

УДК 544.6.018.462: 544.236.2

## УСТОЙЧИВОСТЬ НАТРИЕВОФOSФАТНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ К ЭЛЕКТРОЛИЗУ

Крийт М.Е.

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, e-mail: office@technolog.edu.ru

Изучено взаимодействие щелочного металла и фосфатного стекла под воздействием постоянного электрического тока при повышенных температурах для выяснения возможности использования стекол в качестве твердого электролита в термоактивируемых химических источниках тока. Экспериментально доказано, что при электролизе натриево-фосфатных стекол в гальваностатическом режиме после пропускания 40–60 Кл электричества происходит пробой образцов стекол. Высказано предположение, что за счет ухудшения контакта между электродами и образцом (так как заданный ток постоянный), наступает локальная перегрузка по напряжению. Вследствие саморазогрева сопротивление стекла уменьшается и вся подводимая мощность выделяется на данном участке, что и приводит к электрическому пробую. Полученные результаты электролиза стекол состава  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  показывают, что их разрушение может происходить не только под действием щелочи, образовавшейся в результате взаимодействия натрия с адсорбированной водой, а также по действию замещения (для сохранения электронной нейтральности) протонов на натрий и возникновения вследствие этого напряжений в объеме стекла.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, химические источники тока (ХИТ), электролиз, фосфатные стекла, примесная вода, электрическая проводимость, числа переноса

## STABILITY NATRIEFOSFATNYH GLASSES OF THE SYSTEMS $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ TO ELECTROLYSIS

Kriyt M.E.

Federal state budgetary educational institution of higher professional education «Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)», Saint-Petersburg, e-mail: office@technolog.edu.ru

The interaction of alkali metal phosphate glass under the influence of a constant electric current at elevated temperatures to determine the possibility of the use of glass as a solid electrolyte in a thermally activated chemical current sources. Experimentally proved that the electrolysis of sodium-phosphate glasses in galvanostatic mode after passing 40–60 Ka electrical breakdown occurs glass samples. It is suggested that at the expense of contact between the electrodes and the sample (as defined current Poston) occurs locally reset voltage. Due to self-heating resistance of the glass is reduced and all input power is allocated to this sector, which conducts the electrical breakdown. These results electrolysis glass composition  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  show that their destruction can occur not only by the action of alkali, formed by the interaction of sodium adsorbed water, as well as by the influence of substitution (to maintain electroneutrality) protons of sodium and therefore stresses the amount of glass.

**Keywords:** solid electrolytes, chemical power sources (HIT), electrolysis, phosphate glass, the impurity water, electrical conductivity, transport numbers

При создании химических источников тока (ХИТ) с твердыми электролитами одним из основных требований является использование твердого электролита, обладающего максимальной проводимостью, поскольку эта величина является основной составной частью полного внутреннего сопротивления ХИТ. Известно [6], что электрическая проводимость щелочных фосфатных стекол практически не отличается от проводимости оксидных стекол других классов (силикатных, боратных, герматных), содержащих примерно одинаковое количество оксидов щелочных металлов. Однако использование в качестве анода щелочных металлов связано с рядом технологических трудностей: щелочные металлы даже при комнатной температуре реагируют не только с влагой воздуха, но и с атмосферными газами, что вызывает необходимость тщательно защищать электрохимическую ячейку от взаимодействия с воздушной средой. Учитывая высокую

активность щелочных металлов при температурах около 300 °С, представляло интерес изучить взаимодействие щелочного металла и фосфатного стекла под воздействием постоянного электрического тока при повышенных температурах для выяснения возможности использования подобных стекол в качестве твердого электролита в термоактивируемых ХИТ.

### Материалы и методы исследований

Синтез стекол изученных составов проводился из реактивов квалификации «хч» и «чда» при температуре 1150–1200 °С по методике, подробно описанной в [5]. Состав исходной шихты контролировался по результатам химического анализа. Расхождение в составах изученных стекол (по синтезу и анализу) не превышало 0,2–0,3 %, поэтому составы приведены по синтезу.

Образцы для электролиза представляли собой плоскопараллельные пластины в виде дисков диаметром ~ 25 мм с толщиной 1,00 ± 0,01 и 2,00 ± 0,01 м. Поверхности образцов подвергались тонкой шлифовке или полировке.

Электролизу были подвергнуты стекла, составы и электрические свойства которых приведены в табл. 1.

В качестве анода при электролизе использовался металлический натрий (либо амальгама натрия), а катода – ртуть. Площадь электродов составляла 1,0 см<sup>2</sup>.

