

05;12

Характер диэлектрических свойств природных, модифицированных и облученных цеолитов

© Ш.В. Хачатрян, Т.А. Геворгян

Ереванский государственный университет,
0025 Ереван, Армения
e-mail: sh_khach@ysu.am, agevorgyan@ysu.am

(Поступило в Редакцию 20 июня 2009 г.)

Измерена диэлектрическая проницаемость ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) природного, модифицированного и облученного цеолита в зависимости от частоты переменного электрического поля. Выявлено, что диэлектрическая проницаемость и тангенс ($\text{tg } \delta$) угла диэлектрических потерь цеолита в зависимости от частоты электрического поля для образцов, модифицированных ионами Ba^{2+} , монотонно уменьшается. С увеличением дозы облучения до 10^{15} см^{-2} наблюдается максимум значения диэлектрического параметра, а при дозе $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ этот параметр сильно уменьшается. Предполагается, что такое поведение $\text{tg } \delta$ связано с происходящими структурными изменениями в элементарной ячейке цеолита при введении ионов Ba^{2+} и облучении.

Введение

Цеолиты являются водными алюмосиликатами, бесконечный алюмосиликатный каркас которых образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{AlO}_4]^{5-}$, имеющих сообщающиеся между собой полости, занятые большими ионами и молекулами воды [1].

Клиноптилолит определяется как серия цеолитовых минералов, имеющих четкую структурную топологию гейландита (HEU) и соотношение $\text{Si}/\text{Al} > 4.0$.

Структурная топология тетраэдрической HEU решетки достаточно исследована и имеет C_2 / симметрию со сплюснутыми каналами, ограниченными десятичленными ($7.5 \times 3.1 \text{ \AA}$) и восьмичленными тетраэдрическими кольцами ($4.6 \times 3.6 \text{ \AA}$), параллельными оси C . Добавочные восьмичленные кольцевые каналы ($4.7 \times 2.8 \text{ \AA}$) параллельны $[100]$ и $[102]$ и пересекаются с предшествующими каналами в пределах $[010]$, образуя систему из двумерных параллельных каналов к $[010]$, которые ответственны за слоистую структуру (рис. 1) [1,2].

Слабосвязанные катионы и молекулы воды в порах цеолитов характеризуются значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации, причем не оказывая влияния на алюмосиликатный жесткий каркас.

Благодаря этому свойству цеолиты имеют необычайно широкую сферу использования в промышленности и сельском хозяйстве. Они применяются в нефтехимии как осушитель газов и сред, для очистки питьевых и технических вод, для извлечения радионуклидов, в качестве катализатора, в строительстве, для улучшения почвы, в качестве удобрения, для подкормки животных и т.д. [3–11].

В последние годы достигнуты значительные успехи в изучении электрофизических и оптических свойств цеолитов [12–16]. Электрод с углеродной пастой, модифицированный Cu^{2+} поглощенным цеолитовым порош-

ком, был использован как амперметрический сенсор для неэлектроактивных NH_4^+ , „in-flow injection“ анализов [13]. Электропроводность гейландитовых одиночных кристаллов, параллельных $[100]$, была исследована под изотермальными условиями как функция от состава H_2O , концентрации мелких полярных органических молекул и зарядокомпенсирующих катионов. Результаты показывают, что гейландитовые электроды могут использоваться для аналитических целей в водных растворах [14].

Целью настоящей работы являлось исследование зависимости диэлектрических свойств цеолита от типа основного иона и дозы электронного облучения. Эти исследования продиктованы необходимостью обнаружения корреляции между указанными свойствами и структурными изменениями при химической и радиационной модификации.

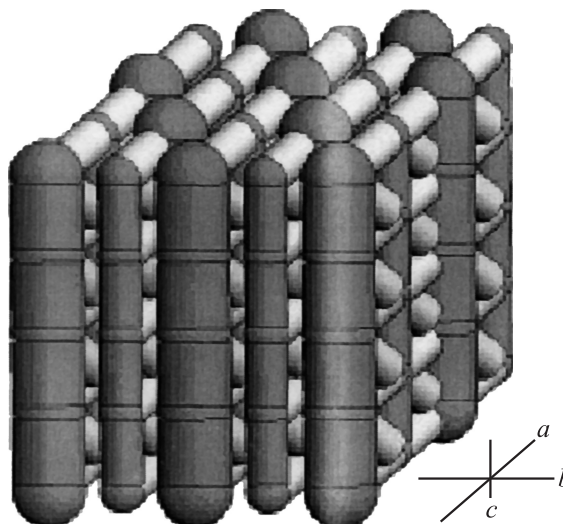


Рис. 1. Структурная топология тетраэдрической HEU решетки.

