

## ВЛИЯНИЕ ТИПА ИОНА НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА.

Барышников С.В., Ланкин С.В., Стукова Е.В., Юрков В.В.

Благовещенский государственный педагогический университет.

г.Благовещенск

Цеолиты - кристаллические водные алюмосиликаты, структуры которых содержат однородные поры молекулярных размеров, вмещающие слабо связанные с каркасом различные катионы (I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева) и молекулы воды. Слабосвязанные катионы и молекулы воды в порах цеолитов приводят к большим значениям диэлектрической проницаемости на низких частотах и существенной зависимости электрофизических свойств цеолитов от частоты и температуры. Вода может быть удалена при нагреве или вакуумировании цеолита, что мало влияет на алюмосиликатный жесткий каркас – его структура практически не изменяется. При этом электрические свойства цеолита полностью будут определяться ионами металлов.

Целью данной работы являлось исследование зависимости диэлектрических свойств цеолита от типа основного иона. В качестве объекта исследования был выбран клиноптилолит: Сингония - моноклинная. Пространственная группа симметрии  $C2/m$ . Параметры элементарной ячейки по данным рентгеноструктурного анализа:  $a = 1.761\text{нм}$ ,  $b = 1,780\text{нм}$ ,  $c = 0,741\text{нм}$ ,  $\beta = 115,2^\circ$ . Для эксперимента использовались прессованные образцы из Li, Na, K – клиноптилолита в виде таблеток, полученных сухим прессованием из фракции  $<0,1\text{мм}$  под давлением  $\sim 20\text{МПа}$ . Образцы имели форму дисков диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Электроды получались путем вжигания серебряной пасты.

Ионообменные формы клиноптилолита получались модифицированием его монофракций. Исходный материал обрабатывался в статических условиях 1М растворами солей LiCl, NaCl, KCl при комнатной температуре в течение суток. Эмпирическая формула клиноптилолита, полученная из результатов химического анализа контрольной монофракции, имеет вид:

$\text{Ca}_2\text{MgK}[\text{Al}_6\text{Si}_{28}\text{O}_{70}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Химический состав образцов определялся методами фотоэлектрокалориметрии и атомной адсорбции [1]. Масса навесок составляла 0,1 г. В таблице приведены состав образцов в весовых процентах.

Образец	Li Вес. %	K Вес. %	Na Вес. %	Mg Вес. %	Ca Вес. %
Образец 1 (калиевая форма)	-	3,41	0,445	0,432	0,728
Образец 2 (натриевая форма)	-	1,145	2,923	0,528	0,864
Образец 3 (литиевая форма)	1,338	1,394	0,742	0,594	1,335

Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  проводились в температурном интервале 300 - 600 К на частотах  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  и  $10^6$  Гц. На частотах  $10^2$ ,  $10^3$ ,  $10^4$  Гц использовался измеритель импеданса E7-14, на частоте  $10^6$  Гц – E7-12. Температурная стабилизация составляла порядка 1,0 К. Для устранения влияния адсорбированной воды образцы перед измерениями отжигались при температуре 550 - 600 К в течение двух часов.

Как показали исследования, с повышением температуры  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  растут. Степень роста определяется частотой и зависит от типа основного иона. На рис.1 приведена температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте  $10^6$  Гц, где кривые 1, 2, 3 соответствуют образцам, приведенным в таблице.

В дегидратированом клиноптилолите основной вклад в диэлектрическую проницаемость должна давать ионно-миграционная поляризация:

$$\epsilon = 1 + 4\pi a_{эл} + \frac{2p e^2 d^2 n}{kT} \frac{1}{1 + i\omega t}, \quad t = \frac{1}{2n} e^{\frac{U}{kT}},$$

где  $d$  – расстояние между двумя положениями равновесия,  $n$  – концентрация ионов,  $\omega$  – частота колебания около положения равновесия,  $U$  – высота потенциального барьера. Моделирование дает, что для того, чтобы при  $n \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$  экспериментальная кривая  $\epsilon(T)$  совпадала с теоретической, необходимо положить, что ионы металлов колеблются со сверхнизкими частотами  $\sim 10^5$  Гц, при движе-

нии перескакивают на расстояние  $\sim 3,7 \cdot 10^{-8}$  м, энергия активации (например, для Na) составляет  $U = 0,15$  эВ. Это говорит о том, что простая модель с ионно-миграционной поляризацией в данном случае не применима.

