Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки03.03.02 - Физика
Направленность (профиль) программы: Физика конденсированного состояния

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ
Зав. кафедрой
_____ Е.В. Стукова
«_____»_____201_ г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Электрофизические свойства синтетических и природных цеолитов

Исполнитель
студент 211об группы _____В.О. Волков
(подпись, дата)

Руководитель
канд. физ.-мат. наук _____О.А. Агапятова
(подпись, дата)

Нормоконтроль
канд. физ.-мат. наук _____О.А. Агапятова
(подпись, дата)

Благовещенск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
_____ _____
подпись И.О. Фамилия
«_____»_____201_ г

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента 211-об группы Волкова Виталия Олеговича.

1. Тема выпускной квалификационной работы: Электрофизические свойства синтетических и природных цеолитов (утверждена приказом от 03.06.16 №1215-уч)
2. Срок сдачи студентом законченной работы 14.06.2016 г.
3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: образцы синтетических Na-ВКЦ, измеритель импеданса LCRmetrHIOKI 3532-50, тераомметр Е6-13А, электронный термометр CENTER-304.
4. Содержание выпускной квалификационной работы: определение проводимости, ширины запрещенной зоны, тангенса угла диэлектрических потерь, диэлектрической проницаемости.
5. Перечень материалов приложения: измеритель импеданса LCRmetrHIOKI 3532-50, принципиальная схема установки для температурных измерений диэлектрических свойств.
6. Консультанты по квалификационной выпускной работе: Нет
7. Дата выдачи задания 11.05.2016 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы: Агапятова Ольга Александровна, канд. физ.-мат. наук.

Задание принял к исполнению 11.05.2016 г. _____

(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 36 с., 12 рисунков, 3 таблицы, 11источников, 1 приложение.

ЦЕОЛИТ, УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ, УДЕЛЬНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ, ШИРИНА ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Для успешного практического использования различного рода цеолитов необходимо изучение связи между составом, структурой и свойствами цеолитов. Актуальность научно-исследовательской работы заключается в том, что цеолиты характеризуются большим числом разновидностей кристаллической структуры, многие из которых до конца не исследованы и не нашли практического применения. Данная работа дополняет информацию о натриевых синтетических высококремнеземных цеолитах (ВКЦ).

В работе исследованы высококремнеземные натриевые синтетические и природные цеолиты.

Цель работы – провести анализ зависимости электрофизических свойств синтетических и природных цеолитов от температуры.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– определение значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при различных температурах и частотах электрического поля;

– определение значений объемного сопротивления и проводимости при различных температурах;

– определение значения ширины запрещенной зоны для высокотемпературной и низкотемпературной областей.

В связи с поставленными задачами для исследования электрофизических свойств цеолита были использованы следующие методы:

– методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении (ГОСТ 6433.2-71);

– метод диэлектрической спектроскопии.

В ходе выполнения работы были получены следующие результаты:

– температурная зависимость удельной проводимости образцов Na-ВКЦ;

– значения ширины запрещенной зоны образцов Na-ВКЦ при различных температурах;

– температурная и частотная зависимости тангенса угла диэлектрических потерь образцов Na-ВКЦ;

– температурная и частотная зависимости диэлектрической проницаемости образцов Na-ВКЦ.

СОДЕРЖАНИЕ

ВЕДЕНИЕ

Цеолиты относятся к группе каркасных, кристаллических алюмосиликатов.Они содержат в качестве катионов элементы I и II групп периодической системы, в частности Na, K, Mg, Sr, Ba. Бесконечный алюмосиликатный каркас образуется при сочленении через вершины тетраэдров $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$. Состав цеолитов выражается эмпирической формулой [1]:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O, \quad (1)$$

где $x \geq 2$, так как тетраэдры $[AlO_4]$ соединяются только с тетраэдрами $[SiO_4]$; n–валентность катиона.Обычно цеолиты определяют как трехмерные кристаллические структуры, имеющие однородные поры (необязательно только одного сечения) молекулярных размеров[1].