В качестве объекта исследования был выбран клиноптилолит Армении Ноемберянского месторождения. Для эксперимента использовались прессированные образцы из Ba^{2+} и электронно облученные клиноптилолиты в виде таблеток, полученных сухим прессованием из фракции $< 0.1 \text{ mm}$ под давлением 20 МПа. Образцы имели форму диска диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Примесь Ba^{2+} выбрана из соображений прикладного характера для получения максимальных сорбционных свойств в клиноптилолите.

Ba^{2+} -клиноптилолит получали путем модифицирования его монофракции. Исходный материал обрабатывался в статических условиях 1М раствором $BaCl_2$ при комнатной температуре в течение суток. Радиационная модификация проведена путем облучения электронами с энергией 8 MeV дозами $10^{10} - 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Исследованы диэлектрические параметры природного (S-0) и модифицированного Ba^{2+} (образец S-70) цеолита. Измерена диэлектрическая проницаемость $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ цеолита в зависимости от частоты переменного электрического поля в интервале значений от 220 Hz до 1 MHz. Все исследованные образцы находились в воздухе при температуре 19°C и относительной влажности 45%. Типичные значения массы образцов в процессе измерения составляли 70–80 mg.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2, *a* представлены зависимости компонентов диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' от частоты переменного электрического поля f . Отметим, что оба компонента ϵ' и ϵ'' проявляют качественно похожую частотную зависимость для обоих образцов. С увеличением частоты электрического поля наблюдается экспоненциальное уменьшение параметров диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' . Образец S-70, который был обработан в течение более длительного времени (больше 100 h), имеет гораздо меньшее значение ϵ' и ϵ'' по сравнению с необработанным цеолитом. Следовательно, введение ионов Ba^{2+} приводит к существенному уменьшению концентрации дипольных образований в цеолите, которые являются ответственными за диэлектрический отклик.

На рис. 2, *b* представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ цеолита от частоты переменного электрического поля для всех исследованных образцов. Отметим, что в цеолите диэлектрический отклик в основном имеет дипольный характер и $\text{tg } \delta$ характеризует диполи независимо от их концентраций. Как видно, для исходного образца частотная зависимость $\text{tg } \delta$ имеет широкий максимум в области частот 20 kHz. Однако для образца S-70 с содержанием ионов Ba^{2+} кривая $\text{tg } \delta(f)$ качественно и количественно существенно отличается от кривой исходного образца. При низких частотах $\text{tg } \delta$ имеет наибольшее значение и по мере увеличения частоты уменьшается монотонно. Такое поведение зависимости $\text{tg } \delta$ от концентрации

