

© Соколов И. А., Мурин И. В., Пронкин А. А.

## Природа носителей тока и их числа переноса в стеклах системы

### $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 198504,  
Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., 26, химический факультет*

Изучена температурно-концентрационная зависимость электрической проводимости стекол системы  $x\text{Ag}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) на постоянном токе с использованием активных (амальгамных) электродов.

Ряд стекол синтезирован с использованием  $\text{D}_2\text{O}$  в качестве метки. Электролиз стекол с  $0.15 \leq x \leq 0.225$  показал, что одним из носителей тока в подобных стеклах является протон, образующийся при диссоциации примесной «воды», содержание которой в стеклах было оценено методом ИК спектроскопии. Методом Лианга–Вагнера показано, что вклад электронной составляющей в общую электропроводность не превышает чувствительности методики ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  %). С использованием методики Гитторфа изучено участие ионов серебра в процессах электропереноса. Показано, что их числа переноса не превышают 0.53. Сопоставление физико-химических свойств стекол систем  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  свидетельствует о различном структурном положении ионов натрия и серебра.

**Введение.** Исследованию физико-химических свойств и структуры оксидных боратных стекол посвящено большое количество публикаций. В [1] приведены работы, в которых изучалась температурно-концентрационная зависимость электрической проводимости стекол систем  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$  и  $\text{Tl}$ . Однако исследованию природы носителей тока посвящено ограниченное количество публикаций (например [2–4]), причем в [2] аргументировано постулировано, что в стеклах состава натриевой буры носителями тока являются только ионы натрия и, используя методику Тубандта,

показано, что истинное число переноса ионов натрия ( $\eta$ ) в пределах погрешности эксперимента равно единице.

Выводы о том, что в щелочно-боратных стеклах носителями тока во всем диапазоне концентраций  $\text{Me}_2\text{O}$  являются только ионы щелочных металлов, были сделаны на основании результатов электролиза богатых щелочами боратных стекол [5].

О природе носителей тока в бесщелочных боратных стеклах в литературе нет единого мнения: базируясь на результатах температурно-концентрационной зависимости электрической проводимости, постулируется, что носителями тока являются либо примесные щелочные ионы, либо электроны, либо ионы щелочноземельных металлов. Невзирая на ряд публикаций, например [6–8 и др.], в которых было обращено внимание на влияние примесной воды на электрические свойства стекол, возможность участия в процессах электропереноса ионов, образующихся при диссоциации структурно-связанной воды, не учитывается. В [9, 10] впервые было экспериментально доказано, что в бесщелочных фосфатных и силикатных стеклах носителями тока являются протоны, образующиеся при диссоциации структурно-связанной воды. В [8], используя стабильный изотоп водорода (дейтерий), по методике, описанной в [9], было экспериментально доказано, что в бесщелочных боратных стеклах носителями тока также являются протоны.

Исследование концентрационной зависимости чисел переноса в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  [3, 4] показало, что числа переноса ионов натрия стремятся к единице только при  $[\text{Na}_2\text{O}] > 15-17$  мол. %. Чисто натриевая про-

водимость наблюдается в стеклах этой системы при  $[\text{Na}_2\text{O}] > 20$  мол. %, что хорошо согласуется с данными [2].

В литературе сведения о концентрационной зависимости чисел переноса ионов серебра в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , по-видимому, отсутствуют. В то же время имеется большое количество публикаций, в которых на основе серебросодержащих стекол синтезируются композиции, обладающие высокой электропроводностью, причем постулируется, что перенос электрического тока обусловлен миграцией только ионов серебра [11–13 и др.]. Возможность участия примесных ионов водорода в этих работах не учитывалась. Цель настоящей работы – исследование концентрационной зависимости чисел переноса ионов серебра и электрической проводимости в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ .

**Методика эксперимента.** Синтез стекол проводился в тиглях из стеклоуглерода марки СУ-2000 в лабораторной электропечи в атмосфере аргона. В качестве исходных реактивов использовались борная кислота и нитрат серебра квалификации «хч». Водные растворы исходных реактивов смешивали в необходимых пропорциях. Полученные растворы выпаривали и осадок прокаливали при  $\sim 450$  °С до установления постоянной массы. При нагревании борной кислоты гидратная вода удаляется постадийно. В литературе предложено несколько схем удаления кристаллогидратной воды. Однако удаление химически связанного водорода, который в структуре стекла может находиться в виде «свободных» групп ОН, имеющих связь только с атомом

стеклообразователя ( $=\text{B—OH}$ ;  $\equiv\text{B—OH}$ ), либо в виде связанных гидроксигрупп, которые образуют водородные связи как с мостиковыми, так и с немостиковыми атомами кислорода, термическими методами невозможно. При нагревании до  $\sim 450$  °С наблюдается улетучивание примесной «воды», а начиная примерно с  $500$  °С удаление водорода за счет прокаливания резко замедляется.

