

МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2025 г. Е. В. Бочагина¹, В. В. Полякова¹, И. А. Соколов^{1,2}, И. С. Ярошенко^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, 195251 Россия

² Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова – филиал Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт» – ПИЯФ, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: irina.s.yaroshenko@gmail.com

Поступило в редакцию 13 декабря 2024 г.
После доработки 13 февраля 2025 г.
Принято к печати 14 февраля 2025 г.

Исследован набор физико-химических свойств (плотность, микротвердость, электропроводность на постоянном и переменном токе, термические эффекты) стекол составов $\text{Me}_2\text{O}-\text{MPO}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) в интервале концентраций $\sim 80\text{--}100$ мол% MPO_3 и $\text{M}_2\text{SO}_4-\text{MPO}_3$ в интервале концентраций $\sim 70\text{--}100$ мол% MPO_3 , а также стекол этих же систем с объемной концентрацией щелочных ионов от $\sim 2.7 \cdot 10^2$ до $3.0 \cdot 10^2$ моль/см³, в которых проводилось эквивалентное замещение ионов лития на ионы натрия. Все составы получены с применением растворной технологии при изготовлении исходной шихты. Обнаружено, что практически все свойства исследованных стекол по своим характеристикам незначительно отличаются от свойств стекол близких составов, полученных с использованием твердых исходных компонентов. Показано, что электрические свойства чисто фосфатных и фосфатно-сульфатных стекол с соизмеримой объемной концентрацией основных носителей тока – щелочных катионов близки, т. е. присутствие в смешанном стекле сульфат-ионов повышает электрические параметры незначительно – в пределах порядка при их максимальной объемной концентрации. Эквивалентное замещение ионов Li^+ на ионы Na^+ в фосфатных и фосфатно-сульфатных стеклах сопровождается проявлением полищелочного эффекта – нелинейным изменением электрических параметров, причем в фосфатно-сульфатной системе (при близкой объемной концентрации ионов-носителей тока) этот эффект проявляется сильнее.

Ключевые слова: фосфатные стекла, фосфатно-сульфатные стекла, структура, электрические свойства, полищелочной эффект

DOI: 10.31857/S0044460X25010074, **EDN:** AHGVWU

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет в нашей стране и за рубежом интенсивно ведутся работы по разработке и созданию новых химических источников тока на основе твердых электролитов. Для электролитов необходимы специальные конструкционные материалы с заранее заданным набором физико-химических свойств – высокой униполярной электролитической проводимостью, химически и термически устойчи-

вые, обладающие необходимыми механическими свойствами, экологически безопасные.

Результаты исследований в этой области представляют несомненный интерес для решения конкретных практических задач и к настоящему времени уже накоплен огромный теоретический и практический материал. Тем не менее, несмотря на весьма значительное количество известных твердых электролитов, число и тип ионов-носителей заряда в них невелики и ограничиваются моновалентны-

ми катионами и простыми анионами. В этой связи исследования в области увеличения подвижности таких ионов в интервале низких и средних температур путем изменения структурных особенностей твердых электролитов является весьма важной и полезной в практическом плане задачей.

Сопоставление электрических параметров кристаллических и стеклообразных композиций одного и того же состава свидетельствует в пользу того, что, как правило, при одних и тех же условиях проводимость стекломатериалов на 1–2 порядка выше. При этом однозначной интерпретации этого факта в литературе на настоящий момент нет.

Электрические свойства стеклообразных материалов тесно связаны с другими миграционными процессами, которые играют без преувеличения основную роль при создании элементов градиентной и волоконной оптики, стеклянных ионселективных электродов и мембран, элементов лазерных технологий и т.д.

В литературе представлен обширный материал о температурно-концентрационных зависимостях различных физико-химических свойств (в том числе и электрических) различных стеклообразных систем. Из него следует, что в оксидных системах максимальной электрической проводимостью обладают стекла, содержащие в своем составе оксиды серебра и лития. Эти оксиды – достаточно дорогие компоненты, поэтому их замена на более дешевые и доступные составляющие без ухудшения миграционных параметров стеклообразного материала представляется задачей достаточно актуальной.

Также известно, что миграционные характеристики щелочных фосфатных стекол, связанные с высокой подвижностью щелочных катионов, превышают аналогичные характеристики стекол других оксидных систем. При этом усложнение структуры этих стекол введением, в частности, соединений серы (сульфатов и сульфидов) сопровождается изменением всего набора физико-химических свойств зачастую в нужном направлении, что открывает путь к их практическому использованию в самых различных областях [1–4].

В представленной работе в качестве объектов исследования выбраны литий- и натрийсодержащие фосфатные стекла, и стекла, содержащие сульфаты тех же металлов. Все эти стекла обладают достаточно

высокой химической устойчивостью, синтезируются при относительно невысоких температурах по энергосберегающей технологии, стекла различных варок демонстрируют удовлетворительную воспроизводимость физико-химических свойств.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В рамках представленной работы синтезирован ряд простых фосфатных стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$ (с содержанием 79.9–97.5 мол% LiPO_3) и $\text{Na}_2\text{O}-\text{NaPO}_3$ (с содержанием 90–100 мол% NaPO_3), $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$ (73.4–100 мол% LiPO_3) и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaPO}_3$ (76.3–100 мол% NaPO_3), а также биметаллические составы $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ и $x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.81\text{NaPO}_3)$ (где $0 < x < 1$), в которых объемная концентрация щелочных ионов лежит в пределах $(2.77-2.44) \cdot 10^2$ моль/см³.

Как указывалось выше, присутствие соединений серы – сульфатов и сульфидов щелочных металлов – в составе фосфатных стекол оказывает заметное влияние на их физико-химические свойства, в том числе и на электропроводность [1–3]. Так, введение в стекла состава $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) сульфатов соответствующих металлов сопровождается улучшением их миграционных характеристик, причем без изменения типа основного носителя тока – катионов щелочных металлов [4, 5]. Тем не менее, роль в структуре фосфатных стекол серосодержащих анионов (сульфат- и сульфид-ионов) и их влияние на миграционные процессы исследовано на данный момент недостаточно (см. обзоры [6–10]).

В системе $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$ относительно легко и без кристаллизации удается получить составы с содержанием сульфата лития примерно до ~27 мол%. Ранее работах с нашим участием [10, 11] на основании определения чисел переноса ионов лития прямым методом (по методике Тубандта) показано, что стеклообразный метафосфат лития обладает чисто ионной проводимостью, причем миграция ионов Li^+ в этом стекле происходит в основном по междоузельному механизму. В этой связи исследование влияния введения в стеклообразный метафосфат лития сульфата лития, в котором ионы лития мигрируют по вакансионному механизму [12], вызывает несомненный интерес.

Весьма вероятно, что введение сульфата щелочного металла в фосфатное стекло сопровождается

деполимеризацией длинных полифосфатных цепей из-за появления дополнительных щелочных ионов и ионов SO_4^{2-} . Роль щелочных катионов в структуре фосфатных стекол известна и не вызывает сомнений, чего нельзя сказать относительно роли сульфат-ионов.

