

В.И. ГОЛЕУС, докт. техн. наук, **А.В. НОСЕНКО**, канд. техн. наук,
А.О. КАРАСИК, **И.А. МАХОВСКАЯ**, канд. техн. наук, ГВУЗ “УГХТУ”

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$

Досліджено склоутворення в багатолітєвій області системи $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$. Встановлено взаємозв'язок щільності і теплового розширення досліджених стекол з їх хімічним складом.

Glass forming in multilithium area of the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ is investigated. The interrelation between properties of glasses (density, thermal expansion) and their chemical composition are established.

Введение. Многолитиевые оксидные стекла на базе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ представляют интерес с точки зрения использования в качестве твердых электролитов литиевых химических источников тока (ХИТ). Известно [1], что электропроводность таких стекол растет с увеличением содержания оксида лития в их составах. С целью увеличения содержания Li_2O и, соответственно, увеличения ионной проводимости в состав таких стекол вводят солевые добавки (например, Li_2SO_4 , Li_2WO_4 и т.д.) [2, 3].

Среди оксидно-солевых литиевооборотных стекол наиболее хорошо изучены стекла в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ [4, 5]. В то же время стеклообразование и свойства стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ практически не изучены.

В [6] методами оптической спектроскопии и ЭПР исследована структура стекол, отвечающих составу $x\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{WO}_3 \cdot (95-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $x - 15 \div 45$ мол. %. Авторами установлено, что увеличение содержания WO_3 в составах стекол приводит к усилению полимеризации вольфрамкислородных полиэдров и обуславливают высокую электрическую проводимость стекол в этой системе.

Известно [7], что ион WO_4^{2-} существует в сильнощелочных растворах, подкисление которых приводит к образованию полимеров, построенных из октаэдров $[\text{WO}_6]$.

В [8] для получения более однородных стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ при составлении шихт рекомендуется использовать вольфрамат лития.

Шихты стекол с содержанием WO_3 10 – 20 мол. %, составленные с использованием вольфрамата лития, хорошо провариваются при температурах

800 – 850 °С в течение 0,5 часа, т.е. на 100 – 150 °С ниже, чем при использовании WO_3 .

Диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ не изучена.

В [9] приведена диаграмма состояния «псевдобинарной» системы $\text{Li}_2\text{WO}_4 - (\text{LiBO}_2)_2$. Эвтектическая точка, представленная на диаграмме, включает 92 мол. % Li_2WO_4 и 8 мол. % $(\text{LiBO}_2)_2$ и имеет температуру плавления 685 °С.

Целью настоящей работы было исследование стеклообразования и свойств стекол в многолитиевой области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Организация экспериментов. Для составления шихт экспериментальных стекол использовали карбонат лития (х.ч.), вольфрамат лития (Li_2WO_4) и борную кислоту технической чистоты. Шихты составляли из расчета на 10 г стекла.

Варку стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ осуществляли в платиновом тигле в силитовой печи при температурах до 950 °С, время выдержки составляло 0,5 часа. Готовые расплавы вырабатывали в виде тонких пластин толщиной 100 – 200 мкм методом проката через массивные металлические валки.

Тепловое расширение материалов в температурном интервале 20 ÷ 200 °С определяли с помощью автоматического кварцевого dilatометра ДКВ-5А. Точность измерения $\Delta\alpha = \pm 2 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания в толуоле. Для измерений использовали бездефектные пластины стекла массой 0,2 – 0,3 г. Точность измерения $\Delta d = \pm 0,01$ г/см³

Эксперименты и их обсуждение. Известно, что наибольшую склонность к стеклообразованию проявляют расплавы, составы которых близки к составам эвтектик на соответствующих диаграммах состояния [10]. Однако, как указывалось выше, диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ не изучена.

С целью установления положения эвтектик в многолитиевой области этой системы и температур их плавления по формулам Шредера-Ле-Шателье и Эпштейна-Хоуланда были построены линии ликвидуса в псевдобинарных системах « $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ », « $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ », « $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ » и « $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ » [11].

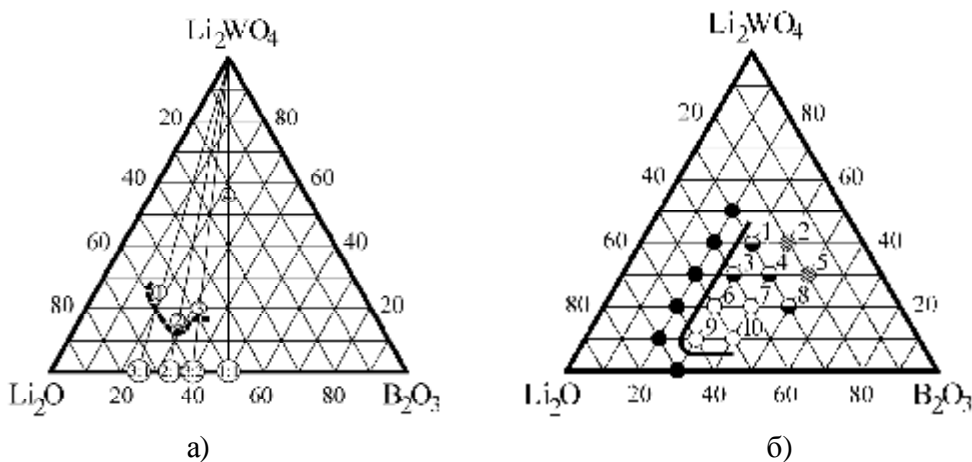
Расчетные составы эвтектических смесей (в пересчете на компоненты в тройной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$) и температуры их плавления представлены в таблице 1.

