

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОЧАСТИЦЫ ВОЛЬФРАМА

В статье приводятся результаты экспериментального определения температурных зависимостей удельной проводимости и диэлектрической проницаемости образцов синтетического высококремнеземного вольфрамосодержащего цеолита. Показано, что использование нанопорошков приводит к увеличению проводимости и уменьшению диэлектрической проницаемости, но не изменяет вида их зависимости от температуры.

The paper describes temperature dependences of conductivity and inductivity, determined experimentally for synthetic high-silica zeolite samples with W. Nanopowders were shown to increase conductivity and decrease inductivity with no change in dependence type.

Введение

Как известно, цеолиты представляют собой кристаллические соединения, каркас которых построен из алюмо- и кремнекислородных тетраэдров, образующих трехмерную пространственную сетку соединяющихся каналов и полостей. В каналах и полостях располагаются катионы металлов, компенсирующие отрицательный заряд каркаса [1]. Катионы могут быть либо локализованными, либо мигрировать вместе с координационно-связанными молекулами воды. Способность катионов диффундировать сквозь большую открытую цеолитовую структуру объясняет достаточно высокую ионную проводимость данных кристаллов, большие значения диэлектрической проницаемости (преимущественно на низких частотах), температурную и частотную зависимости электрических свойств [2-4]. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости различных семейств цеолитов могут значительно различаться в зависимости от преобладающего типа поляризации [2].

Анализ научной литературы за последние четыре десятилетия показал, что к настоящему времени предпринято достаточно много попыток исследования факторов, определяющих электрофизические свойства цеолитов [4], подробно они рассмотрены в книге Брека [2] и обзорной статье [5]. Появились работы по успешному использованию электрофизических свойств цеолитовых порошков для аналитических целей в водных растворах [6]. Различными исследователями было установлено, что на проводимость кристаллов влияют количество и размер обменных катионов, наличие воды, аммиака, неполярных молекул. Гидратированное состояние цеолита усиливает его ионообменные свойства, что приводит к увеличению электропроводности до 10^4 раз [2, 7].

В данной работе проведено исследование диэлектрической проницаемости и удельной проводимости синтетического цеолита с нанопорошками вольфрама и оксида вольфрама, продиктованное необходимостью обнаружения корреляции между указанными свойствами и структурными изменениями кристаллов при модификации.

Эксперимент

В качестве объекта исследования использовался синтетический высококремнеземный цеолит (ВКЦ). Синтез проводился в Институте химии нефти СО РАН по методике [8], структурообразующая добавка – гексаметилендиамин. Образцы цеолита и нанопорошок вольфрама (получен в ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск) смешивали в шаровой вибрационной мельнице в течение двух часов на воздухе. Оксидную форму нанопорошка получали путем прокаливания полученных образцов в течение 4 часов при 550°C. По данным рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии, образцы ВКЦ принадлежат к семейству пентасил, типу ZSM-5, обладают высокой кристаллическостью (74-85%). Сингония ромбическая, параметры элементарной ячейки 20.09, 19.88, 13.39 Å [9-10]. На рис. 1 представлены микрофотографии исходного и модифицированного ВКЦ.