Некоторые авторы, например [13], основываясь на аналогии физико-химических свойств и структуры стекол систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--LiPO}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{--AgPO}_3$, полагают, что их структура построена из длинных полифосфатных цепей и сульфат-ионов между ними, т. е. в объеме стекла наблюдается разделение анионной подрешетки по типу аниона. Это согласуется с данными [14], в которой на основе анализа ИК спектров стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ также сделан вывод о том, что сульфат-ионы не встраиваются в фосфатные цепи исходного стекла, а образуют отдельную сетку. Однако в работе [15] на основе анализа спектров ЯМР ^{31}P стекол систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Li}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{O--P}_2\text{O}_5$ показана возможность образования смешанной сульфатно-фосфатной сетки.

Иными словами, на сегодняшний день мнения различных авторов относительно локальной структуры щелочных серосодержащих фосфатных стекол противоречивы [16].

Полимерная структура модельных стеклообразных метафосфатов щелочных металлов исследована достаточно давно и подробно. Так, например, о

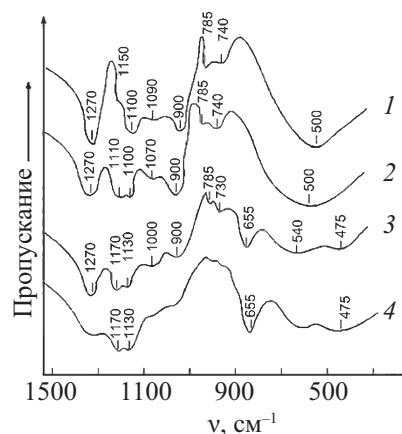
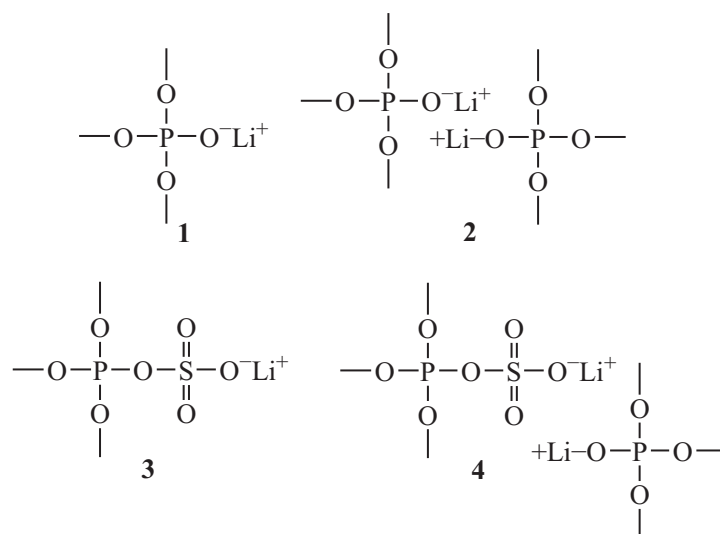


Рис. 1. ИК спектры стекол систем $\text{Li}_2\text{O--LiPO}_3$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--LiPO}_3$. 1 – стеклообразный LiPO_3 , 2 – $0.1\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.9\text{LiPO}_3$, 3 – $0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3$, 4 – $0.27\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.73\text{LiPO}_3$.

цепочечной структуре стеклообразного LiPO_3 свидетельствует наличие в ИК спектре поглощения полос 1270, 1150, 1100, 1030, 900, 785, 740 и 500 см^{-1} , относимых к колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{POP})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{POP})$, $\delta(\text{PO}_4)$ соответственно (рис. 1). При введении оксида лития в длинные полифосфатные цепи происходит их разрыв с образованием структурных фрагментов вида $\text{Li}^+[\text{O--PO}_3/2]$ (1), которые при высоких концентрациях Li_2O способны взаимодействовать друг с другом по диполь-ди-

Схема 1.



польному принципу с образованием квадрупольей вида **2** (схема 1).

Введение и увеличение содержания сульфата лития в стеклах на основе метафосфата лития приводит к тому, что положение основных частот колебаний фосфор-кислородной сетки $\nu_{as}(\text{PO}_2)$ и $\nu_s(\text{PO}_2)$, $\nu_s(\text{PO}_3)$ остается практически неизменным вплоть до состава $0.15\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.85\text{LiPO}_3$ (1270, 1100 и 785 см^{-1}), но при этом отмечается увеличение поглощения в области $1100\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ и полосы 685 см^{-1} , которая характеризует колебания связи S–O. При этом разрешение полос в интервале $1100\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ затруднено из-за перекрытия полосами $\nu_s(\text{PO}_3)$. Слабая интенсивность полосы в области 730 см^{-1} может свидетельствовать о том, что объединение тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$ в цепи через мостиковый кислород маловероятно [17].

На рис. 1 представлены ИК спектры некоторых стекол систем $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{LiPO}_3$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}\text{LiPO}_3$ с различным содержанием Li_2SO_4 . Видно, что введение сульфата лития сопровождается отличным от введения Li_2O распределением интенсивностей полос 1145 , 1100 см^{-1} и появлением ряда полос в области $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$.

Спектры стекол $0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3$ и $0.27\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.73\text{LiPO}_3$ содержат ярко выраженные полосы колебаний групп SO_4^{2-} : 1170 , 1130 и 665 см^{-1} . В спектрах кристаллического сульфата лития в эти области попадает трижды вырожденное интенсивное валентное колебание $\nu_3(\text{SO}_4)$ (область 1170 см^{-1}) и деформационное колебание $\nu_4(\text{SO}_4)$ (685 см^{-1}). Подобное отличие колебаний иона SO_4^{2-} в спектре кристаллического сульфата лития и сульфатно-фосфатного стекла указывает

на возможность перераспределения электронной плотности на связях сера–кислород, что можно связать с внедрением ионов SO_4^{2-} в фосфатную составляющую сетки стекла.

Таким образом, с ростом содержания Li_2SO_4 в фосфатной матрице стекла происходит постепенная деполимеризация длинных фосфатных цепей и появление более коротких смешанных сульфато-фосфатных цепочек вида $\text{Li}^+[\text{O}\text{--}\text{SO}_2\text{O}_{1/2}]\text{--O--PO}_3/2$ (**3**). Также возможно диполь-дипольное взаимодействие между полярными концами литийсодержащих концов фосфатных цепей и литий-сульфатных фрагментов вида **4**, но, по нашему мнению, таких фрагментов должно быть не очень много и их роль в структуре стекол невелика.

Указанные взаимодействия приводят к уплотнению структуры стекла, что видно по незначительному возрастанию плотности (табл. 1), по повышению значений упругих модулей и, согласно работе [18], уменьшением объема флуктуационных микропустот (V_h) с ~ 6.4 у чистого метафосфата лития до $4.2\text{ см}^3/\text{моль}$ у состава $0.27\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.73\text{LiPO}_3$.