Таблица 1

Состав эвтектик в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ и температуры их плавления

№	Система	Состав эвтектической смеси (мол. %) и температура ее плавления, рассчитанные по уравнениям:							
		Эпштейна-Хоуланда				Шредера-Ле-Шателье			
		Li_2O	Li_2WO_4	B_2O_3	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Li_2O	Li_2WO_4	B_2O_3	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
1	$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	57,0	24,0	19,0	660	63,9	14,9	21,3	470
2	$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	55,7	16,4	27,9	613	52,9	20,6	26,5	485
3	$3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	47,9	20,1	32,0	660	51,2	14,6	34,2	496
4	$(\text{LiBO}_2)_2 - \text{Li}_2\text{WO}_4$	21,6	56,7	21,6	693	25,3	49,4	25,3	592

Учитывая результаты проведенных расчетов, можно предположить, что в многолитиевой области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ могут быть получены стекла с содержанием оксида лития ~ 60 мол. % (рис. 1-а).



~ – кристаллизация при выработке; i – однородное стекло; ○ – однородное матовое стекло; ⊗ – неоднородное матовое стекло

Рис. 1. Предполагаемые границы области стеклообразования в многолитиевой области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ (а) и экспериментально установленные границы области стеклообразования (б)

Границы области стеклообразования в многолитиевой части системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$, установленные по результатам визуальной оценки, по-

казаны на рисунке 1-б и хорошо согласуются с результатами расчетов. Таким образом, при достаточно низких температурах варки в указанной области системы могут быть получены стекла с содержанием $\text{Li}_2\text{O} \geq 60$ мол. %.

Для всех стекол определяли плотность и тепловое расширение (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав стеклообразующих расплавов и свойства стекол в системе
 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$

№ ст.	Химический состав стекла*, мол. %						Свойства стекол	
	Li_2O	Li_2WO_4	B_2O_3	Li_2O	WO_3	B_2O_3	Плотность, d , г/см ³	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, 1/град
1	30	40	30	50,00	28,57	21,43	3,57	149,9
2	20	40	40	42,86	28,57	28,57	3,62	122,2
3	40	30	30	53,84	23,08	23,08	3,44	152,8
4	30	30	40	46,15	23,08	30,77	3,43	138,0
5	20	30	50	38,46	23,08	38,46	3,33	124,4
6	50	20	30	58,33	16,67	25,00	3,13	159,2
7	40	20	40	50,00	16,67	33,33	3,17	148,7
8	30	20	50	41,67	16,66	41,67	3,16	135,8
9	60	10	30	63,64	9,09	27,27	2,71	164,7
10	50	10	40	54,55	9,09	36,36	2,78	160,1

*Химический состав стекол приведен по синтезу

Экспериментально установлено, что в исследованной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ плотность стекол изменяется в пределах от 2,71 – 3,62 г/см³ и увеличивается с увеличением содержания вольфрамата лития в их составах. В результате математической обработки полученных данных построена модель вида $Y = \sum (a_i \cdot x_i)$, где $a_i = b_0 + b_i$, описывающая взаимосвязь плотности стекол с их химическим составом стекол, выраженным в мол. %:

$$d = 0,025 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 0,052 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4 + 0,027 \cdot \text{B}_2\text{O}_3, \text{ г/см}^3 \quad (1)$$

Высокое значение коэффициента множественной корреляции ($R = 0,977$) и низкое значение ошибки опыта ($\Delta d = \pm 0,06$ г/см³) свидетельствуют о том, что полученная модель достаточно хорошо описывает эту взаимосвязь.

Тепловое расширение исследованных стекол изменяется в пределах $122,2 - 164,7 \cdot 10^{-7}$ 1/град и увеличивается с увеличением содержания оксида лития в их составах. Зависимость ТКЛР стекол от их химического состава, выраженного в мол. %, хорошо описывается уравнением вида ($R = 0,961$; $\Delta\alpha = \pm 3,88 \cdot 10^{-7}$ 1/град):

$$a \cdot 10^7 = 2,162 \cdot \text{Li}_2\text{O} + 1,175 \cdot \text{Li}_2\text{WO}_4 + 0,935 \cdot \text{B}_2\text{O}_3, \text{ 1/град} \quad (2)$$

Графические зависимости плотности и теплового расширения стекол в исследованной области системы от их химического состава представлены на рис. 2.