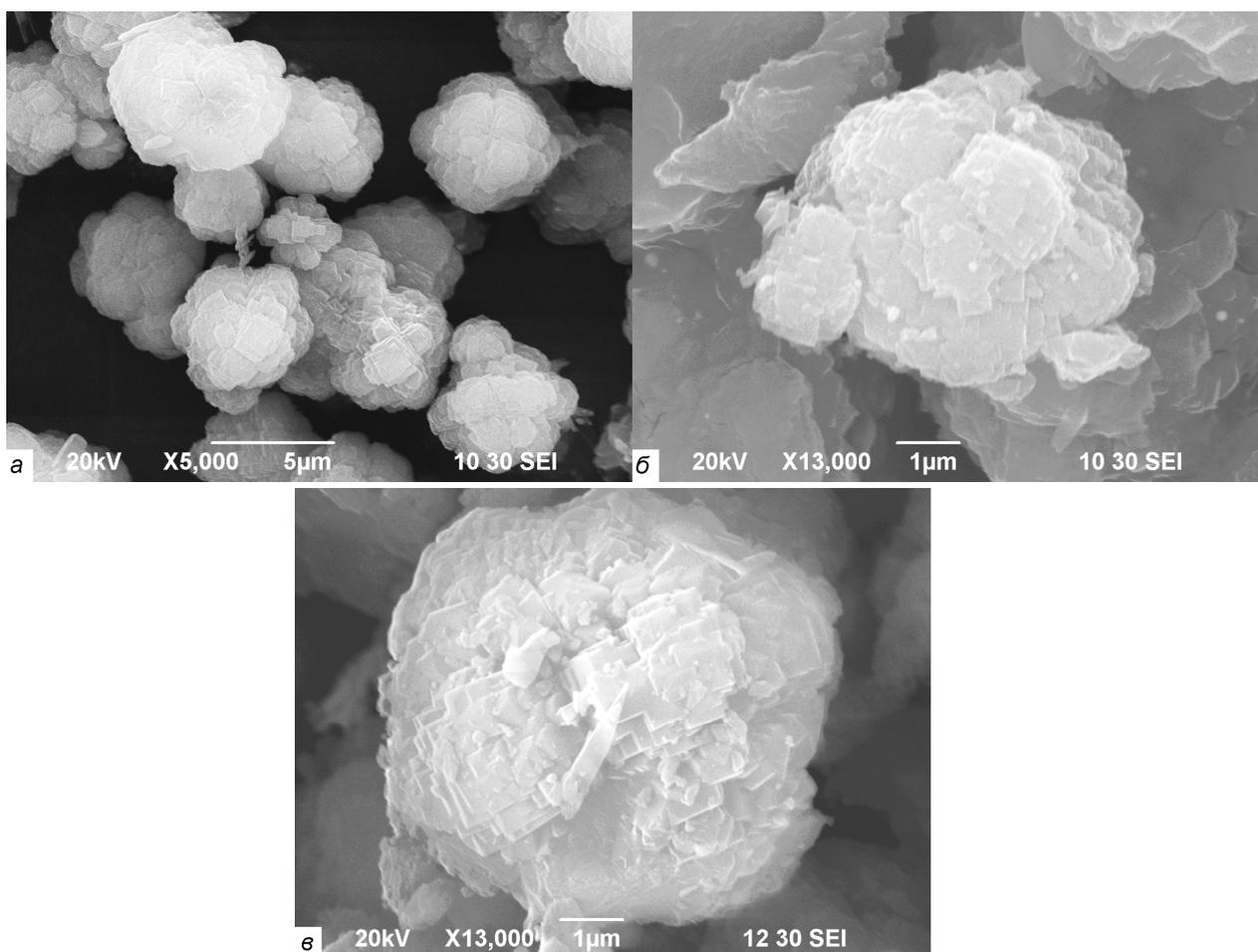


Рис. 1. Микрофотографии ВКЦ:

а – исходный образец; б – содержащий 1% W; в – содержащий 1.26% WO_3 .

Для исследования диэлектрической проницаемости и удельной проводимости в соответствии с госстандартами из исследуемых образцов были приготовлены таблетки толщиной от 1.0 до 1.5 мм. Прессованный образец с нанесенным графитом закрепляли в держатель и помещали в печь. Перед началом каждого измерения электроды на образце замыкали не менее чем на 1 мин. Диаметр измерительного электрода составлял 10 ± 2 мм, ширина охранного электрода была не менее двойной толщины образца (5 мм). Величина зазора между охранным и измерительным электродом допускалась не более 2 ± 0.2 мм. Измерения температуры в печи проводили при помощи хромельалюмелевой термопары, записывая показания приборов через каждые 10°C. Температурные зависимости ϵ' и ϵ'' определяли из прямых измерений емкости и

тангенса диэлектрических потерь на частотах 0.1, 1.0 и 10.0 кГц в интервале температур от 300 до 580 К на измерителе иммитанса «Е7-14». Температурная стабилизация составляла 1 К. Удельную проводимость вычисляли по экспериментально определенным значениям сопротивления на тераомметре «Е6-13А» при постоянном напряжении, равном 100 В, нестабильность которого не превышала 1% при токе не более 1 мА (погрешность измерения не более 2%) в интервале температур от 300 до 850 К.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментального определения удельной проводимости на постоянном токе представлены на рис. 2. С ростом температуры σ увеличивается, наличие пиков обусловлено гидратированностью образцов. При изучении температурной зависимости удельной проводимости образцов на обратном проходе пиков не наблюдается, поскольку цеолит не содержит воды. При комнатной температуре значения σ дегидратированных образцов на порядок ниже значений проводимости гидратированных (см. вставку на рис. 2). Как видно, ни увеличение концентрации нанопорошка до 10 масс. %, ни отжиг не влияет на характер зависимости $\sigma(T)$.