Учитывая то, что структура сульфатно-фосфатных стекол образована сочетанием тетраэдров PO_4^{3-} ($r_{\text{O-P}}^{\text{cp}} = 1.57\text{ нм}$) и SO_4^{2-} ($r_{\text{O-S}}^{\text{cp}} = 1.7\text{ нм}$), можно полагать, что ионы Li^+ (с радиусом 0.073 нм) легко могут размещаться в структурных пустотах этих стекол и свободно мигрировать в их объеме без заметных стерических затруднений.

Температура размягчения стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}\text{LiPO}_3$ с увеличением концентрации Li_2SO_4 плавно снижается (табл. 1), что можно объяснить увеличением концентрации в структуре стекла смешанных

Таблица 1. Значения плотности (d), объемной концентрации ионов лития и серы, модуля Юнга (E)^a, модуля сдвига (G)^a, коэффициента Пуассона (μ)^a, микротвердости по Виккерсу (H_v) и температуры стеклования (T_g) для стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}\text{LiPO}_3$.

LiPO_3 , мол%	d , г/см ³	$[\text{Li}^+] \times 10^2$, моль/см ³	$E \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	$G \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	μ	H_v , ГПа	T_g , К
100.0	2.38	2.77	485	185	0.27	2.45	613
93.5	2.39	2.76	503	194	0.28	2.55	587
88.3	2.47	2.74	509	198	0.29	2.82	569
82.0	2.45	2.70	518	201	0.28	2.78	546
80.4	2.46	2.69	529	204	0.27	3.09	528
73.4	2.51	2.64	537	208	0.29	3.27	506

^a Значения получены экстраполяцией на наши составы на основании данных [18].

фрагментов $\text{Li}^+[\text{O}-\text{SO}_2\text{O}_{1/2}]-\text{O}-\text{PO}_{3/2}$ (2). По всей видимости, присутствие в объеме стекла сильно поляризованных сульфат-ионов обуславливает несколько повышенное относительное смещение разнообразных структурных фрагментов друг относительно друга, что и приводит к понижению температуры размягчения (T_g) с увеличением концентрации Li_2SO_4 . При этом увеличение микротвердости стекол указывает на то, что присутствие сульфат-ионов обуславливает дополнительное стягивание между собой соседних фосфор-кислородных цепей, что в итоге приводит к некоторому уплотнению структуры (табл. 1). Следовательно, структурная роль и влияние на свойства стекол двух этих тенденций должна меняться с изменением температуры.

Электрические параметры стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$ представлены в табл. 2 и на рис. 2. Следует отметить, что у всех составов наблюдалась линейная зависимость логарифма проводимости от обратной температуры, что свидетельствует о неизменной природе носителей тока и их неизменном механизме миграции в интервале температур от комнатной до $\sim 30-50^\circ\text{C}$ ниже T_g . Это полностью согласуется с выводами работы [18], полученными на основании исследования чисел переноса ионов Li^+ : введение сульфата лития в стеклообразный метафосфат лития не сопровождается изменением природы основного носителя тока – ионов Li^+ . На рис. 2 сопоставлена концентрационная зависимость

Таблица 2. Электрические свойства стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$.

LiPO ₃ , мол%	-lgσ, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹		lgσ ₀ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E _σ , эВ
	293 K	473 K		
Li ₂ SO ₄ -LiPO ₃				
100.0	8.8	4.0	2.8	1.39
93.5	7.9	4.2	1.3	1.21
88.3	7.6	4.1	1.3	1.13
82.0	7.0	3.5	2.0	1.10
80.4	6.8	3.5	2.0	1.00
73.4	6.6	3.4	1.9	1.00
Li ₂ O-LiPO ₃				
97.5	8.1	4.05	2.8	1.33
95.0	7.5	3.8	2.1	1.24
92.1	7.1	3.9	2.0	1.16
79.9	7.1	3.7	1.9	1.13

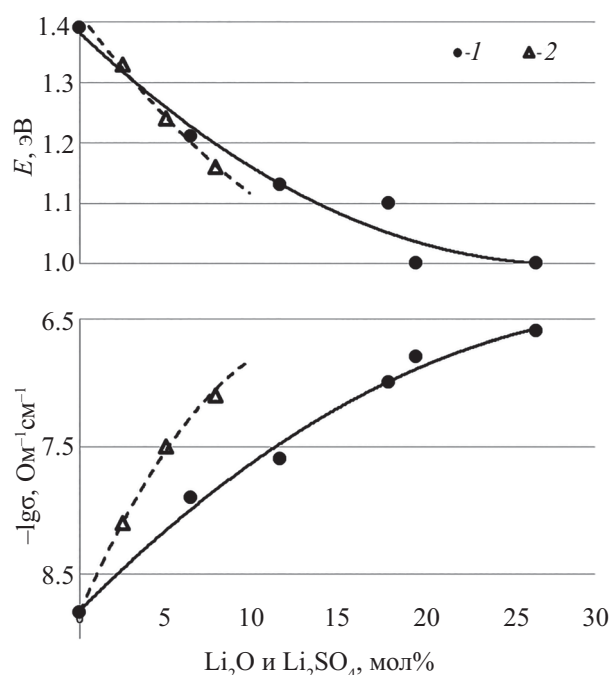


Рис. 2. Концентрационная зависимость электрической проводимости (при 293 К) в стеклах систем $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$ (1) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$ (2) [4, 19].

электрической проводимости в стеклах систем $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$. Видно, что введение в стеклообразный LiPO_3 оксида и сульфата лития приводит к практически одинаковым изменениям электрических параметров, незначительно выходящих за пределы погрешности эксперимента. При этом, объемная концентрация ионов лития – основных носителей тока в этих стеклах, в исследованном интервале концентраций изменяется в пределах от 2.76 до 3.22 моль/см³ в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$ и в пределах от 2.77 до 2.64 моль/см³ в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{LiPO}_3$. При одинаковой молярной концентрации в метафосфате лития, соответственно, Li_2SO_4 и Li_2O объемная концентрация ионов Li^+ в сульфатной системе несколько ниже, следовательно, электрические параметры стекол этой системы чуть выше.

Как указывалось выше, в исходном стеклообразном метафосфате лития и стеклах системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiPO}_3$ скорее всего наблюдается преимущественно междоузельный механизм миграции ионов Li^+ , но по мере увеличения концентрации Li_2SO_4 возрастает и количество носителей,двигающихся по ваканси-

онному механизму, который является основным в чистом сульфате лития [12]. Однако на изменение электрических параметров стекол это не оказывает определяющего влияния.