Стабилизированное напряжение снималось с потенциостата Gamry Reference 3000. Количество электричества, пропущенное за время электролиза, измерялось с помощью последовательно подключенных серебряно-талливого кулонометра и интегрального электролитического счетчика количества электричества X603 [5].

**Таблица 1**

Электрические свойства и составы стекла, подвергнутые электролизу

Номер образца	Состав образцов стекла, мол. %				-lg σ <sub>300°C</sub>	lg σ <sub>0</sub>	E <sub>σ</sub> , эВ
	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
1	20,6	7,4	27,8	44,2	6,05	2,45	1,93
2	25,7	9,2	23,0	42,1	5,75	2,2	1,81

**Примечание.** Удельная электрическая проводимость выражена в Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Использовались два режима электролиза – гальваностатический и потенциостатический. Критерием выхода из строя образца стекла, подвергнутого электролизу, служило скачкообразное изменение свободного параметра электрического процесса (либо тока, либо напряжения не менее чем на порядок за время не более 1 с).

Все опыты проводились при температуре (330 ± 5)°С. Характер повреждений образцов определялся визуально, после разборки охлажденной до комнатной температуры ячейки.

**Результаты исследований и их обсуждение**

Изучению природы носителей тока в оксидных стеклах посвящен ряд экспериментальных работ, в которых, как правило, изучались стекла с высоким содержанием щелочных оксидов [12]. Так, например, еще в 1884 г. Варбург подверг электролизу натриевосиликатное стекло и установил, что масса стекла остается постоянной, если в качестве анода использовать активный электрод (амальгаму натрия). При этом физико-химические свойства стекла остаются практически неизменными даже в случае полного замещения всех ионов натрия, находящихся в объеме стекла, ионами из активного анода. Прецизионные эксперименты по электролизу многощелочных оксидных стекол, выполненные Варбургом, показали, что закон Фарадея выполняется с точностью 0,5–1%. Если через стекло в течение длительного времени пропускать постоянный электрический ток, используя пассивные инертные электроды (графит, ртуть, напыленные золото, платина и т.п.), то у анода образуется слой электролита, обедненный ионами щелочного металла. Состав этого слоя и, следовательно, его электрическая проводимость, а также другие физико-химические свойства будут сильно отличаться от свойств основного объема стекла, подвергнутому электролизу. Из-за уменьшения концентрации носителей

тока электропроводность прианодного слоя стекла падает, при этом меняются и другие физико-химические свойства. Степень их изменения зависит от состава и свойств исследуемого образца, а также условий прохождения электрического тока. В результате электролиза, проведенного с неактивными электродами, образец стекла разрушается [2, 10]. Как следует из работ Варбурга, Тегетмейра (по [3]), а также [7] введение в оксидное натриевое стекло натрия из активного анода не сказывается на протекании процесса электролиза, а замена ~ 90% натрия, содержащегося в исходном стекле, на натрий из активного электрода не сопровождается разрушением стекла.

В настоящей работе при электролизе натриево-фосфатных стекол в гальваностатическом режиме пробой образцов стекол наблюдался после пропускания 40–60 Кл электричества. Сквозной прожег на небольшой площади являлся типичным повреждением стекла. Объяснением этого, по-видимому, может служить тот факт, что в случае ухудшения контакта между электродами и образцом наступает локальная перегрузка по напряжению, поскольку заданный ток поддерживается неизменным. Вследствие саморазогрева сопротивление стекла уменьшается и вся подводимая мощность выделяется на данном участке, что, в конечном счете, приводит к электрическому пробую. В [5] было экспериментально установлено, что средние значения истинных чисел переноса ионов Na<sup>+</sup> в образцах изученных стекол составов 1 и 2 (табл. 1) равны 0,994 и 0,995 соответственно, что говорит о преимущественном участии в переносе электрического тока катионов натрия. В соответствии с законом Фарадея, в результате прохождения, например, ~ 50 Кл электричества на катоде должно выделиться ~ 5,2·10<sup>-4</sup> моль натрия. Объемное содержание ионов натрия в образцах изученных