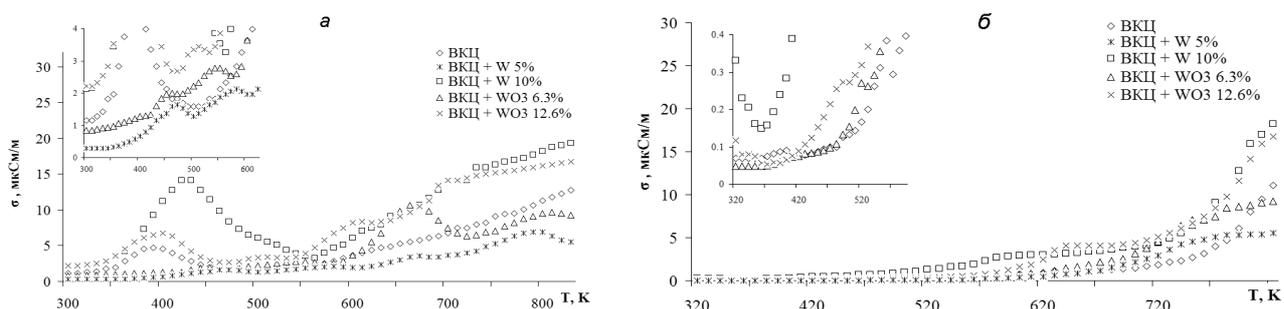


Рис. 2. Температурные зависимости удельной проводимости образцов: а – нагревание, б – охлаждение. На вставках показаны фрагменты зависимостей в низкотемпературной области.

Установлено, что образцы, содержащие нанопорошки, характеризуются повышенными значениями удельной проводимости по сравнению с исходным образцом. Так, при температуре 430 К значение σ образца «ВКЦ+10% W» составляет 14.1 мкСм/м, при 650 К – 10.6 мкСм/м, в то время как σ исходного достигает 4.7 и 5.3 мкСм/м соответственно. Исключением из общей картины является образец, содержащий 5 масс. % W, значения σ которого в 1.5-2 раза меньше значений σ исходного. Вероятно, это вызвано пониженной в 4 раза влажностью среды, в которой проводился эксперимент с данным образцом. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие экстремума в области 350-450 К, характеризующего удаление адсорбированной воды, для образца «ВКЦ+5% W». На обратном проходе значения удельной проводимости указанного образца незначительно отличаются от таковых для немодифицированного.

Известно, что проводимость цеолита определяется двумя механизмами: «прыжковым», при котором обменные катионы большую часть времени локализованы, а перескок с одной позиции на другую занимает сравнительно мало времени, и «диффузионным»,

вызванным изменением концентрации катионов в объеме кристалла. Первый механизм связан с перемещением катионов в больших полостях и реализуется, как правило, при температурах выше 620 К; второй обусловлен подвижностью катионов и играет заметную роль при температуре ниже 620 К [2].

Поскольку о существовании указанных механизмов проводимости может свидетельствовать изменение энергии активации при нагревании [11], нами был рассчитан тангенс угла наклона зависимостей $\ln(\sigma)$ от T^{-1} для дегидратированных образцов, по которому далее определяли энергию активации согласно выражению (1):

$$E = -\frac{k}{1.6 \cdot 10^{-19}} \cdot \operatorname{tg} \alpha = -0.86 \cdot 10^{-4} \cdot \operatorname{tg} \alpha, [E]=[\text{эВ}], \quad (1)$$

где E – энергия активации; $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона $\ln(\sigma)$. При этом предполагали, что, принимая вероятность перехода иона через потенциальный барьер пропорциональной $e^{-\frac{E}{kT}}$, температурная зависимость ионной электропроводности цеолитов может быть описана экспоненциальным законом вида (2):

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; σ_0 – коэффициент, зависящий от концентрации и подвижности носителей [12].

Установлено, что при нагревании образцов наблюдается увеличение активационной энергии (см. таблицу).