Известно, что объем флуктуационных микропустот в стекле (V_h) численно близок к объему активации миграции ионов-носителей тока ($V^\#$). Микропустоты в стекле обуславливают наличие некоторого избыточного объема стекла по отношению к кристаллу того же состава, который замораживается в процессе стеклования. Объем активации – некий эффективный параметр, учитывающий, в частности, стерические затруднения при миграции ионов-носителей тока в твердых телах. Его можно рассчитать на основании влияния высокого гидростатического давления на электропроводность – эксперимента сложного и требующего уникального оборудования. Однако, поскольку влияние на структуру стекла индентора при определении микротвердости по Виккерсу по своей природе близко к влиянию всестороннего сжатия структуры из-за воздействия высокого давления, существует метод расчета V_h (и, соответственно, $V^\#$) через значения микротвердости (подробнее см. в работе [19]).

В настоящей работе рассчитанные из данных по микротвердости значения V_h плавно снижаются от ~ 6.4 см³/моль у стеклообразного метафосфата до 4.4 см³/моль у стекла $0.27\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.73\text{LiPO}_3$ (расчеты и значения мы не приводим, но они удовлетворительно согласуются с данными работы [18]), а величины объемов активации $V^\#$ в том же интервале меняются с 3.5 до 3.0 см³/моль соответственно. С учетом величины молярного объема ионов Li^+ ($V_{\text{Li}^+} = 0.55$ см³/моль), можно сделать вывод, что миграция этих ионов в стеклах системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--LiPO}_3$ не испытывает заметных стерических затруднений и механизм их миграции меняется с преимущественно междоузельного у чистого стеклообразного LiPO_3 до вакансионного у составов с высоким содержанием Li_2SO_4 . Последнее обусловлено тем, что у смешанных стекол возрастает количество вакансий, доступных ионам Li^+ в случае хаотической ориентации сульфат-ионов в структуре стекла, что в итоге должно приводить к смене механизма миграции ионов Li^+ . Отсутствие стерических затруднений при миграции ионов Li^+ в стеклах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--LiPO}_3$ подтверждается значениями предэкспоненты ($\lg \sigma_0$) в уравнении

Аррениуса, которая не выходит за пределы теоретических значений (табл. 2).

В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ область стеклообразования несколько меньше, чем в литиевой и ограничена ~ 22 мол% сульфата натрия.

В нашем случае (использования при варке растворной технологии) изменения в ИК спектрах стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ с ростом содержания Na_2SO_4 хорошо согласуются с данными [14]. Увеличение содержания сульфата натрия приводит к уменьшению интенсивности полос, относящихся к колебаниям фосфатных группировок $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$ и $\nu(\text{POP})$, и к их смещению от 1280 до 1285 и от 890 до 905 см^{−1} соответственно (рис. 3). Кроме того, отмечается появление полос 1170 , 1130 и 640 см^{−1}, которые характеризуют валентные и деформационные колебания связей S–O сульфатной составляющей сетки стекла. Эти изменения в спектрах связаны с наличием связей P–O–P при формировании смешанной сульфатно-фосфатной сетки из фосфатных цепей, состоящих из фрагментов типа $\text{Na}^+[\text{O}-\text{PO}_2]_2-\text{O}-[\text{O}_{2/2}\text{PO}]\text{Na}^+$ (1), к которым с боков, также через мостиковый кислород, прикрепляются фрагменты типа $\text{Na}^+[\text{O}-\text{SO}_2\text{O}_{1/2}]-\text{O}-\text{PO}_{3/2}$ (2). Образование других фрагментов, например, $\text{Na}^+[\text{O}-\text{PO}_2]_2-\text{O}-[\text{SO}_2]-\text{O}-[\text{O}_{2/2}\text{PO}]\text{Na}^+$ (3), в которых сульфат-ион встраивается в фосфатные цепи, представляется маловероятным.

Следует отметить, что спектр стекла $0.25\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 0.75\text{NaPO}_3$ [18] очень близок к спектру стекла

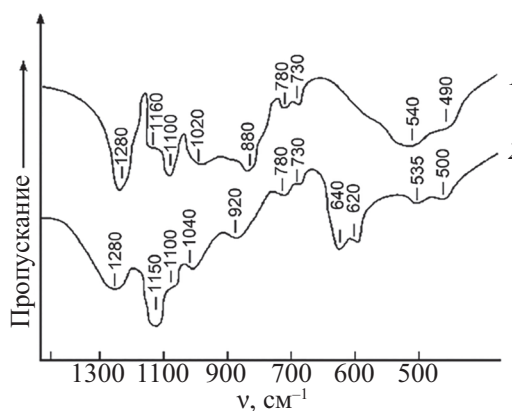


Рис. 3. ИК спектры стеклообразного метафосфата натрия NaPO_3 (1) и стекла состава $0.24\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.76\text{NaPO}_3$ (2).

Таблица 3. Значения плотности (d), объемной концентрации ионов натрия, модуля Юнга (E)^a, модуля сдвига (G)^a, коэффициента Пуассона (μ)^a, микротвердости по Виккерсу (H_v) и температуры стеклования (T_g) для стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$.

NaPO_3 , мол%	d , г/см ³	$[\text{Na}^+] \times 10^2$, моль/см ³	$E \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	$G \cdot 10^{-8}$, Н/м ²	μ	H_v , ГПа	T_g , К
100.0	2.49	2.44	372.0	141.2	0.30	215	536
96.3	2.54	2.56	384.3	148.7	0.29	218	529
91.0	2.57	2.67	387.2	150.2	0.30	225	522
87.6	2.62	2.79	404.0	153.8	0.32	230	514
81.0	2.66	2.90	408.6	154.1	0.32	235	505
76.3	2.69	2.97	411.3	154.0	0.31	232	490

^a Значения получены экстраполяцией на наши составы на основании данных [18].

$0.27\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--}0.73\text{LiPO}_3$. Отличаются они появлением полосы 635 см^{-1} , которая близка к проявлению колебаний $\nu_3(\text{SO}_4)$ в спектре кристаллического сульфата натрия ($620/645\text{ см}^{-1}$), что, вероятно, отвечает за иное расположение сульфатных групп в натриевой системе по сравнению со стеклами литиевой системы.

В этом случае с учетом того, что плотность связи S–O в тетраэдре SO_4^{2-} больше, чем связи P–O в PO_4^{3-} , скорее всего в структуре стекла сохраняются тетраэдры SO_4^{2-} , которые могут принимать участие в формировании сульфато-фосфатных структурных фрагментов [19, 20]. Аналогично литиевой системе, в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ в исследованном интервале концентраций образование связей S–O–S и длинных чисто сульфатных цепочек маловероятно. Скорее всего группировки SO_4^{2-} также встраиваются в трехмерную фосфатную основу структуры и обрывают ее. При этом основные особенности группировки SO_4^{2-} практически не изменяются. Сама же структура натриевых стекол в целом повторяет структуру литиевых и характеризуется наличием в основе длинных фосфор-кислородных цепей, на концах и по краям которых размещаются группы SO_4^{2-} . Последнее утверждение согласуется с данными работы [15].