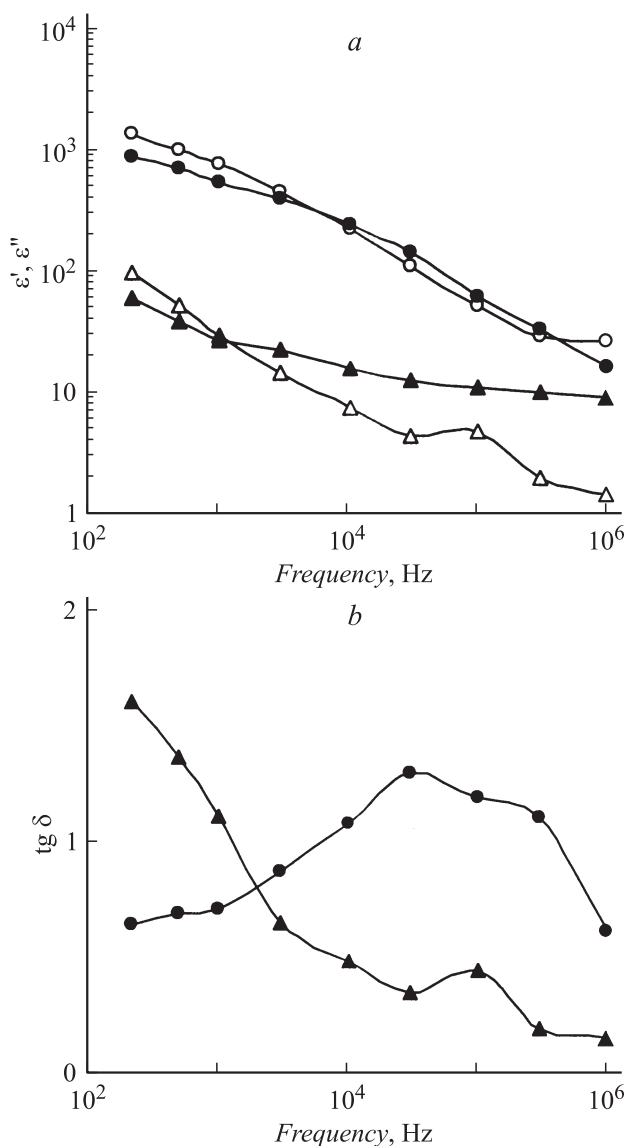


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости (*a*, ϵ'' — значки заштрихованы, ϵ' — значки светлые) и тангенса угла диэлектрических потерь (*b*) армянского природного клиноптилолита (образец S-0, кружки) без примесей и с примесью Ba^{2+} от частоты переменного электрического поля (образец S-70, треугольники).

ионов Ba^{2+} , вероятно, связано со структурными изменениями в элементарной ячейке цеолита при введении ионов Ba^{2+} .

Облученные образцы. Из рис. 3 видно, что с увеличением дозы облучения до 10^{15} cm^{-2} наблюдается максимум значения диэлектрической проницаемости, а при дозе $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ этот параметр сильно уменьшается, т.е. происходят значительные структурные изменения элементарной ячейки клиноптилолита, что также видно из рентгенодифракционных измерений. Однако в этом случае не видны какие-либо изменения до дозы облучения почти 10^{14} cm^{-2} , которые наблюдаются в случае