Энергия активации цеолитных образцов

Образец	E_1 , эВ (>620 К) (собственная проводимость)	E_2 , эВ (<620 К) (примесная проводимость)
ВКЦ	0.56	0.24
ВКЦ+5% W	0.54	0.28
ВКЦ+10% W	0.42	0.16
ВКЦ+6.3% WO ₃	0.48	0.22
ВКЦ+12.6% WO ₃	0.36	0.17

Образцы с нанопорошками характеризуются меньшими значениями E , при этом увеличение концентрации нанопорошка способствует уменьшению энергии активации во всем рассматриваемом диапазоне температур, т.е. как для примесной низкотемпературной, так и для собственной высокотемпературной проводимости.

Результаты исследования комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь показаны на рис. 3-5.

С повышением температуры ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ растут, степень роста определяется частотой. Характерно, что в рассматриваемом температурном диапазоне значения ϵ' , ϵ'' , $\operatorname{tg} \delta$ всех образцов тем выше, чем ниже частота поля. Данный факт объясняется тем, что время релаксации цеолита, представляющего собой сложную систему «алюмокремнекислородный каркас – ионообменные внекаркасные катионы», весьма велико из-за того, что основной вклад в механизмы поляризации

вносят указанные катионы. Иными словами, поляризация будет отчетливо проявляться на более низких частотах, что и наблюдается в эксперименте.

На характер ϵ' (T), $\text{tg}\delta(T)$ существенно влияет проводимость сквозным током, что хорошо известно из теории [12]. Наличие максимумов ϵ' , заметно проявляющихся на низких частотах, вызвано присутствием воды в полостях образцов. При повышении температуры до 350-400 К наблюдается уменьшение диэлектрической проницаемости, поскольку происходит дегидратация ВКЦ и, следовательно, снижение подвижности обменных катионов. Далее (с 450 К) наблюдается повторный рост ϵ' из-за увеличения подвижности катионов. Слабовыраженные пики зависимостей $\text{tg}\delta(T)$ указывают на то, что в рассматриваемых диэлектриках, помимо релаксационных процессов, достаточно сильно выражена сквозная проводимость [13]. Чем выше частота поля, тем слабее релаксационные процессы и, соответственно, менее выражены максимумы $\text{tg}\delta(T)$.

Установлено, что значения ϵ' , ϵ'' и $\text{tg}\delta$ уменьшаются в ряду «ВКЦ» – «ВКЦ+6.3% WO_3 » – «ВКЦ+12.6% WO_3 ». Так, например, при 600 К значения ϵ' составляют 129.5, 104.2 и 43.6 отн. ед. соответственно; величина $\text{tg}\delta$ для «ВКЦ+12.6% WO_3 » вдвое меньше, чем для исходного ВКЦ. Следовательно, механическое смешение цеолита с оксидным нанопорошком WO_3 приводит к существенному уменьшению концентрации дипольных образований в цеолите, ответственных за диэлектрический отклик [6], и улучшает качества ВКЦ как диэлектрика. В то же время характер зависимостей $\epsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ не изменяется.