Шихту засыпали в предварительно подогретые тигли при температуре варки  $950\text{--}980$  °С. Расплав гомогенизировался при этой температуре в течение  $30$  мин, а затем отливался в подогретые металлические формы. Отжиг образцов проводили в электрической муфельной печи при температуре на  $10\text{--}15$  град. ниже  $T_g$ . Длительность отжига  $1.5$  ч, после чего образцы вместе с муфелем самопроизвольно охлаждались до комнатной температуры со скоростью  $3\text{--}5$  град/мин. Качество отжига контролировалось поляризационно-оптическим методом. Выборочное электронно-микроскопическое исследование показало однородность синтезированных стекол. Из полученных таблеток диаметром  $20$  мм изготавливали образцы для дальнейших исследований. Измерение электрической проводимости проводилось на плоскопараллельных тонкошлифованных пластинах толщиной  $1.50\pm 0.01$  мм. Поверхность образцов и чистота поверхности соответствовала 8 классу ГОСТ 2789-70. Поверхность образцов, предназначенных для измерения микротвердости, чисел переноса и ИК спектров, полировалась. Качество обработки поверхности в этом случае отвечало  $\nabla 13\text{--}14$ , чистота поверхности PI-10, величина общей

ошибки не превышала двух интерференционных колец. Выборочный химический анализ показал, что расхождение составов стекол с расчетными не превышало  $\pm 1$  %, поэтому составы приведены по синтезу. Содержание остаточной воды контролировалось по ИК спектрам пропускания.

Стационарная электрическая проводимость [14] измерялась на постоянном токе с использованием активных (амальгамных) электродов в режимах нагревания и охлаждения в интервале  $\sim 70$ – $320$  °С. Для исключения возможной поверхностной проводимости измерения производились в соответствии с требованиями ГОСТ 6433-71 с использованием охранного электрода. Полученные результаты укладывались на прямую линию в координатах  $\lg \sigma = f(1/T)$ .

В качестве источника постоянного тока использовался потенциостат ПИ-50-1.1, силу тока измеряли с помощью электродинамического электрометра ЭД-05М или ИТН-7. Энергия активации электропроводности рассчитывалась по уравнению  $\lg \sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E_\sigma/2RT)$ .

Напряжение, подаваемое на образцы, не превышало 100 В, что обеспечивало выполнение закона Ома. Погрешность измерения электрической проводимости составляла 5–7 %.

Для выявления вида частиц, участвующих в процессах электропереноса, был проведен электролиз исследуемых стекол. В качестве анода использовалась амальгама серебра, а катода – металлическая ртуть. В соответствии с законом Фарадея в случае проводимости, обусловленной миграцией только

ионов серебра, количество выделившегося на катоде металла (серебра) должно соответствовать теоретически рассчитанному. Наблюдаемые отклонения от закона Фарадея объясняются участием в переносе электрического тока каких-либо других положительно заряженных частиц.

Вклад электронной составляющей электропроводности у стекол, содержащих 20–25 мол. %  $\text{Ag}_2\text{O}$ , оценивался с помощью поляризационной методики Лианга–Вагнера из вольтамперных характеристик электрохимической ячейки  $\text{Me} \mid \text{стекло} \mid \text{Э}$ . В этой ячейке электрод «Me» является обратимым по отношению к ионам серебра (амальгама серебра), а электрод «Э» – идеально поляризуемый (металлическая ртуть). Ячейка поляризуется таким образом, чтобы на инертном электроде (Э) не протекали фарадеевские процессы. Тогда по отношению к ионному току ячейка оказывается запертой и ток, протекающий через нее, обусловлен миграцией электронов или дырок. Напряжение, подаваемое на электроды, должно быть ниже потенциала разложения твердого электролита (стекла). В настоящей работе оно не превышало 0.5 В.