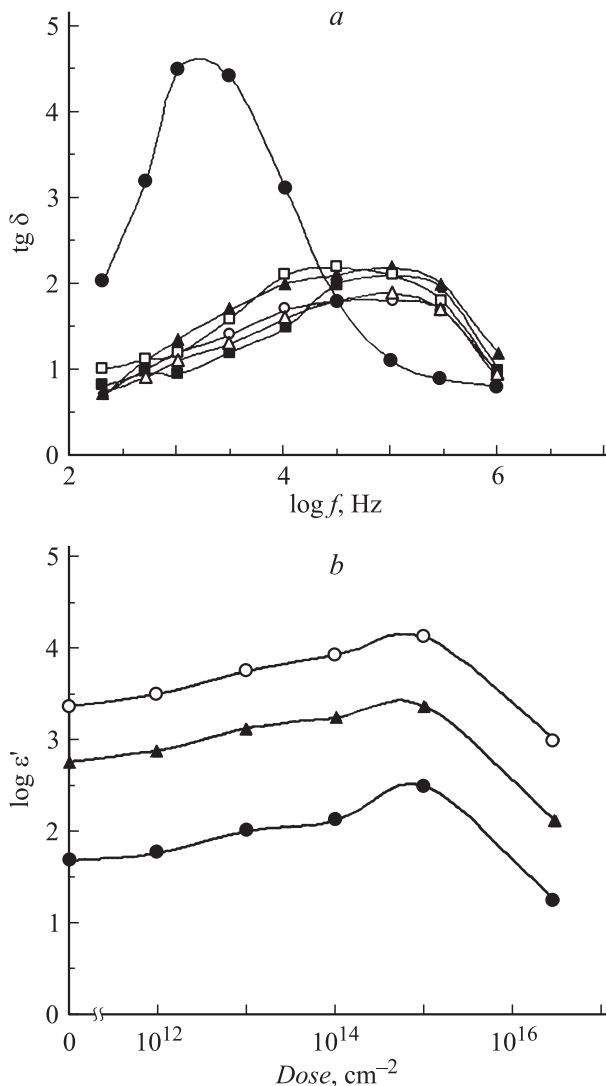


Рис. 3. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ природного клиноптилолита до и после облучения электронами с энергией 8 MeV различных доз (a): $-\circ-$ — 0, $-\triangle-$ — 10^{12} , $-\blacktriangle-$ — 10^{13} , $-\square-$ — 10^{14} , $-\bullet-$ — 10^{15} , $-\blacksquare-$ — $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; дозовая зависимость диэлектрической постоянной ϵ , измеренной при некоторых частотах электрического поля (b) $-\circ-$ — 220 Hz, $-\blacktriangle-$ — 1 kHz, $-\bullet-$ — 10 kHz.

диэлектрических измерений. Это свидетельствует о том, что при облучении до этой дозы происходят не структурные изменения, а изменения зарядового состояния. Поскольку рентгенодифракционные измерения не чувствуют изменения зарядового состояния, диэлектрические измерения являются более информативными. Кроме того, из экспериментов по электропроводности при постоянном токе наблюдается осцилляция удельной проводимости дозовой зависимости — она резко уменьшается при дозах облучения выше 10^{15} cm^{-2} , а при малых дозах, например при 10^{12} cm^{-2} , происходит значительное увеличение электропроводности по сравнению с исходным значением (эффект малых доз).

Заключение

Тангенс угла диэлектрических потерь цеолита от частоты электрического поля для образцов, модифицированных ионами Ba^{2+} , монотонно уменьшается. Предполагается, что такое поведение $\text{tg } \delta$ связано с происходящими структурными изменениями в элементарной ячейке цеолита при введении инов Ba^{2+} , которые приводят к созданию эклектических диполей с характеристическими параметрами, отличающимися от параметров диполей исходного материала.

С увеличением дозы облучения до 10^{15} cm^{-2} наблюдается максимум значения диэлектрического параметра, а при $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ этот параметр сильно уменьшается, т.е. происходят значительные структурные изменения элементарной ячейки клиноптилолита.

Список литературы

- [1] *Gottardi G. and Galli E.* Natural Zeolites. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 409 p.
- [2] *Baerlocher Ch., Meier WM., Olson D.H.* Atlas of Zeolite framework Types, Revised. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [3] Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. 223 с.
- [4] *Marton A., Marculescu R.* Natural Zeolites Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Budapest: Akademiai Kiado, 1988. P. 729–745.
- [5] *Breck D.N.* Zeolite Molecular Sieves. NY: Wiley, 1974. P. 571.
- [6] *Botto I.L., Canafoglia M.E.* // J. Argentine Chemical Society. 2004. Vol. 92. N 1/3. P. 139–153.
- [7] *Mumton F.* // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1999. Vol. 96. P. 3463–3470.
- [8] *Armbruster T.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. Vol. 135. P. 13–27.
- [9] *Nguyen M.L., Tanner C.C.* // New Zealand J. of Agricultural Research. 1998. Vol. 41. P. 427–446.
- [10] *Keheyany Y., Khachatryan Sh., Christidis G., Moraetis D., Gevorkyan R., Sarkisyan H., Yeritsyan H., Nikogosyan S., Hovhannisyan A., Sahakyan A., Kekelidze N., Akhaldashvili L.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2005. Vol. 264. N 3. P. 671–677.
- [11] *Osmanlioglu A.E.* // J. Hazardous Materials B. 2006. Vol. 137. P. 332–335.
- [12] *Esther W., Schulman H.* // J. Chemical Physics. 1961. Vol. 35. P. 799.
- [13] *Walcarius A., Vromman V., and Bessiere.* // J. Sensors and Actuators. 1999. Vol. 56. P. 136–142.
- [14] *Schäf, Ghobarkar H., Steinbach A.C., and Guth U.* // J. Anal. Chem. 2000. Vol. 367. P. 388.
- [15] *Truong C.D., Takehito N., and Yasuo N.* // J. Surface Science and Nanotechnology. 2007. Vol. 5. P. 6–11.
- [16] *Барышников С.В., Баранов А.Ф., Медовой А.И.* // Тр. III Междунар. конф., „Кристаллы: рост, свойства реальная структура, применение“. Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 402–405.