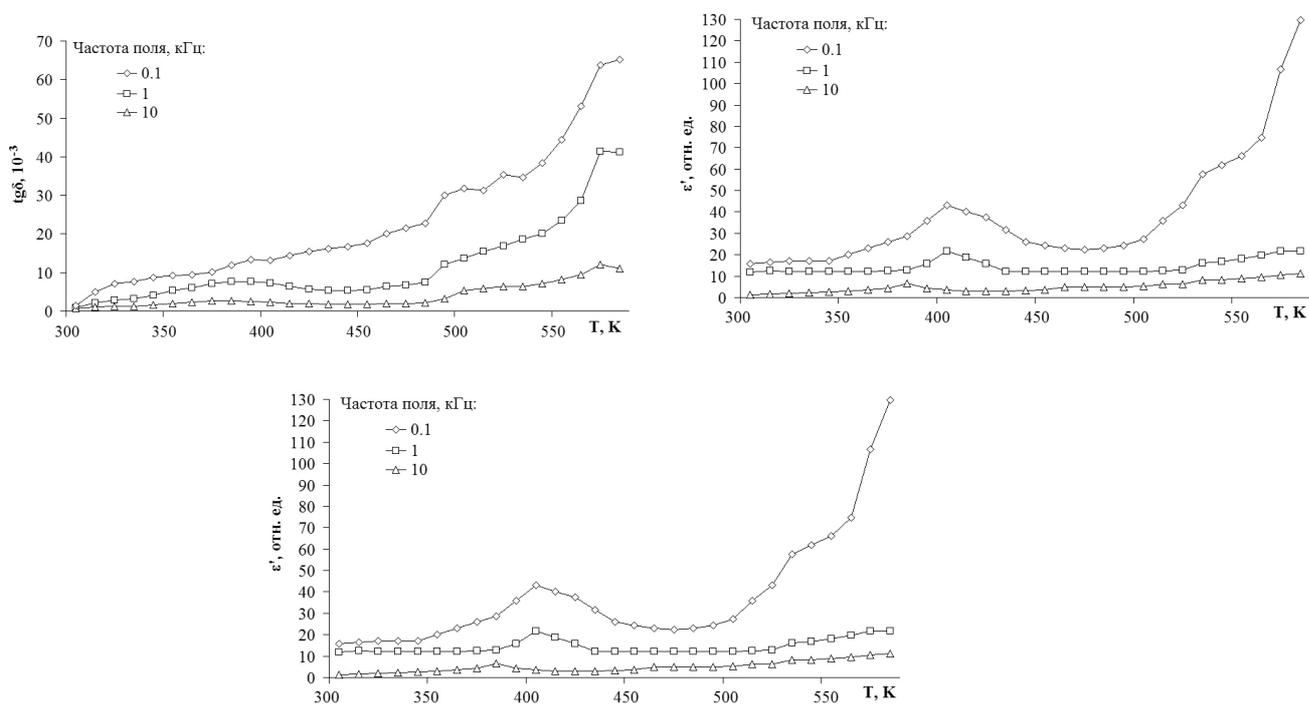


Рис. 3. Тангенс диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') для исходного образца.

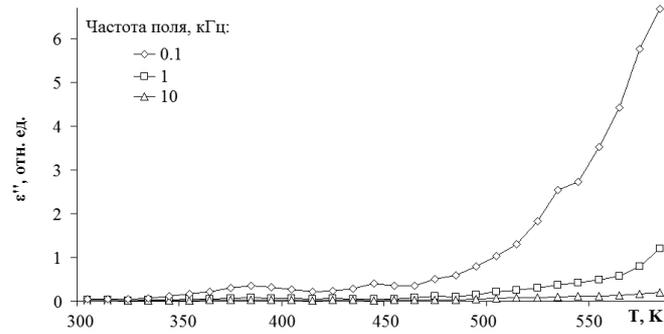
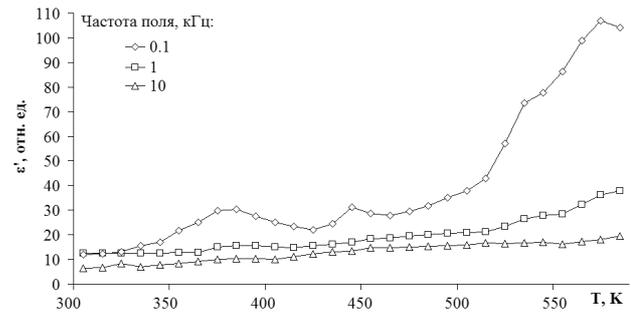
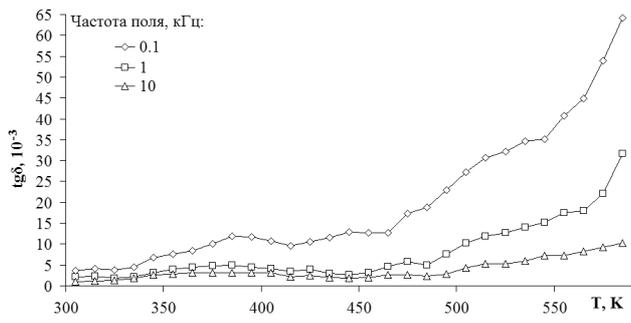


Рис. 4. Тангенс диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') для ВКЦ+6.3% WO_3 .