Исследование цеолитов является актуальным направлением физики конденсированного состояния, так как цеолиты (в основном синтетические) применяются во многих отраслях промышленности, таких как:нефтепереработка, химическое производство,строительство,сельское хозяйство, медицина,животноводство,бумажное производство,защита окружающей среды.

Ионообменные свойства цеолитов используются для следующих целей:

а) извлечение аммония (NH^{4+}) из муниципальных и технических вод. Извлечение аммония и фосфора из сточных вод. Селективный ионный обмен – процедура наиболее выгодная для извлечения аммония. Ca и Na формы клиноптилолита имеют высокую избирательность по отношению к аммонию;

б) извлечение тяжелых металлов из технических вод. Извлечение свинца. В качестве материала для загрузки фильтра используется пыль филлипсит-шабазитового состава. Для извлечения хрома (Cr^{3+}) используются следующие цеолиты: филлипсит, шабазит, клиноптилолит, морденит и фейерит. Для извлечения кадмия используется натриевый шабазит. Клиноптилолит проявляет наиболее высокую избирательность к цезию;

в) извлечение радионуклидов из сточных вод атомных электростанций. Очистка радиоактивных растворов основана на использовании цеолитов как катионообменников. Клиноптилолит и морденит используются для улавливания долгоживущих изотопов цезия и стронция. Морденит улавливает до 98% ^{147}Cs. Имеется и другой метод хранения радиоактивных изотопов, основанный на их селективном извлечении при ионном обмене с последующей сушкой и дегидратацией изотопсодержащих цеолитов. Дегидратированные цеолиты, содержащие радиоактивные изотопы, запаивают в контейнеры, предназначенные для захоронения.Как стало известно из сообщения компании-оператора аварийной японской АЭС «Фукусима-1» TEPCO, в дренажную систему на втором и третьем энергоблоке сбрасывали мешки с цеолитом. Такие же меры предпринимали и в море, что находится в непосредственной близости от поврежденной АЭС;

г) использование цеолита для разделения и улавливания газов. Для извлечения SO_2 клиноптилолит активизируется раствором соляной кислоты. В Японии клиноптилолитовый туф используется для улавливания SO_2 из газов сернокислотных заводов, производящих серную кислоту при обжиге сульфидов;

д) природные цеолиты могут быть использованы при катализе, если присутствующие примеси не ухудшают каталитические свойства и если каталитически активные центры могут быть созданы в цеолите без активации других компонентов. Каталитическая активность пропорциональна содержанию цеолита. Клиноптилолит является единственным цеолитом, на котором при гидратации ацетилена не происходит образование кислых центров, которые не желательны при каталитических превращениях. Извлечение бензола наиболее полно протекает при модификации клиноптилолитового туфа тетраметиламмонием $C_4H_{12}N^+$.

е) цементы на основе цеолитов оказались более стойкими и более прочными по сравнению с портландцементом. Достаточно сказать, что шлакощелочные цементы и бетоны на их основе показывали прочность на сжатие более 1000 кг/см^2, в то время как лучшие из портландцементных бетонов едва достигают марки 500.[2]

1. СТРУКТУРА ЦЕОЛИТОВ

1.1 Структура алюмосиликатов

Первичной единицей в ионных кристаллах является тетраэдрический комплекс, состоящий из небольшого катиона, такого, как Si^{4+}, тетраэдрически координированного с четырьмя ионами кислорода (рисунок 1). Ион Al^{3+} в силикатах обычно координируется с кислородом как тетраэдрически, так и октаэдрически. Это очень важно для состава и строения алюмосиликатов. В тетраэдрической координации могут также находиться ионы P^{5+}, Ga^{3+} и Ge^{4+}.[3]