В [3] было показано, что перенос электрического тока в бесщелочных боратных стеклах осуществляется протонами. Для оценки возможности участия водородсодержащих ионов в процессах электропереноса, а также определения того, какие ионы, образующиеся при диссоциации примесной воды ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ ), участвуют в переносе электричества, были синтезированы стекла, в состав которых в качестве метки был введен дейтерий. Методика подробно описана в [9, 10]. Электролиз стекол был проведен по схеме, приведенной на рис. 1. Два образца стекла одинакового состава складывались

полированными сторонами и помещались в ячейку. Один из образцов (в качестве метки) содержал примесную воду в форме  $D_2O$  (образец 1), а образец 2 – обычную  $H_2O$ . К пакету стекол прикладывалось постоянное напряжение. Сначала на образец 1 (содержащий дейтерий) подавался «плюс» (рис. 1, а), а на следующую пару стекол – «минус» (рис. 1, б). После прохождения  $\sim 10$  Кл электричества анализировалось наличие дейтерия в образце 2.

При изучении чисел переноса и проведении электролиза количество электричества, пропущенного через стекла, измерялось электролитическим интегратором Х603 и серебряно-таллиевым кулонометром, включенными последовательно.

Числа переноса ионов серебра изучали с использованием методики Тубандта, являющейся частным случаем методики Гитторфа. Взвешивание образцов до и после электролиза производили на полумикроаналитических весах ВЛАО-100/1 с точностью  $\pm 0.05$  мг. Воспроизводимость опытов по электролизу стекол и определения чисел переноса не хуже  $\pm 2$  %.

Плотность, являющуюся одной из главных характеристик вещества, определяли при помощи последовательного взвешивания стекол в воздухе и толуоле и использовали для расчета объемных концентраций компонентов. Воспроизводимость плотности между образцами параллельных плавок колебалась в пределах  $\pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>.

ИК спектры снимались с плоскопараллельных полированных пластинок толщиной  $1.50 \pm 0.01$  мм на спектрометре «Perkin Elmer 156» в диапазоне

длин волн 400–4.000  $\text{см}^{-1}$  со скоростью сканирования 64  $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ , щелевая программа 5, усиление 8.6. Воспроизводимость полос с полушириной более 150  $\text{см}^{-1}$  лучше  $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ , а для полос меньше 150  $\text{см}^{-1}$  не хуже  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ . В этой области спектров наблюдалось поглощение при 3420, 2900 и 2300  $\text{см}^{-1}$ .

К сожалению коэффициенты экстинкции для стекол системы  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  обнаружить в литературе не удалось, поэтому содержание примесной воды оценивалось качественно с использованием коэффициента экстинкции, приведенного в [15] для стекла  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon = 160 \text{ л}\cdot\text{мол.}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $\lambda = 3.1 \text{ мкм}$ ), по уравнению закона Ламберта–Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot l \cdot c} ,$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $I$  – интенсивность прошедшего света,  $l$  – толщина образца (см),  $c$  – концентрация воды в стекле,  $\epsilon$  – молярный коэффициент экстинкции.

В [16] получена концентрационная зависимость коэффициента экстинкции для групп ОН щелочных боратных стекол  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ , для полосы поглощения в области  $\lambda \approx 2.8-2.9 \text{ мкм}$  (рис. 2). Как видно из приведенных данных, в области 15–25 мол. %  $\text{Me}_2\text{O}$  коэффициент экстинкции меняется мало. В связи с этим в настоящей работе было принято, что для стекол системы  $x\text{Ag}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $0.15 \leq x \leq 0.225$ , коэффициент экстинкции также остается постоянным, что позволило качественно оценить содержание примесной воды в этих стеклах.

Измерение микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 путем вдавливания алмазной пирамиды. Для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углами между плоскостями пирамиды  $\alpha = 130^\circ \pm 30'$  (метод Виккерса) величины микротвердости ( $H_V$ ) вычисляется по уравнению

$$H_V = P/S \cong \frac{2p \cdot \sin(\alpha/2)}{d^2} \approx 1.854 \cdot \frac{P}{d^2},$$

где  $P$  – нагрузка на индентор,  $S$  – площадь боковой поверхности полученного отпечатка ( $\text{мм}^2$ ),  $d$  – длина диагонали квадратного отпечатка (мм).

Измерение микротвердости проводилось при низких скоростях нагружения ( $\sim 10$  с), время выдержки под нагрузкой около 10 с. Величина нагрузки на индентор находилась опытным путем – в углах отпечатка должны отсутствовать трещины, а в выбранном интервале нагрузок должно соблюдаться уравнение  $P/d^2 = \text{const}$ . Калибровка микротвердомера производилась на свежем сколе монокристалла NaCl. Средние значения микротвердости для каждого образца находились из 10–12 измерений. Погрешность измерений 8–10 %.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Исследованию температурно-концентрационной зависимости электропроводности стекол системы  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  посвящен ряд публикаций [12, 13, 17]. В этих работах постулируется, что носителями тока в этой системе во всем диапазоне содержания  $\text{Ag}_2\text{O}$  являются ионы серебра.