В табл. 3 представлены некоторые физико-химические характеристики стекол $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$. Видно, что значение микротвердости по Виккерсу при переходе от литиевых к натриевым составам уменьшается, что связано с уменьшением степени связанности анионной составляющей структуры. Структура натриевых стекол более рыхлая, что под-

тверждается сравнением величин модулей Юнга (E), которые у литиевых составов выше. С увеличением содержания сульфатов в обеих системах наблюдается рост этого параметра (табл. 1 и 2). Плотность натриевых стекол при увеличении содержания в них Na_2SO_4 меняется незначительно, за что в основном отвечает изменение массы катионной составляющей составов.

Электрические параметры стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ представлены в табл. 4 и на рис. 4. Видно, что введение первых ~ 15 мол% сульфата натрия сопровождается довольно резким ростом электрической проводимости, а при более высоких его концентрациях зависимость электропроводности становится более плавной и проводимость меняется

Таблица 4. Электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$.

NaPO ₃ , мол%	-lgσ, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹		lgσ ₀ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	E _σ , эВ
	293 K	473 K		
Na ₂ SO ₄ -NaPO ₃				
100.0	9.4	2.7	2.6	1.36
96.3	8.7	1.9	2.5	1.23
91.0	7.9	2.3	2.3	1.20
87.6	7.4	2.5	2.3	1.13
81.0	6.9	2.3	2.2	1.09
76.3	6.5	2.1	2.3	1.04
Na ₂ O-NaPO ₃				
100.0	9.5	2.8	2.6	1.39
95.5	9.1	2.0	2.5	1.28
91.0	8.7	2.0	2.2	1.26

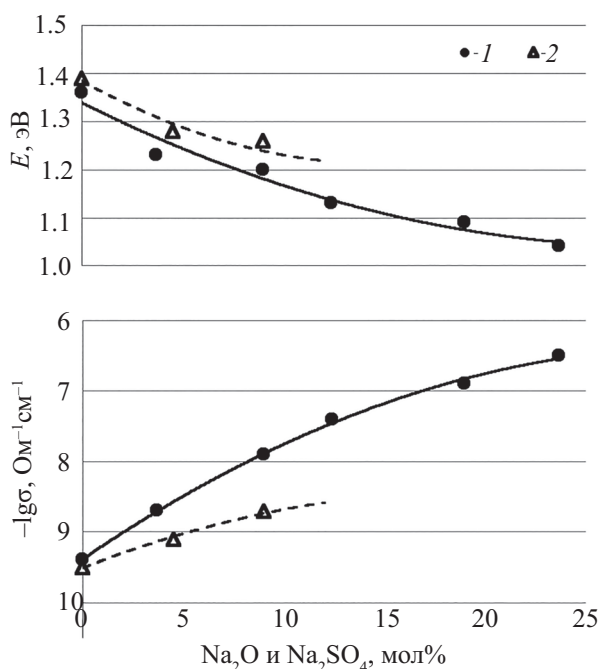


Рис. 4. Электрические свойства стекол систем $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ (1) и $\text{Na}_2\text{O--NaPO}_3$ (2).

относительно мало, несмотря на продолжающийся рост объемной концентрации основных носителей тока – катионов Na^+ . У всех исследованных составов во всем интервале температур от комнатной до чуть ниже T_g отмечена линейная зависимость $\lg\sigma = f(1/T)$, что свидетельствует о постоянстве механизма миграции. При этом энергия активации электропроводности сначала заметно снижается с 1.36 до 1.13 эВ, а затем меняется относительно плавно в пределах 1.13–1.04 эВ.

Значение предэкспоненциального множителя для всех исследованных составах натриевой системы лежат в пределах 2.6–2.2, что соответствует теоретическому значению, из чего следует, что катионы Na^+ при миграции как в фосфатных, так и в сульфатно-фосфатных стеклах не испытывают заметных стерических затруднений. Сопоставление объемов микропустот (близких к объемам активации) для стекол $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$, величина которых в интервале концентраций от нуля до ~15 мол% Na_2SO_4 лежит в пределах от 4.30 до 3.70 $\text{см}^3/\text{моль}$, с собственным объемом мигрирующего катиона Na^+ (2.16 $\text{см}^3/\text{моль}$) это подтверждает.

С точки зрения структуры электрические свойства натрийсодержащих сульфатно-фосфатных стекол, вероятно, можно объяснить образованием и взаимодействием сложных натрийсодержащих (сходных с литийсодержащими типа 1 и 2) структурных фрагментов $\text{Na}^+[\text{O--PO}_3]_{1/2}$ и $\text{Na}^+[\text{O--SO}_2\text{O}]_{1/2}$ и их соединением через мостиковый атом кислорода с образованием фрагментов $\text{Na}^+[\text{O--PO}_3]_{1/2}\text{--O--}[\text{SO}_2\text{O}]_{1/2}\text{Na}^+$. Ионы Na^+ в структуре фосфатных стекол образуют фрагменты вида 1, обрывая длинные полифосфатные цепи; группы SO_4^{2-} также обрывают полифосфатные цепи и с ионами натрия образуют фрагменты типа 2. Между собой фрагменты 1 и 2 связаны через мостиковый атом кислорода, что подтверждается анализом ИК спектров. При этом энергия диссоциации ионов Na^+ из сульфатных фрагментов 2 должна быть ниже, чем из фосфатных фрагментов 1, из-за более прочной связи сера–кислород по сравнению со связью фосфор–кислород, так как на тетраэдре PO_4 сосредоточен больший отрицательный заряд, чем на группе SO_4 . В итоге это приводит к тому, что увеличение концентрации смешанных сульфатно-фосфатных структурных фрагментов приводит к росту электрической проводимости и соответствующему уменьшению энергии активации электропроводности. Скорее всего, это также приводит к смене механизма миграции от преимущественно междоузельного у чистого метафосфата и составов с малым содержанием сульфатов к преимущественно вакансионному у составов, обогащенных Na_2SO_4 (см. [12]).

Сопоставление электрических параметров стекол систем $\text{Na}_2\text{O--NaPO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaPO}_3$ с близкой объемной концентрацией ионов натрия указывает на то, что при низких концентрациях Na_2SO_4 эти параметры практически совпадают. Вероятно это связано с тем, что в этом случае практически все группы SO_4^{2-} выступают в качестве концевых, обрывающих полифосфатные цепи, а подвижные ионы натрия мигрируют в основном в среде не разорванных фосфатных цепей, которых еще достаточно для сквозной ионной миграции. При этом, увеличение объемной концентрации основных носителей тока – ионов натрия – слабо сказывается на величине электрических параметров.

Из анализа многочисленных литературных данных следует, что при эквивалентном замещении в составе стекол различных классов с общим содержанием од-

новалентных катионов свыше $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ одного подвижного катиона другим происходит нелинейное изменение электрических и других параметров, связанных с миграционными процессами. Таким образом проявляется так называемый «эффект двух щелочей» или «полищелочной» эффект. Это явление известно уже около ста лет, но на настоящий момент какого-либо единого и общепризнанного объяснения этого явления нет (см. [4, 19]).