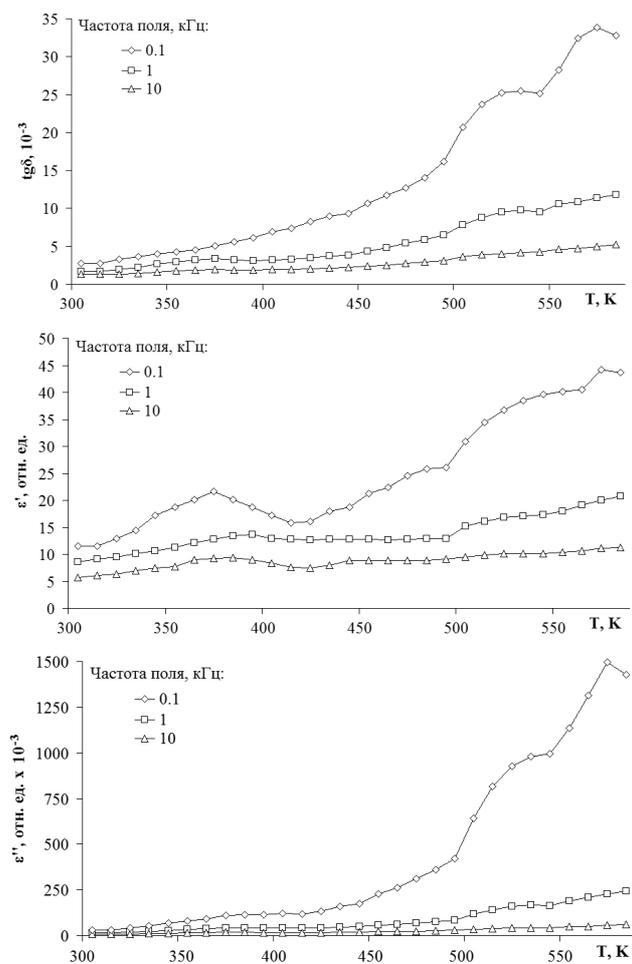


Рис. 5. Тангенс диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость (ϵ') и диэлектрические потери (ϵ'') для ВКЦ+12.6% WO_3 .

Выводы

Изученные образцы характеризуются проводимостью, присущей диэлектрикам. Значения энергии активации составляют 0.36-0.56 эВ для собственной и 0.16-0.24 эВ для примесной проводимости и уменьшаются при увеличении концентрации наночастиц.

Модификация высококремнеземного цеолита нанопорошками вольфрама приводит к повышению проводимости и значительному уменьшению диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, однако не оказывает заметного влияния на характер температурных зависимостей указанных электрофизических параметров.

1. Introduction to Zeolites Science and Practice / Ed. van Bekkum H., Flanigen E.M., P.A. Jacobs, Jansen J.C. Second edition. – Amsterdam: Elsevier Science, 2001. – 1085 p.
2. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1967. – 781 с.
3. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. – Т. 2 / под ред. Дж. Рабо. – М.: Мир, 1980. – 422 с.
4. Секко, Р.А., Рюттер, М., Хуанг, И. Индуцированное давлением возрастание ионной проводимости Li, Na и K А-цеолитов // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, № 11. – С. 74-79.
5. Kalogeras, J.M., Vassilikou-Dova, A. Molecular Mobility in Microporous Architectures: Conductivity and Dielectric Relaxation Phenomena in Natural and Synthetic Zeolites // Cryst. Res. Technol. – 1996. – Vol. 31, № 6. – P. 693-726.
6. Хачатрян, Ш.В., Геворгян, Т.А. Характер диэлектрических свойств природных, модифицированных и облученных цеолитов // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 140-142.
7. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2 ч. – Ч. 2 / пер. с англ. – М.: Мир, 1988. – 336 с.

8. Синтез, физико-химические и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов: Учебное пособие. / Л.М. Коваль, Л.Л. Коробицина, А.В. Восмериков. – Томск, 2001. – 50 с.
9. Астапова, Е.С., Павлов, С.С. Изучение термических свойств цеолита, модифицированного нанопорошками металлов // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 647-652.
10. Астапова, Е.С., Павлов, С.С. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ модифицированного нанопорошками металлов цеолита семейства пентасил // Вестник Тихоокеанского гос. ун-та. – 2011. – № 4. – С. 31-38.
11. Ланкин, С.В., Юрков, В.В. Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // Перспективные материалы. – 2006. – № 5. – С. 59-62.
12. Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков. – М.: Высшая школа, 1980. – 404 с.
13. Сканава, Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1949. – 500 с.