По данным [17], область стеклообразования простирается до 28.8 мол. %  $\text{Ag}_2\text{O}$ . В настоящей работе удалось получить стекла с максимальным содержанием  $\text{Ag}_2\text{O}$ , отвечающим 25.5 мол. % оксида серебра по химическому анализу. Для синтеза стекол как в [17], так и настоящей работе использовали водные растворы нитрата серебра и борной кислоты. В результате применения такой методики исследуемые стекла содержали заметное количество примесной воды, которая должна оказывать заметное влияние на физико-химические и особенно электрические свойства. Для уменьшения количества примесной воды в процессе варки в шихту (сверх 100 %) был введен фторид аммония в количестве  $\sim 1$  мас. %. Введение  $\text{NH}_4\text{F}$  практически не сказалось на исследованных свойствах, за исключением плотности. Так, например, в результате синтеза стекла  $0.2\text{Ag}_2\text{O}\cdot 0.8\text{B}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{NH}_4\text{F}$  плотность уменьшилась с 3.85 до 3.18 г/см<sup>3</sup>. В то же время (по данным ИК спектроскопии, рис. 3) введение  $\text{NH}_4\text{F}$  практически не влияет на содержание примесной воды в структуре стекла. По-видимому, фтор, вводимый в стекло, не способствует удалению воды, так как в первую очередь взаимодействует с ионами серебра, а также замещает (в соответствии с [18, 19]) кислород в тетраэдрах  $[\text{BO}_{4/2}]^-$  с образованием структурно-химических единиц (с.х.е.)  $[\text{F}^-\text{BO}_{3/2}]$ . Ориентировочные расчеты количества примесной воды в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$  показывают, что ее содержание значительно превышает содержание воды в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$  (рис. 4). Этот факт хорошо согласуется с результатами [20,] где было показано, что при переходе от ли-

тивных к натриевым и калиевым стеклам содержание примесной воды возрастает.

Как уже отмечалось, измерения электропроводности проводились в режимах нагревания и охлаждения. Явлений гистерезиса не обнаружено, что свидетельствовало об отсутствии необратимых явлений в исследуемых образцах в результате теплового воздействия и прохождения электрического тока.

Определение вклада электронной составляющей в общую электропроводность показало, что у стекол, содержащих 15–25 мол. %  $\text{Ag}_2\text{O}$ , он не превышает чувствительности методики ( $\sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$  %). Для оценки возможного участия примесных щелочных ионов в переносе электрического тока был проведен химический анализ ртути, используемой в качестве катода при электролизе стекол. Анализ показал, что в результате прохождения электрического тока через серебрянообратные стекла на катоде щелочные ионы не разряжаются. Электролиз стекол, меченых дейтерием, по схеме, приведенной на рис. 1, показал, что водород в электрическом поле мигрирует в форме протона. Таким образом, в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  в переносе электрического тока могут участвовать только ионы серебра и ионы, образующиеся при диссоциации с.х.е., в состав которых входит водород. Исследование концентрационной зависимости чисел переноса ионов серебра в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  (по методике Тубандта) показало, что в пределах погрешности эксперимента от концентрации серебра они практически не зависят (табл. 1). Воспроизводимость результатов чисел переноса ионов серебра для различ-

ных варок составляет примерно 10 %. Как видно из данных табл. 1, электрический ток в соизмеримых количествах переносят ионы серебра и протоны.

Попытка найти числа переноса ионов серебра методом подвижной границы успехом не увенчалась. Для всех исследованных стекол сканирование рентгеновским лучом образцов стекла, подвергнутых электролизу (от анода до катода), не сопровождалось обнаружением границы диффузии.

На рис. 5 и в табл. 2 приведены концентрационные зависимости электрической проводимости и энергии активации электропроводности. Из приведенных данных видно, что введение оксида серебра в  $B_2O_3$  сопровождается плавным увеличением проводимости и падением энергии активации электропроводности. На аналогичной зависимости у стекол системы  $Na_2O-B_2O_3$  наблюдается резкое возрастание электропроводности и падение энергии активации [14]. При этом (по данным [3]) введение 15–17 мол. %  $Na_2O$  в борный ангидрид сопровождается сменой проводимости, обусловленной миграцией как протонов, так и ионов натрия, на проводимость, которая осуществляется только ионами натрия.