Структуру стекла, содержащего два типа одновалентных катионов, можно описать при помощи сочетания структурных фрагментов, образующих основную сетку стекла, которые не способствуют миграционным процессам и описанных выше металлосодержащих фрагментов, ионной миграции способствующих. Однако в этом случае металло-содержащие фрагменты структуры, с одной стороны, должны различаться по типу одновалентного иона в их составе, а с другой, содержать в своем составе оба эти катиона, т. е. становиться смешанными [4, 19]. Понятно, что концентрация таких смешанных фрагментов будет увеличиваться при эквивалентной замене в составе стекла одного одновалентного катиона другим.

При низких концентрациях различных подвижных ионов, удельная проводимость смешанного стекла ($\sigma_{\Sigma M^{++}+M^{'+}}$) будет определяться суммой величин проводимости отдельного стекла, содержащего один тип подвижного иона ($\sigma_{M^{++}}$ и $\sigma_{M^{'+}}$), но с объемной концентрацией этого иона, равной его объемной концентрации в сложном стекле:

$$\sigma_{\Sigma M^{++}+M^{'+}} = \sigma_{M^{++}} + \sigma_{M^{'+}}. \quad (1)$$

При этом подвижные ионы двигаются практически независимо друг от друга, а влияние каждого иона на подвижность другого мала. Вероятно, это влияние в основном определяется тем, что каждый мигрирующий ион преимущественно движется по вакансиям, оставленным ионом того же типа, а его миграция по вакансиям другого иона затруднена [4, 19]. В итоге все это приводит к появлению экстремальных зависимостей, в частности, изменение электрических параметров при эквивалентном замещении одного подвижного катиона другим. Однако в некоторых случаях, особенно при высоких концентрациях оксидов различных одновалентных металлов (~25–40 мол%), полученные эксперимен-

тально экстремальные зависимости электрической проводимости от состава заметно отличаются от рассчитанных по формуле (1).

При этих концентрациях оксидов одновалентных металлов в объеме стекла, скорее всего, основную роль начинает играть статистическое явление – накопление и рост концентрации смешанных структурных фрагментов, содержащих оба металла типа **5** (схема 2), которые связаны между собой посредством диполь-дипольных взаимодействий, как это наблюдается в простых стеклах, содержащих один тип оксидов одновалентного металла. Роль в структуре стекла этих смешанных структурных ассоциатов та же, что и в случае ассоциатов с участием катиона одного типа, только степень диссоциации у них должна быть ниже. Для случая фосфатно-сульфатных стекол такого рода диполь-дипольные взаимодействия весьма вероятно могут связывать между собой сульфатные и фосфатные фрагменты структуры с образованием сложных фрагментов типа **6** (схема 3).

Само присутствие в объеме стекла смешанных структурных фрагментов любой сложности можно учесть при помощи введения в выражение (1) энтропийного фактора, который учитывает статистическое распределение катионов по смешанным структурным ассоциатам и все сопутствующие факторы:

$$\sigma_{\Sigma M^{++}+M^{'+}} = (\sigma_{M^{++}} + \sigma_{M^{'+}}) \exp(-\Delta S'/2R). \quad (2)$$

Схема 2.

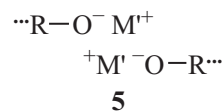
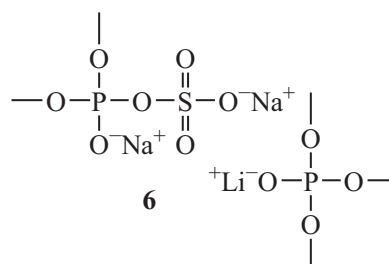


Схема 3.



В уравнении (2) энтропийный фактор $\Delta S'$ определяется увеличением числа статистически возможных состояний в случае стекол со смешанными структурными группировками по сравнению с простыми, содержащими один одновалентный катион. Понятно, доля смешанных фрагментов в структуре стекла будет возрастать с увеличением содержания соответствующих оксидов (подробнее см. [19, 21]).

Таким образом, относительно низкая степень диссоциации смешанных структурных фрагментов, дополнительные стерические затруднения для движения одновалентных катионов разного размера приводят в конечном итоге к более яркому проявлению полищелочного эффекта. К этому следует добавить, что в смешанном стекле оба подвижных катиона должны двигаться с вынужденными подвижностями во время установившегося «стационарного ионного тока»: при совместной миграции более подвижный катион несколько тормозится, более медленный ускоряется. Этого требует принцип электронейтральности микрообъемов: отрицательно заряженные вакансии от более подвижных катионов задерживают их миграцию, но ускоряют движение катионов менее подвижных.

Все это при анализе экспериментальных данных проявляется следующим образом. Общая

Таблица 5. Электрические свойства стекол $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ и $x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 0.81\text{NaPO}_3)$.

x	$-\lg\sigma$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 293 К	$\lg\sigma_0$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	E_σ , эВ
$x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$			
1.0	8.8	3.3	1.39
0.8	9.6	3.3	1.43
0.5	10.1	3.5	1.48
0.2	10.0	3.4	1.47
0	9.4	2.6	1.36
$x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.81\text{NaPO}_3)$			
1.0	7.0	2.0	1.10
0.7	7.8	2.3	1.23
0.4	8.3	2.2	1.25
0.15	7.9	2.3	1.23
0	6.9	2.2	1.09

электропроводность стекла с двумя подвижными катионами должна определяться соотношением объемных концентраций смешанных биметаллических структурных фрагментов и фрагментов, которые содержат только щелочные катионы одного типа. При этом энергия активации диссоциации щелочных катионов из смешанных фрагментов выше, чем из простых монометаллических фрагментов, в результате чего катионы из состава смешанных фрагментов практически не участвуют в переносе электрического тока. Основной же вклад в процесс