стекло составов 1 и 2 составляет  $\sim 11,18 \cdot 10^{-2}$  и  $14,36 \cdot 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup>, соответственно. Электролизу подвергался объем стекла  $\sim 0,1$  см<sup>3</sup> (если толщина образца 1 мм) или  $0,2$  см<sup>3</sup> ( $l = 2$  мм), поэтому в объеме стекла содержится  $1,12 \cdot 10^{-3}$  и  $2,24 \cdot 10^{-4}$  моль натрия у стекла, содержащего 20,6% оксида натрия, а у образцов № 1 и 2 –  $14,4 \cdot 10^{-4}$  и  $28,8 \cdot 10^{-4}$  моль Na, соответственно. Следовательно, проведение электролиза изученных стекол в гальваностатическом режиме сопровождается их разрушением после замены 30–50% количества ионов натрия (находившихся в структуре стекла) на натрий из активного анода. При потенциостатическом режиме электролиза начальные плотности тока отвечали 100–300 мА/см<sup>2</sup>. В процессе электролиза наблюдалось падение тока. Время уменьшения силы тока и его характер сильно зависят от предварительной подготовки стекла к эксперименту. Для образцов, поверхность которых предварительно обезжиривалась спиртом с последующим прогревом в инертной атмосфере, падение силы тока составляло 50–60% от его начального значения с последующей стабилизацией на этом уровне. При этом разрушение образцов наблюдалось после прохождения  $Q_{\max} = 250$ –300 Кл (толщина образцов не влияла на  $Q_{\max}$ ). Для образцов, поверхность которых предварительно не подготавливалась, наблюдалось быстрое падение тока приблизительно по экспоненциальному закону. В этом случае разрушение образцов наблюдалось после прохождения  $\sim 40$ –70 Кл электричества. В большинстве случаев разрушение образцов при потенциостатическом режиме электролиза носило поверхностный характер в виде почернения поверхности и образования пленок между стеклом и электродами. Однако в ряде случаев на образце появлялись трещины и дефекты наблюдались в области трещин, в то время как остальная поверхность стекла оставалась чистой.

При потенциостатическом режиме электролиза предельное количество электричества, которое удавалось пропустить через образцы без разрушения, практически не зависело от толщины (1 или 2 мм) и характера механической обработки поверхности (полировка или тонкая шлифовка), но сильно зависело от способа подготовки образца к эксперименту – обезжиривание поверхности, прогрев и прокачивание в инертной атмосфере – все эти факторы увеличивали максимальное количество электричества, которое удавалось пропустить через образцы до их разрушения. В соответствии с законом Фарадея, после пропускания 200–300 Кл электричества на катоде выде-

лится 48–72 мг  $[(2,1-3,1) \cdot 10^{-3}]$  моль натрия. Сопоставление этих данных с количеством катионов натрия, содержащихся в объеме стекла, через которое проходит электрический ток,  $[(1,1-1,5) \cdot 10^{-3}$  моль] свидетельствует о возможности двух-трехкратной замены натрия в процессе электролиза.

Влияние предварительной подготовки образцов стекол к проведению электролиза (обезжиривание поверхности, прокачивание в инертной атмосфере и т.п.) на количество электричества, вызывающее разрушение образца, по-видимому, обусловлено наличием на поверхности исследуемых стекол адсорбированной воды. В объеме твердых тел в качестве примеси находится вода. Примесная вода в объеме стеклообразных фосфатов оказывает заметное влияние на их физико-химические свойства [6]. Литературные данные о влиянии примесной воды на свойства фосфатных стекол малочисленны и плохо согласуются между собой, что в основном вызвано значительным влиянием методики синтеза на ее содержание в структуре стекла и экспериментальными трудностями определения содержания воды. Количество примесной воды зависит от температуры синтеза.

Наличие примесной воды в фосфатных стеклах оказывает заметное влияние на их электрические свойства. Анализ литературных данных показывает, что полностью удалить примесную воду из структуры стекла практически невозможно [6]. Так, например, в [9–11] было показано, что содержание примесной воды в  $\text{NaPO}_3$  колеблется в пределах 0,2–0,3 мас. % или, примерно, 1–2 мол. % (см. табл. 1).

Сопоставление объемной концентрации ионов натрия ( $[\text{Na}^+] = 24 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>) и протонов ( $[\text{H}^+] = 3,7 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) показывает, что ионов натрия больше, примерно, в 65 раз. Видимо, поэтому авторы работ, посвященных изучению электрической проводимости стеклообразного  $\text{NaPO}_3$ , исходили из предположения, что носителями электрического тока в метафосфате натрия являются только ионы  $\text{Na}^+$  [6]. Подобные выводы базируются на результатах изучения чисел переноса натрия в расплаве  $\text{NaPO}_3$ , которое (по данным [7]) составляет  $\approx 0,97$ .