Отсутствие гистерезиса на температурной зависимости электропроводности (в интервале 200–550 °C) позволяет сделать вывод о том, что содержание структурно-связанной воды при этом не меняется.

Сопоставление электрических и других физико-химических свойств стекол системы  $Na_2O-B_2O_3$  и  $Ag_2O-B_2O_3$  свидетельствует о различном структурном положении ионов натрия и серебра. Исследование методом EXAFS [21] координации ионов серебра в системе  $Ag_2O-B_2O_3$  (при  $15 \% \leq [Ag_2O] \leq$

50 мол. %) показало, что координационное число серебра практически не зависит от концентрации  $\text{Ag}_2\text{O}$  и примерно равно 2. Для стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  координационное число натрия равно  $\sim 5.5$  с длиной связи  $\text{Na}-\text{O}$  2.4–2.8 Å, что соответствует длине связи в аналогичных по составу кристаллических соединениях. Для богатых серебром боратных стекол длина связи составляет  $1.99 \pm 0.05$  Å.

Необходимо отметить, что введение оксида натрия в  $\text{B}_2\text{O}_3$  сопровождается возрастанием микротвердости [3, 4], что свидетельствует об упрочнении структуры стекла за счет изменения координации бора с трех на четыре и образования с.х.е.  $\text{Na}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$  [14]. В литературе, например [22–27 и др.], отмечается, что введение в  $\text{B}_2\text{O}_3$  оксидов щелочных металлов сопровождается образованием полярных с.х.е. типа  $\text{Me}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$  и  $\text{Me}^+[\text{O}^-\text{BO}_{2/2}]^-$ . При этом щелочные ионы в первую очередь образуют с.х.е.  $\text{Me}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$ , меняя координацию бора с 3 на 4. Исследование координационного состояния бора в стеклах систем  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  методом ЯМР [22–24 и др.] показало, что при  $[\text{Me}_2\text{O}] \leq 33$  мол. % количество четырехкоординированного бора удовлетворительно описывается уравнением  $N = \frac{X}{1-X}$ , где  $X$  – концентрация  $\text{Me}_2\text{O}$ .

Этот факт показывает, что введение каждого атома щелочного металла изменяет координацию одного атома бора с трех на четыре, т.е. в указанной области концентраций щелочных оксидов образование немостиковых атомов кислорода, а следовательно с.х.е.  $\text{Me}^+[\text{O}^-\text{BO}_{2/2}]^-$ , маловероятно. В ряде публикаций (например, [12, 13 и др.]) предполагается, что введение серебра в

$B_2O_3$  так же будет сопровождаться сменой координации бора с трех на четыре. Действительно, введение  $Ag_2O$  в  $B_2O_3$ , так же как и в случае введения оксидов щелочных металлов, сопровождается возрастанием микротвердости (табл. 3). Однако данные [21] свидетельствуют о том, что структурное положение щелочных ионов и ионов серебра различно. Можно ожидать, что серебро образует преимущественно с.х.е.  $Ag^+[O^-BO_{2/2}]^-$ .

**Заключение.** Изучена концентрационная зависимость электропроводности в стеклах системы  $Ag_2O-B_2O_3$  с использованием активных электродов. Проведен электролиз стекол этой системы. Показано, что носителями электрического тока в стеклах этой системы являются протоны и ионы серебра, причем числа переноса серебра (в области концентраций  $Ag_2O$  от 15 до 22.5 мол. %) от концентрации серебра практически не зависят и колеблются в пределах 0.45–0.50.

Т а б л и ц а 1

**Числа переноса ионов серебра в стеклах системы  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$   
(напряжение 100 В)**

$\text{Ag}_2\text{O}$ , мол. %	$T$ , °С	Пропущено элек- тричества		Изменение массы		$\eta_{\text{Ag}}$
		$Q$ , Кл	$Q' \cdot 10^5$ , экв	$\Delta P \cdot 10^3$ , г	$Q'' \cdot 10^3$ , экв	
15.0	287.0	2.34	2.42	1.07	0.99	0.41
	293.3	2.58	2.67	1.50	1.39	0.52
	295.0	2.77	2.87	1.46	1.35	0.47
20.0	290.0	2.93	3.04	1.61	1.49	0.49
	285.3	2.85	2.95	1.85	1.71	0.58
	288.5	2.98	3.09	1.71	1.58	0.51
22.5	293.2	3.05	3.16	1.53	1.42	0.45
	283.4	2.73	2.83	1.80	1.67	0.59
	290.7	2.96	3.07	1.83	1.69	0.55