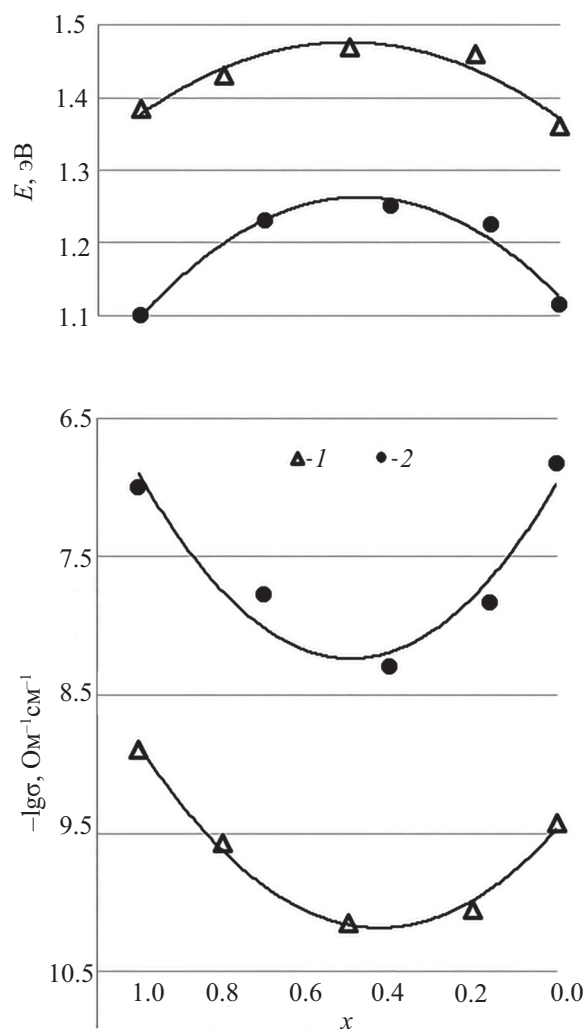


Рис. 5. Зависимость изменения электропроводности и энергии активации электропроводности от состава при эквивалентном замещении ионов Li^+ на ионы Na^+ в стеклах систем $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ (1) и $x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \times 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.81\text{NaPO}_3)$ (2), здесь $0 < x < 1$.

переноса электричества при этом вносит оставшаяся, несвязанная в биметаллические фрагменты, избыточная концентрация монометаллических структурных фрагментов. Другими словами, в пределах погрешности эксперимента, проявляется некий «эффект подавления»: электропроводность смешанного стекла определяется количеством тех катионов, концентрация которых выше, а та часть тех же катионов (а также катионов другого типа), но закрепленных в смешанных структурных фрагментах в переносе электричества не участвует.

В рамках настоящей работы исследованы свойства стекол $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ и нескольких сульфатно-фосфатных составов при эквивалентном замещении в них ионов лития на ионы натрия. Электрические свойства некоторых из них представлены в табл. 5 и на рис. 5.

Видно, что замена ионов лития на ионы натрия в стеклах систем $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ и $x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.81\text{NaPO}_3)$ сопровождается заметным проявлением полищелочного эффекта, причем в сульфатной системе этот эффект глубже. При этом, объемная концентрация ионов-носителей тока ($[M^+] \cdot 10^2$ моль/см³) в этих стеклах различаются не очень сильно и лежат в пределах от 2.77 до 2.44 моль/см³ для стекол системы $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ и от 2.70 до 2.90 моль/см³ для стекол $x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.81\text{NaPO}_3)$ (здесь $0 < x < 1$).

ВЫВОДЫ

Исследованы физико-химические свойства стекол систем $\text{M}_2\text{O}-\text{MPO}_3$ (где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) в интервале концентраций $\sim 80-100$ мол% MPO_3 и $\text{M}_2\text{SO}_4-\text{MPO}_3$ в интервале концентраций $\sim 70-100$ мол% MPO_3 . Обнаружено, что электрические параметры щелочных фосфатных и щелочных фосфатно-сульфатных стекол с соизмеримой объемной концентрацией катионов Li^+ и Na^+ различаются незначительно (в пределах одного порядка) во всем исследованном концентрационном интервале. Согласно данным ИК спектроскопии, основными структурными фрагментами, определяющими электрические свойства стекол обеих систем, являются фрагменты вида $\text{M}^+[\text{O}-\text{PO}_{3/2}]$ и $\text{M}^+[\text{O}-\text{SO}_2\text{O}_{1/2}]$, связанные между собой через мостиковый кислород, $\text{Me}^+[\text{O}-\text{PO}_{3/2}]-\text{O}-[\text{SO}_2\text{O}^-]\text{Me}^+$. Содержание этих фрагментов, в основном, опре-

деляется количеством в стеклах соответствующих сульфатов. При этом с высокой вероятностью можно полагать, что механизм миграции ионов Li^+ и Na^+ меняется от междоузельного у стеклообразного LiPO_3 к вакансионному у составов с высоким содержанием Li_2SO_4 . Показано, что эквивалентное замещение ионов Li^+ на ионы Na^+ в стеклах систем $x\text{LiPO}_3-(1-x)\text{NaPO}_3$ и $x(0.18\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.82\text{LiPO}_3)-(1-x)(0.19\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 0.81\text{NaPO}_3)$ сопровождается проявлением полищелочного эффекта, причем в сульфатной системе этот эффект проявляется ярче, несмотря на незначительное изменение объемной концентрации щелочных ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В синтезе использовали карбонаты и сульфаты соответствующих металлов (ЧДА) и ортофосфорная кислота (87.3%, $d = 1.715$ г/см³, ОСЧ). Твердые компоненты шихты (из расчета 60–100 г готового стекла) взвешивали на электронных весах марки ВЛ-12 с точностью до 0.1 г и при необходимости тщательно измельчали, после чего малыми порциями погружали в раствор ортофосфорной кислоты. Следует отметить, что целесообразно использовать не концентрированную H_3PO_4 , а разбавленную в соотношении приблизительно 1:3. В этом случае из-за несколько повышенного (по сравнению с концентрированной H_3PO_4) выделения углекислого газа, будущий стеклообразующий расплав освещается значительно быстрее. После прекращения выделения газа, составы упаривались до твердого состояния в силиконовых (фторопластовых) чашках при температуре 90–100°C и переносились в кварцевые (или стеклоуглеродные) тигли.

Далее шихту последовательно выдерживали в муфельной (или шахтной) печи при температуре 500–550°C в течение 2–3 ч (для удаления CO_2 и основного количества остаточной воды), после чего температуру увеличивали до 870–950°C и выдерживали расплав еще 1.5–2.5 ч (для полного удаления оставшихся газов и полного осветления расплава). При использовании кварцевых тиглей процесс проводили на воздухе, при использовании тиглей из стеклоуглерода в шахтной печи поддерживали аргоновую атмосферу.

Твердые стекла получали в режиме закалки на воздухе на стальной пластине, нагретой до 250–280°C

в зависимости от состава, после чего отжигали в муфельной печи при 310–330°C в течение 2 ч и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. При таком режиме варки получались бесцветные фосфатные стекла и чуть желтоватые литий-сульфатные. Сами рабочие образцы представляли собой шлифованные и полированные плоскопараллельные пластинки площадью ~100–300 мм² и толщиной 3–7 мм.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания (с точностью до $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ г, использовали весы ВЛР-200М) в толуоле или CCl₄. Измерения микротвердости по Виккерсу проводили на приборе ПМТ-3М методом вдавливания алмазной пирамидки, нагрузка на индентор составляла 100–150 г, так как в этом интервале значения H_v от нагрузки не зависят.