При изучении природы носителей тока в бесщелочных фосфатных стеклах систем  $\text{MeO-P}_2\text{O}_5$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) было установлено, что носителями тока в них являются протоны, образующиеся при диссоциации примесной воды [4]. При изучении электрической проводимости стеклообразного  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  было показано, что проводимость возрастает с ростом содержания примесной воды [8]. В [9] было высказано

предположение, что в силикатных стеклах в переносе электрического тока принимают участие как протоны, так и гидроксид-ионы [ОН<sup>-</sup>], хотя в [4] было экспериментально доказано, что перенос электричества осуществляется преимущественно протонами, в то время как участие групп ОН<sup>-</sup> в переносе электричества тока маловероятно.

Если количество натрия, выделившегося на катоде при электролизе натриево-фосфатного стекла, будет соответствовать закону Фарадея, то этот факт будет свидетельствовать, что в переносе электричества могут принимать участие, помимо ионов натрия и какие-то анионы, наиболее вероятными анионами будут ОН<sup>-</sup>-группы. Если же количество натрия, выделившегося на катоде, меньше рассчитанного по закону Фарадея, то это дает основание полагать, что в переносе электрического тока, помимо катионов натрия, принимают участие и другие положительно заряженные частицы. В стеклах систем на основе Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> такими ионами могут быть протоны, образующиеся при диссоциации структурно-химических группировок типа O<sub>3/2</sub>P–OH<sup>+</sup>. Полученные в [11] экспериментальные данные приведены в табл. 2. Из этой таблицы видно, что числа переноса натрия сильно зависят от температурно-временного режима синтеза, а в изученном интервале температур (90–150 °С) не зависят от температуры электролиза, что согласуется с результатами изучения температурной зависимости электрической проводимости: зависимость  $\lg \sigma = f(1/T)$  носит линейный характер, что свидетельствует о постоянстве механизма миграции носителей тока.

**Таблица 2**

Истинные числа переноса ионов натрия в стеклообразном метафосфате натрия [12]

Электролиз при температуре $t$ , °С	$\eta_{\text{Na}^+}$	Примечание
115 135 140	0,75 0,93 0,81	Синтез при 1000 °С в среде осушенного аргона
95 107 122	0,30 0,50 0,40	Синтез при 700 °С в среде осушенного аргона
93 105 120 148	0,09 0,10 0,10 0,11	Синтез при 1000 °С в течение 1 часа на воздухе

В [8] была изучена электрическая проводимость ортофосфатов лития, натрия и калия, которые представляют интерес как высокотемпературные протонные

проводники. После термической обработки во влажной водородной атмосфере ( $400 \leq t \leq 600$  °С) у образцов ортофосфатов в виде смеси кристаллической и аморфной фаз была изучена электрическая проводимость и показано, что в переносе электрического тока наряду с катионами щелочных металлов принимают участие протоны. Сопоставление электрической проводимости стеклообразного метафосфата натрия показывает, что, несмотря на различие в объемной концентрации ионов натрия, ионы примесного водорода и натрия вносят сопоставимые вклады в общую электрическую проводимость [1].

Таким образом, результаты электролиза стекол состава Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> показывают, что их разрушение может происходить не только под действием щелочи, образовавшейся в результате взаимодействия натрия с адсорбированной водой, а также под действием замещения (для сохранения электронейтральности) протонов на натрий и возникновения вследствие этого напряжений в объеме стекла.

**Выводы**

Изменение максимального количества электричества, меняющееся в зависимости от условий подготовки образцов к электролизу, является следствием воздействия (на образцы, подвергаемые электролизу) щелочи, образующейся в результате взаимодействия натрия с адсорбированной на поверхности стекла водой, а так же возникновения напряжений в структуре стекла в результате замещения протонов на ионы натрия.