Т а б л и ц а 2

**Температурно-концентрационная зависимость электропроводности стекол системы  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$**

Ag <sub>2</sub> O, мол. %	<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	[Ag <sup>+</sup> ]·10 <sup>3</sup> , моль/см <sup>3</sup>	-lg(σ, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )		lg(σ <sub>0</sub> , Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	<i>E</i> <sub>σ</sub> , эВ
			200 °С	300 °С		
5.0	2.02	2.9	14.2	10.65	6.05	3.80
7.5	2.21	4.8	12.6	9.9	5.7	3.41
10.0	2.37	6.9	12.25	9.35	4.3	3.11
12.5	2.55	8.5	11.45	9.0	2.75	2.67
15.0	2.76	10.1	10.8	8.4	2.8	2.55
17.5	2.98	11.8	10.15	7.9	2.55	2.38
20.0	3.17	13.4	9.2	7.35	1.45	2.00
22.5	3.31	15.0	8.9	7.15	1.05	1.87
25.0	3.42	16.0	8.05	6.5	0.7	1.64
25.5	3.42	16.2	7.95	6.4	0.7	1.62

Т а б л и ц а 3

**Микротвердость стекол в системе  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$** 

$\text{Ag}_2\text{O}$ , мол. %	$H_V$ , кгс/мм <sup>2</sup>
15.0	438±16
17.5	473±15
20.0	490±18
22.5	514±18

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

1. *Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т.2. Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные и силикатные системы. Л.: Наука, 1975. 632 с.
2. *Остроумов Г.* Определение чисел переноса в стеклах натриевой буры // Ж. общей химии. 1949. Т. 19. № 3. С. 407–411.
3. *Соколов И. А., Нараев В. Н., Мурин И. В., Пронкин А. А.* Электрохимическое исследование стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 8. С. 1226–1233.
4. *Соколов И. А., Носакин А. Н., Нараев В. Н., Пронкин А. А.* О природе носителей тока в стеклах системы  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  // Физ. и хим. стекла. 2000. Т. 26. № 6. С. 848–852.
5. *Эйтель В.* Физическая химия силикатов. М.: ИЛ, 1962. 1055 с.
6. *Mamicava H., Asahara Y.* Electrical conduction and dielectric relaxation in  $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses and their dependence on water content // J. Amer. Assoc. Japan. 1966. V. 74. N 6. P. 205–212.
7. *Milness G. C., Isard J. O.* The mechanism of electrical conduction in lead silicate glasses and its dependence on water content // Phys. Chem. Glasses. 1962. V. 3. N 5. P. 157–163.

8. *Соколов И. А., Нараев В. Н., Мурин И. В., Пронкин А. А.* О природе носителей тока в бесщелочных стеклах на основе оксидов кремния, бора и фосфора // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 5. С. 593–613.
9. *Пронкин А. А.* Исследование в области физической химии галоидсодержащих стекол. Докт. дис. Л.: ЛТИ им.Ленсовета, 1979. 379 с.
10. *Соколов И. А., Мурин И. В., Виемхефер Х.-Д., Пронкин А. А.* Природа проводимости стекол системы  $PbO-SiO_2$  // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 2. С. 158–167.
11. *Martin S. W.* An evolution of the ionic conductivity in AgI-doped glasses: The graded-percolation model // Solid State Ionics. 1992. V. 51. N 1. P. 19–24.
12. *Piquet J. L., Shelby J. E.* Preparation and properties of silver borate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68. N 8. P. 451–458.
13. *Shaju K. M., Changra S.* Silver ion conducting borate glasses // Phys. Stat. Solidi. 1994. V. 181. N 1–2. P. 301–311.
14. *Мюллер Р. Л.* Электропроводность стеклообразных веществ. Сборник трудов. Л.: Изд. ЛГУ, 1968. 251 с.
15. *Канчиева О. Н., Комарова Н. В., Немилев С. В., Таганцев Д. К.* Влияние содержания воды на вязкость стеклообразных  $Na_2O \cdot 2SiO_2$ ,  $PbO \cdot 2B_2O_3$  и  $CaO \cdot P_2O_5$  // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 4. С. 408–414.
16. *Franz H.* Solubility of water in alkali borate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V. 49. N 9. P. 473–477.