Измерения электрической проводимости проводили с использованием шлифованных плоскопараллельных образцов с графитовыми электродами и охранными кольцами для исключения поверхностной проводимости. Использовались измеритель импеданса Е7-20 и мост емкостей Е8-2 (для низкоомных образцов или при повышенных температурах), а в случае высокоомных образцов (или при низких температурах) измерения проводили с использованием тераомметра Е6-13А на постоянном токе с активными (амальгамными) электродами. Полученные с использованием различных приборов данные в пределах погрешности совпадали. Измерения проводили в режиме нагревания и охлаждения, при этом явления гистерезиса были малы и не выходили за пределы погрешности эксперимента. Энергию активации электропроводности рассчитывали по формуле (3):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2kT). \quad (3)$$

Дифференциально-термический анализ проводили с использованием прибора Термоскан-2 в режиме нагревания (до ~900°C) и охлаждения, в качестве эталонов использовали порошкообразный оксид алюминия и стеклообразный оксид кремния. ИК спектры пропускания образцов снимали в области 400–1400 см⁻¹ на ИК Фурье-спектрометре ФСМ-1201.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Полякова Вера Витальевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4381-9836>

Соколов Иван Аристович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3904-3409>

Ярошенко Ирина Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5775-6878>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минько Н.И., Биналиев И.М. // Стекло и керам. 2012. Т. 85. № 11. С. 3.
2. Вайсман Я.И., Кетов А.А., Кетов П.А. // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 2. С. 214; Vaisman Y., Ketov A., Ketov P. // Glass Phys. Chem. 2015. Vol. 41. N 2. P. 157. doi 10.1134/S1087659615020133
3. Мартынов К.В., Захарова Е.В. // Радиоакт. отх. 2023. № 2(23). С. 63. doi 10.25283/2587-9707-2023-2-63-81
4. Sci Glass: Database and Information System. Version 9.0. Premium Edition. Newton: ITC, 2018. <http://www.sciglass.info>
5. Зарецкая Г.Н. // Совр. наук. техн. 2007. № 6. С. 51.
6. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е. // Стекло и керамика. 2017. Т. 90. № 5. С. 7.
7. Воронцов Б.С., Москвин В.В., Баитов Ю.В. // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Тр. Х Росс. Сем. Курган, 2010. С. 38.
8. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 1. С. 94; Sanditov D.S., Badmaev S.S. // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. P. 1046. doi 10.1134/S0020168519100121
9. Жабрев В.А., Свиридов С.И. // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 2. С. 210; Zhabrev V.A., Sviridov S.I. // Glass Phys. Chem. 2003. Vol. 29. P. 140. doi 10.1023/A:1023403024610
10. Пронкин А.А., Соколов И.А., Нараев В.Н., Лосева М.Н. // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 6. С. 728.
11. Соколов И.А., Ильин А.А., Устинов Ю.Н., Валова Н.А., Пронкин А.А. // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 3. С. 421; Sokolov I.A., Il'in A.A., Ustinov Yu.N., Valova N.A., Pronkin A.A. // Glass Phys. Chem. 2003. Vol. 29. P. 548. doi 10.1023/B:GPAC.0000007930.11101
12. Свиридов С.И., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 553; Sviridov S.I.,

- Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G.* // Glass Phys. Chem. 2020. Vol. 46. P. 526. doi 10.1134/S1087659620060267
13. *Ganduli M., Rao K.J.* // J. Non-Cryst. Sol. 1999. Vol. 243. P. 251.
14. *Архипов В.Г., Иванова Л.В., Мамошин В.Л.* // Ж. прикл. спектр. 1986. Т. 45. № 3. С. 460.
15. *Непомилуев А.М., Плетнев Р.Н., Лапина О.Б., Козлова С.Г., Бамбуров В.Г.* // Физ. и хим. стекла. 2002. Т. 28. № 1. С. 3; *Непомилуев А.М., Плетнев Р.Н., Лапина О.Б., Козлова С.Г., Бамбуров В.Г.* // Glass Phys. Chem. 2002. Vol. 28. N 1. P. 1. doi 10.1023/A:1014295827303
16. *Орлова В.А., Козлов П.В., Джэвелло К.А., Балакина В.А., Беланова Е.А., Галузин Д.Д., Ремизов М.Б.* // Неорг. матер. 2019. Т. 55. № 8. С. 890; *Orlova V.A., Kozlov P.V., Dzhevello K.A., Balakina V.A., Belanova Ye.A., Galuzin D.D., Remizov M.B.* // Inorg. Mater. 2019. Vol. 55. P. 838. doi 10.1134/S0020168519080119
17. *Колесова В.А., Игнатъев И.С., Калинина Н.Е.* // Физ. и хим. стекла. 1976. Т. 2. № 5. С. 400.
18. *Соколов И.А., Валова Н.А., Тарлаков Ю.П., Пронкин А.А.* // Физ. и хим. стекла. 2003. Т. 29. № 6. С. 760; *Sokolov I.A., Il'in A.A., Ustinov Yu.N., Valova N.A., Pronkin A.A.* // Glass Phys. Chem. 2003. Vol. 29. P. 548. doi 10.1023/B:GPAC.0000007930.11101
19. *Соколов И.А.* Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости. СПб: Политехн. унив., 2010. С. 392.
20. *Chopin M.H., Massol I.L., Barton I.L.* // Glastechn. Ber. 1983. Vol. 53. N 1. P. 65.
21. *Добош А.Ю., Соколов И.А., Химич Н.Н.* // Электрохимия. 2024. Т. 60. № 6. С. 415; *Dobosh A., Sokolov I., Khimich N.* // Electrochemistry. 2024. Vol. 60. N 6. P. 415. doi 10.1134/S1023193524700071

Migration Properties and Structure of Phosphate Glasses Containing Alkali Metal Sulfates

E. V. Bochagina¹, V. V. Polyakova¹, I. A. Sokolov^{1,2}, and I. S. Yaroshenko^{1,*}

¹ *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, 195251 Russia*

² *I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry – branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” –
PNPI, St. Petersburg, 199034 Russia*

**e-mail: irina.s.yaroshenko@gmail.com*

Received December 13, 2024; revised February 13, 2025; accepted February 14, 2025

The paper investigates a set of physico-chemical properties of glasses of the M_2O – MPO_3 , M_2SO_4 – MPO_3 ($M = Li, Na$) systems and glasses of the same systems in which one alkali metal was replaced by another. All compositions were obtained using mortar technology in the manufacture of the initial charge. It was found that almost all the properties of the studied glasses differ slightly in their characteristics from the properties of glasses of similar compositions obtained using solid starting components. It is shown that the electrical properties of pure phosphate and phosphate-sulfate glasses with a commensurate volume concentration of the main current carriers, alkaline cations, are close, i. e. the presence of sulfate ions in mixed glass increases the electrical parameters insignificantly. The equivalent substitution of lithium cations for sodium cations in phosphate and phosphate-sulfate glasses is accompanied by a polychelic effect – a nonlinear change in electrical parameters, and in the phosphate-sulfate system (with a close volume concentration of current carrier ions) this effect is more pronounced.

Keywords: phosphate glasses, phosphate-sulfate glasses, structure, electrical properties, polychelic effect