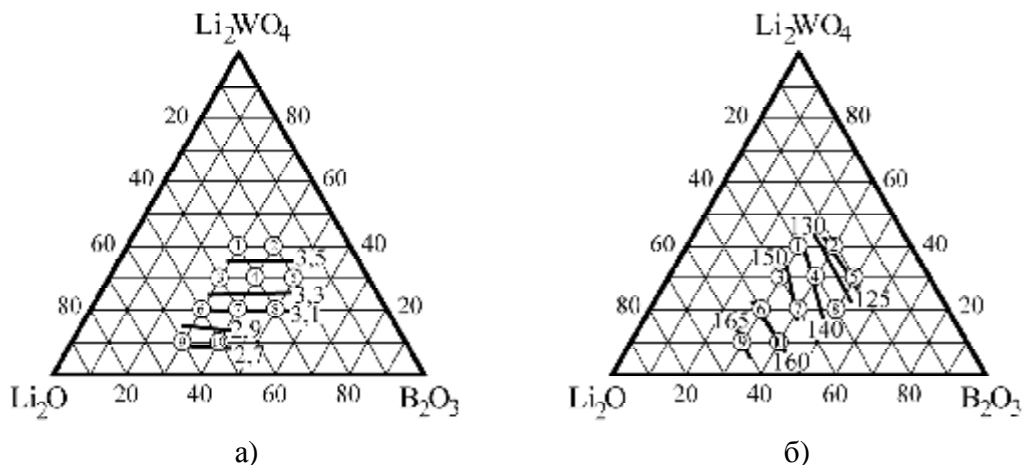


Рис. 2. Зависимость плотности (а) и ТКЛР (б) стекол

в исследованной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ от их химического состава (по экспериментальным значениям свойств)

Установлено, что ионная проводимость оксидно-солевых стекол на основе систем $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ повышается с увеличением содержания оксида лития в их составах [4, 5, 12]. С этой точки зрения в исследованной области системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ наибольший интерес для использования в качестве твердых электролитов литиевых ХИТ представляют стекла $0,6\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 0,3\text{B}_2\text{O}_3$ и $0,5\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,2\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 0,3\text{B}_2\text{O}_3$, содержание Li_2O в которых составляет соответственно 63,6 и 58,3 мол. %.

Заключение. Установлено, что при использовании в качестве сырьевого материала вольфрамата лития (Li_2WO_4) в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ могут

быть получены визуально однородные стекла с содержанием оксида лития до ~ 64 мол. %. По величине ТКЛР стекла такого состава близки к ТКЛР нержавеющей стали, которая может быть использована для изготовления подложек-токоотводов литиевых ХИТ.

Список литературы: 1. Мазурин О.В. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: в 4 т. / О.В. Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. – Л.: Наука, 1975. – Т. 2: Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные несиликатные системы. – 462 с. 2. Julien C. Solid state batteries: materials design and optimisation / Edited by C. Julien, G. A. Nazri. – Kluwer Academic publishers, 1994. – 625 с. 3. Бурмакин Е.Н. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов / Е.Н. Бурмакин. – М.: Наука, 1992. – 264 с. 4. Кваша А.М. Твердый стекловидный электролит с проводимостью по ионам лития в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$. Сообщение 1: Ионная электропроводность и энергия активации / А.М. Кваша, Е.М. Шембель, А.В. Носенко. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 6. – С. 151 – 156. 5. Голеус В.И. Физико-химические свойства стекловидных твердых электролитов в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$, определяющие возможность создания на их основе твердотельных ХИТ. Сообщение 1: Ионная проводимость и температурный коэффициент линейного расширения / [В.И. Голеус, Е.М. Шембель, А.В. Носенко и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 60 – 64. 6. Huang Reng-niai. Optical absorption and ESR spectra of mixed conductive glasses in $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$ system / Reng-nian Huang, Xi-nuan gan Fuxi Huang // Solid state ionics. – 1992. – V. 57, № 1 – 2. – P. 169 – 172. 7. Хьюи Дж. Неорганическая химия / Дж. Хьюи. – М.: Химия. – 1987. – 477 с. 8. Голеус В.И. Особенности стеклообразования в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ / В.И. Голеус, А.В. Носенко, С.А. Олешко // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – № 4. – С. 62 – 65. 9. Мохосоев М.В. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем / М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.И. Луцук. – Новосибирск: Наука (Сибирское отделение), 1978. – 319 с. 10. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы / Г. Роусон. – М.: Мир, 1970. – 312 с. 11. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений: учебное пособие / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – Минск: Университетское, 1990. – 175 с. 12. Тронь А.В. Твердые неорганические электролиты в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{LiF} - \text{P}_2\text{O}_5$ для перезаряжаемых литиевых источников тока: ионная проводимость и энергия активации / А.В. Тронь, А.В. Носенко, Е.М. Шембель // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 562 – 568.

Поступила в редколлегию 28.10.09