17. *Маркин Б. Н.* Электрическая проводимость серебряно-боратных стекол // ЖОХ. 1941. Т. 11. № 4. С. 285–292.
18. *Jager Chr., Haubenreiter V.* A reexamination of studies of the  $\text{Na}_2\text{O-NaF-B}_2\text{O}_3$  glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1985. V 26. N 5. P. 157–163.
19. *Kline D., Bray P. J.* Nuclear magnetic resonance investigation of the structure in the system  $\text{NaF-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1985. V. 26. N 5. P. 152–156.
20. *Соколов И. А., Тарлаков Ю. П., Устинов Н. Ю., Валова Н. А., Пронкин А. А.* Влияние природы щелочного катиона на электрическую проводимость стеклообразного  $\text{MePO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Li, Na, K}$ ) // *Физ. и хим. стекла.* 2003. Т. 29. № 3. С. 428–435.
21. *Dalfa G., Fornasini P., Rossa F., Berniei E., Burattini E., Molitio S. J.* EXAFS studies of silver ion coordination in silver borate glasses // *Non-Crystalline Solids.* 1987. V. 91. N 1–3. P. 153–165.
22. *Kriz H. M., Bray P. J.* A study of the distribution of boron sites in glassy  $\text{B}_2\text{O}_3$  using  $^{11}\text{B}$  NMR // *J. Non-Crystalline Solids.* 1971. V. 6. P. 27–36.
23. *Bray P. J., Okeefe Y. G.* Nuclear magnetic resonance investigation of the structure of alkali borate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1963. V. 4. N 2. P. 37–46.
24. *Bray P. J., Feller S. A., Jellison G. E., Yun Y. H.* NMR studies of the structure of borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1980. V. 38–39. P. 93–98.

25. *Button D. P., Tandon R., King C., Veler M. H., Tuler H. L., Uhlmann D. R.* Insights into the structure of alkali borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1982. V. 51. N 1. P. 21–30.
26. *Ingram M. D.* Ionic conductivity and glass structure // *Phil. Mag. B*. 1989. V. 60. N 6. P. 729–740.
27. *Ingram M. D., Makenzie M. A., Muller W., Torque M.* Structural granularity and ionic conduction mechanism in glass // *Solid State Ionics*. 1990. V. 40–41. P. 671–675.

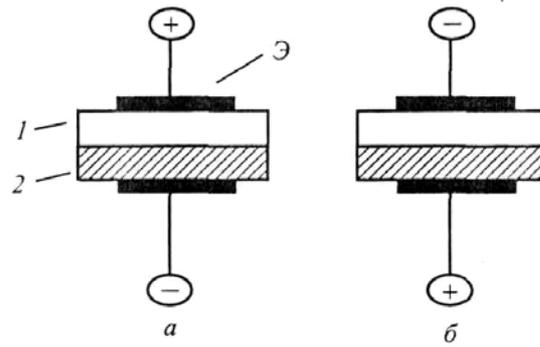


Рис. 1. Схема электролиза стекол для определения химической формы миграции водорода.

Э – электроды, 1 – образец стекла, содержащий дейтерий, 2 – образец стекла, содержащий  $\text{H}_2\text{O}$  (пояснение в тексте).

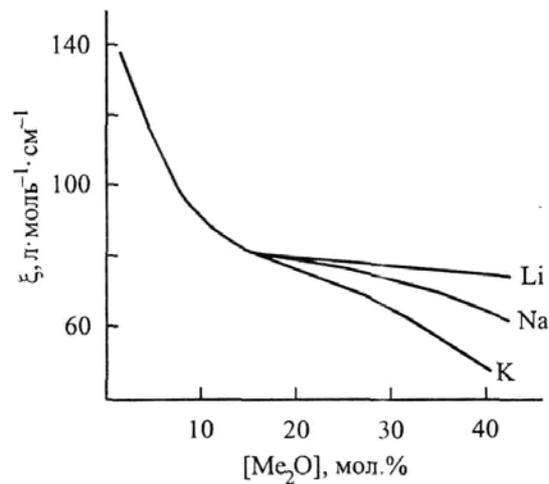


Рис. 2. Концентрационная зависимость молярного коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) для групп OH в области  $\lambda = 2.8 \div 2.9$  мкм в стеклах систем  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  по данным [16].

