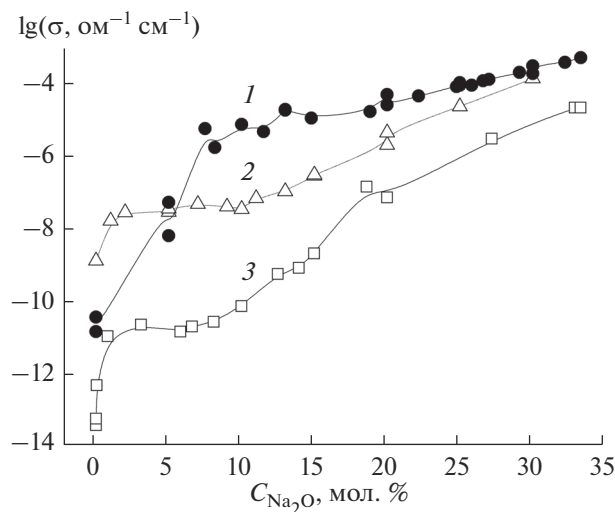


Рис. 5. Зависимость логарифма удельной электропроводности в бинарных силикатных (1) [5], германатных (2) [5, 11, 12, 15] и боратных (3) [5, 17, 18] стеклах от содержания Na_2O при 300°C .

D_{Na}^* . Исследования структуры стекол методами ИК-спектроскопии позволило установить, что содержание $[\text{GeO}_{6/2}]^{2-}$ проходит через максимум при концентрации щелочных оксидов 8–10 мол. %. [14]. Дальнейший рост концентрации Na_2O приводит к слиянию ассоциированных полярных группировок в сплошное образование и к монотонному увеличению коэффициентов диффузии и электропроводности. В [15] объяснение зависимости $\lg D_{\text{Na}}^* = f(C)$ дано с позиций статистической термодинамики при рассмотрении диффузии в беспорядочных системах и анализе величин энергии активации и предэкспоненциального множителя. Согласно предложенной модели, величина коэффициента диффузии в области низких концентраций будет увеличиваться в связи с доминирующим ростом предэкспоненциального множителя.

Сопоставление зависимостей $\lg D_{\text{Na}}$ и $\lg \sigma$ от концентрации Na_2O в германатных стеклах, приведенных на рис. 4, 5, обнаруживает их кардинальное отличие. При уменьшении содержания Na_2O , удельная электропроводность монотонно снижается и не характеризуется наличием минимума, как на зависимости $\lg D_{\text{Na}}$.

В однощелочных стеклах, являющихся униполярными ионными проводниками, электропроводность σ связана с коэффициентом самодиффузии уравнением Нернста–Эйнштейна [19]:

$$\sigma = \frac{N(ze)^2 D^*}{fkT}, \quad (2)$$

где N – число ионов Na в 1см^3 , z – заряд катиона, e – элементарный заряд электрона, D^* – коэффициент диффузии Na , определенный с использованием радиоактивного изотопа ^{22}Na , f – корреляционный фактор, зависящий от механизма диффузии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Сведения о подвижности щелочных катионов в стеклообразном оксиде бора (бесщелочном) в литературе отсутствуют. Результаты изучения диффузия ионов натрия в

системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ [16–18] показывают, что диффузионная подвижность Na^+ в боратных стеклах значительно ниже, чем в аналогичных силикатных и германатных стеклах. При уменьшении концентрации Na_2O с 30 до 5 мол. % значения $\lg D_{\text{Na}}$ снижаются на 5 порядков величины. Подобный характер концентрационной зависимости отмечается и для электропроводности натриевых боратных стекол.

Это может быть связано с различным характером структурных элементов, составляющих анионную матрицу стекла. В отличие от силикатных стекол, в которых введение Na_2O приводит к разрыву связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и ослаблению кремнекислородной сетки, в случае щелочноборатных стекол введение Na_2O и, соответственно, дополнительных кислородных ионов приводит не к ослаблению, а к укреплению решетки стекла, обусловленному переходом бора из тройной координации в четверную с образованием тетраэдров $[\text{BO}_{4/2}]^-$, несущих избыточный отрицательный заряд, скомпенсированный связанными с ними ионами натрия. По мере увеличения количества Na_2O и, соответственно, числа тетраэдров $[\text{BO}_{4/2}]^-$ между ними возникает значительное взаимодействие. Упрочнение структуры борокислородной сетки за счет образования тетраэдров уже не может компенсировать ослабление сетки, обусловленное отталкиванием тетраэдров. Это обстоятельство, по-видимому, может объяснить тенденцию к сближению значений коэффициентов диффузии в области составов с большим содержанием щелочного оксида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 1–5. Л.: Наука, 1973–1987.
2. SciGlass Professional. Vers.7.0. ITC, Inc., 2008. <http://www.sciglass.info>
3. Жабров В.А., Моисеев В.В., Свиридов С.И., Чистосердов В.Г. Изучение диффузии ионов натрия в кварцевом стекле // Физ. и хим. стекла. 1976. Т. 2. № 3. С. 272–275.
4. Frischat G.H. Natriumdifffusion in vershidenen Kieselgläsern // Glastechn. Ber. 1970. Bd. 43. № 12. S. 482–488.
5. Евстропьев К.К. Диффузионные процессы в стекле. Л., Стройиздат, 1970. 168 с.
6. Негодаев Г.Д., Малинин В.Р. Диффузия щелочных катионов в щелочносиликатных стеклах в широком температурном интервале // Стеклообразное состояние. Ереван: Изд. АН Арм. ССР, 1974. С. 146–151.
7. Артамонова М.В., Асланова М.С., Бужинский И.М. Химическая технология стекла и ситаллов. Учебник для вузов / Под ред. Павлушкина Н.М. М.: Стройиздат, 1983. 432 с.
8. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла: (Область слабых полей) / Под ред. проф. Евстропьева К.С. Ленинград: Госхимиздат, 1962. 62 с.
9. Шахматкин Б.А., Ведищева Н.М. Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344.
10. Thomas M.P., Peterson N.L. Electrical conductivity and tracer diffusion in sodium germanate glasses // Solid State Ionics. 1984. V. 14. № 4. P. 297–307.
11. Mundy J.N., Jin G.L. Ionic transport in sodium aluminogermanate glasses // Solid State Ionics. 1986. V. 21. № 4. P. 305–325.
12. Иванов А.О., Евстропьев К.С. К вопросу о строении простейших германатных стекол // ДАН СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 797–800.
13. Murthy M.K., Kirby E.M. Infra-red spectra of alkali-germanate glasses // Phys. Chem. Glasses 1964. V. 5. № 5. P. 144–146.
14. Kirchheim R. Influence of disorder on the diffusion of alkali ions in SiO_2 and GeO_2 glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1983. V. 55. № 2. P. 243–255.
15. Han Y.H., Kreidl N.J., Day D.E. Alkali diffusion and electrical conductivity in sodium borate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 1979. V. 30. № 3. P. 241–252.
16. Schoo U., Mehrer H. Diffusion of ^{22}Na in sodium borate glasses // Solid State Ionics. 2000. V. 130. № 3–4. P. 243–258.
17. Imre A.W., Staesche H., Voss S., Ingram M.D., Funke K., Mehrer H. Pressure-dependent diffusion coefficients and Haven ratios in cation-conducting glasses // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 19. P. 5301–5307.