Более реальные результаты можно получить, если дополнительно учесть зернистость и пористость цеолитовой керамики. В этом случае диэлектрические свойства следует рассматривать как свойства гетерогенной системы с использованием формулы Лихтнекера [2]. Для смеси из  $N$  компонентов имеем:

$$\epsilon' = \prod_{i=1}^N \left[ (\epsilon'_i)^2 + (\epsilon''_i)^2 \right]^{0,5x_i} \cos \left[ \sum_{i=1}^N x_i \operatorname{arctg} \left( \frac{\epsilon''_i}{\epsilon'_i} \right) \right]$$

Тангенс диэлектрических потерь будет определяться как

$$\operatorname{tg} d = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \operatorname{tg} \left[ \sum_{i=1}^N x_i \operatorname{arctg} \left( \frac{\epsilon''_i}{\epsilon'_i} \right) \right]$$

где,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  – компоненты комплексной диэлектрической проницаемости,  $x_i$  – объем занимаемый каждой компонентой,  $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ .

В этом случае для простой модели двухкомпонентной системы цеолит (85%) – воздушные поры (15%) получается хорошее совпадение теоретической и экспериментальной кривых  $\epsilon(T)$  для обычных параметров ионных кристаллов:  $n \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $\omega \approx 10^{13} \text{ Гц}$ ,  $\delta \approx 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$  и энергия активации составляет  $U = 0,24$  эВ. для образца №1,  $U = 0,288$  эВ для образца №3.

#### Литература.

- [1]. Гельман Е. М., Соробина И. Д. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов: Химические методы. Инструкция № 138-Х / Под председ. Г. В. Остроумова. – М.: ВИМС, 1976. – 58 с.
- [2]. Барышников С.В., Баранов А.Ф., Медовой А.И. Труды III международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение", Т.2 – Александров: ВНИИСИМС, 1997.– С.402-405.

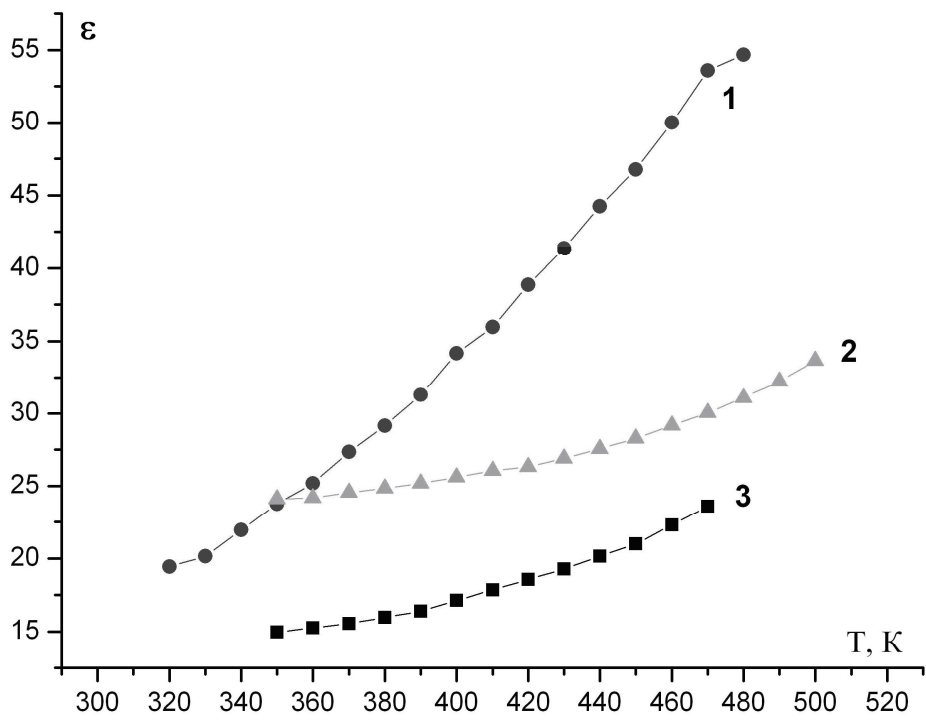


Рис. 1