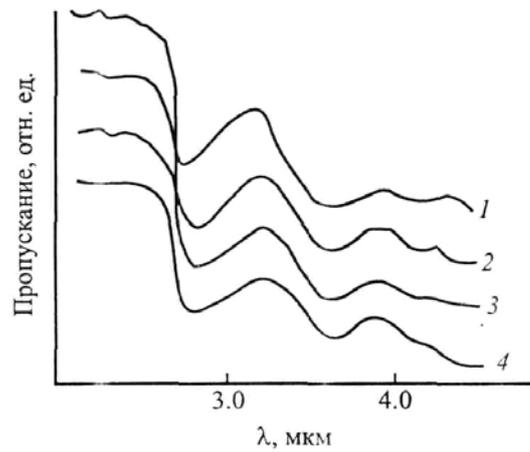


Рис. 3. ИК спектры поглощения стекол системы  $x\text{Ag}_2\text{O}\cdot(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ .

Значение  $x$ : 0.15 (1); 0.20 (2); 0.225 (3); 0.20 + 1 мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$  сверх 100 % (4).

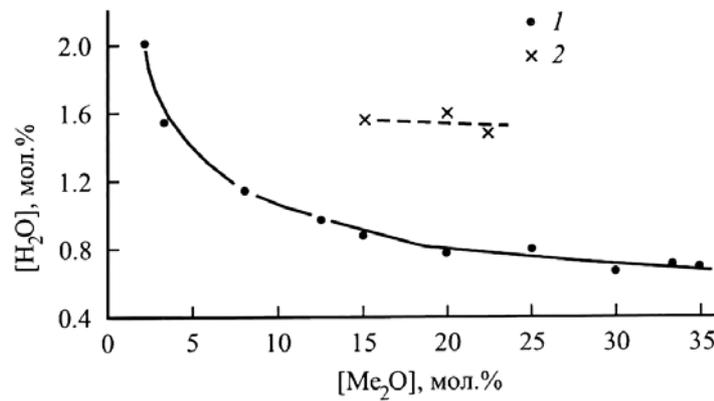


Рис. 4. Зависимость содержания примесной «воды» от концентрации оксида натрия в стеклах системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ .

Система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  (по данным [3]) (1),  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  (2).

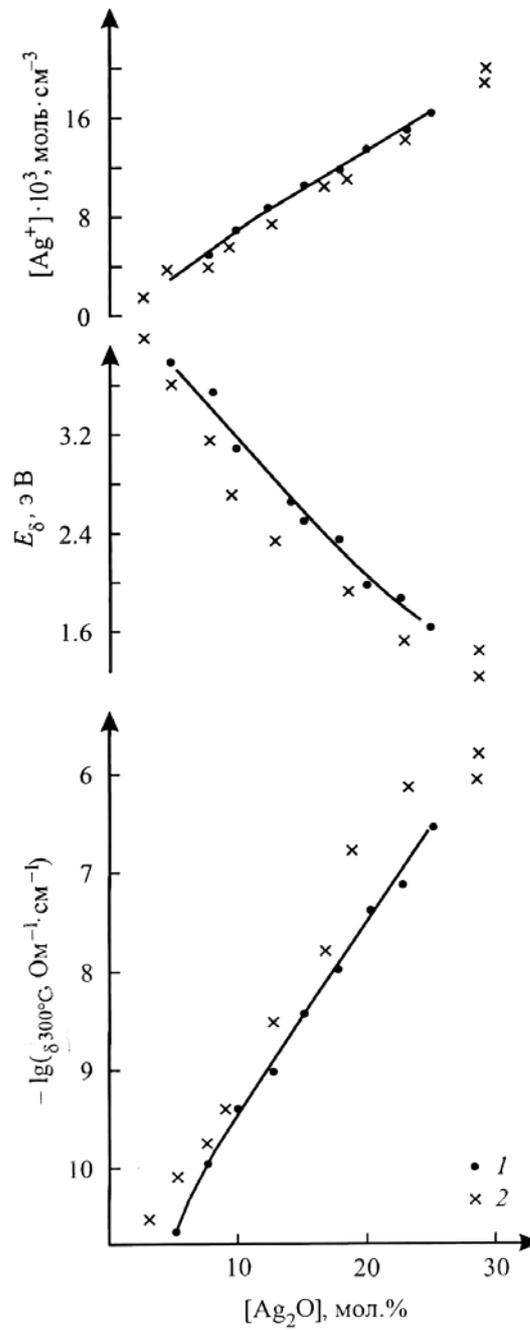


Рис. 5. Концентрационная зависимость электрической проводимости ( $\lg\sigma$ ), энергии активации электропроводности ( $E_\sigma$ ) и объемной концентрации серебра  $[Ag^+]$  в стеклах системы  $Ag_2O-B_2O_3$ .

1 – данные настоящей работы, 2 – данные [17].