**Список литературы**

1. Электроперенос ионов в расплавах Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 8NaF–0,2Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / И.А. Иванов, В.П. Шведов, К.К. Евстропьев, Г.Т. Петровский // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – № 4. – С. 560–561.
2. Кобеко П.П., Курчатов И.В. Выделение кислорода на аноде при электролизе стекла // ДАН СССР. –1928. Серия А. – № 187. – 192 с.
3. Нараев В.Н. Электрические свойства ионопроводящих неорганических стекол на основе оксидов бора, кремния и фосфора: дис. ... д-ра хим. наук. – СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2005. – 351 с.
4. Нараев В.Н., Евстропьев К.К., Пронкин А.А. Природа электропроводности стеклообразного метафосфата натрия // Физ. и хим. стекла. – 1983. – Т. 9. – № 1. – С. 93–98.
5. Электрические свойства и структура стекол Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // И.А. Соколов, М.Е. Крийт, А.А. Пронкин, В.Н. Нараев // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2012. – № 15. – С. 32–36.
6. О природе носителей электрического тока в бесщелочных стёклах на основе оксидов кремния, бора и фосфора / И.А. Соколов, И.В. Мурин, В.Н. Нараев, А.А. Пронкин // Физ. и хим. стекла. – 1999. – Т. 25. – № 6. – С. 593–612.
7. Шукарев С.А., Кобеко П.П. Явление Вагбурга в борных и фосфатных стеклах // Протоколы заседания отделения

химии Русского Физико-химического общества 7 октября. – 1926. – Т. 32. – № 7. С. 10–12.

8. Эйтель В. Физическая химия силикатов. – М.: ИЛ. 1962. – 1055 с.

9. Lei Tian, Dieckmann R., Ch.-Y. Hui, Yu-Yun Lin, Couillard J.G. Effect of water incorporation on the diffusion of sodium in type I silica glass // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – Vol. 286. – № 3. – P. 146–161.

10. Mellander B.E., Zhu B. High temperature protonic conduction in phosphate-based salts // *Solid State Ionics.* – 1993. – Vol. 61. – P. 105–110.

11. Namikawa H., Asahara Y. Electrical conduction and dielectric relaxation in BaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses and their dependence on water content // *J. Amer. Assoc. Japan.* – 1966. – Vol. 74. – № 6. – P. 205–212.

12. Sciglass: Database and Information System. Version 7.0. Premium Edition. – Newton: ITC, 2008. – <http://www.sciglass.info>.

### References

1. Ivanov I.A., Swedes V.P. Evstropov K.K., Petrovskii G.T. Electron transport of ions in molten Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 8NaF·0.2 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Electrochemistry.* 1971. Т. 7. no. 4. pp. 560–561

2. Kobeko P.P., Kurchatov I.V. Release of oxygen at the anode in the electrolysis of glass // *Dokl 1928. Series A.* no. 187 pp.192.

3. Naraev V.N. Electrical properties of inorganic ion conducting glasses based on oxides of boron, silicon, and phosphorus. diss ... doctor. chem. science. St. SPbGTI (TU). 2005. 351 p.

4. Naraev V.N., Evstropov K.K., Pronkin A.A. The nature of the electrical conductivity of glassy sodium metaphosphate // *Phys. and Chemical Engineering. glass.* 1983. Т. 9. no. 1. pp. 93–98.

5. Sokolov I.A., Kriyt M.E., Pronkin A.A., Naraev V.N. Electrical properties and structure of glasses Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Proceedings SPbGTI (TU).* 2012. no. 15. pp. 32–36.

6. Sokolov I.A., Murin I.V., Naraev V.N., Pronkin A.A. On the nature of the carriers of the electric current in the alkali-free glasses based on oxides of silicon, boron and phosphorus // *Phys. and Chemical Engineering glass.* 1999. Т. 25. no. 6. pp. 593–612.

7. Shchukarev S.A., Kobeko P.P. Vaburga phenomenon in boron and phosphate glasses // *Minutes of meetings of the Department of Chemistry of the Russian Physico-Chemical Society on October 7. 1926.* Т. 32. no. 7. pp. 10–12.

8. Eitel W. *Physical chemistry of silicates.* M. IL. 1962. 1055 p.

9. Lei Tian, Dieckmann R., Ch.-Y.Hui, Yu-Yun Lin, Couillard J.G. Effect of water incorporation on the diffusion of sodium in type I silica glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. Vol. 286. no. 3. pp. 146 – 161.

10. Mellander B.-E., Zhu B. High temperature protonic conduction in phosphate-based salts // *Solid State Ionics.* 1993. Vol. 61. pp. 105–110.

11. Namikawa H., Asahara Y. Electrical conduction and dielectric relaxation in BaO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses and their dependence on water content // *J. Amer. Assoc. Japan.* 1966. Vol. 74. no. 6. pp. 205–212.

12. *Sciglass: Database and Information System.* Version 7.0. Premium Edition. Newton: ITC. 2008. <http://www.sciglass.info>.

### Рецензенты:

Пронкин А.А., д.х.н., профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург;

Старцев Ю.К., д.х.н., профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 07.03.2013.