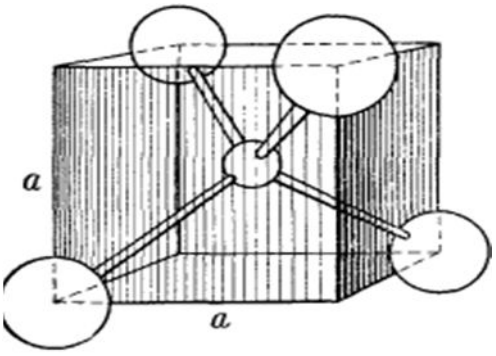


Рисунок 1– Тетраэдрический комплекс

Тетраэдры $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$могут через общие ионы кислорода связываться в различные многоядерные комплексы, в результате чего образуются сложные силикатные структуры. Разнообразие химического состава этих структур является следствием замещения катионов в тетраэдрических и октаэдрических положениях, которое происходит в соответствии с правилом электровалентностиПолинга.[3]

Замещение кремния на алюминий приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который должен быть нейтрализован дополнительным положительным ионом (обычно ионом щелочного или щелочноземельного металла), расположенным в пустотах структуры. Разные типы алюмосиликатов образуются как в результате различного способа соединения тетраэдров в одномерные, двумерные или трехмерные структуры, так и в результате замеще-

ния дополнительных катионов.Если тетраэдры SiO_4 или Al_4 соединяются общими ионами кислорода в трехмерную решетку, образуются каркасные структуры.[3]

1.2 Структурные особенности кристаллов цеолита

Каркасы цеолитов содержат каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. Катионы довольно подвижны и обычно могут в той или иной степени обмениваться на другие катионы. В одних цеолитах внутрикристаллическую или цеолитную воду можно постепенно и обратимо удалить, а в других катионный обмен или дегидратация сопровождается структурными изменениями каркаса.[1]

Цеолиты можно распределить на несколько групп, исходя из принципа соединения [(Si, Al)O_4]-тетраэдров во вторичные структурные единицы:

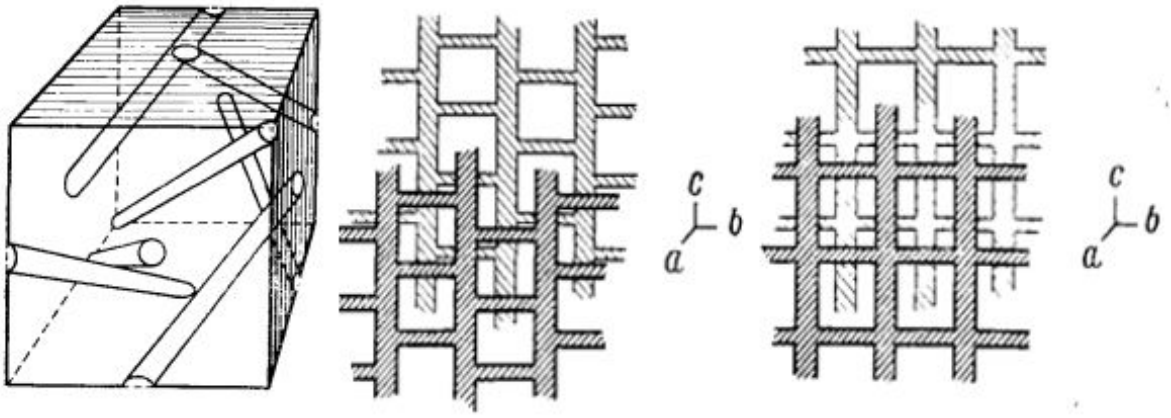
1) цеолиты с одинарным четырехчленным кольцом;

2) цеолиты с одинарным шестичленным кольцом;

3) цеолиты с двойным четырехчленным кольцом;

4) цеолиты с двойным шестичленным кольцом.

Каждая группа характеризуется определённым объёмом полостей, типом системы каналов, размерами входных окон главных каналов. Варианты различных систем каналов представлены на рисунке 2.



а) б) в)

Рисунок 2 – Строение непересекающихся каналов (а), двумерных каналов (б), трехмерных каналов (в) в структуре цеолита

Большинство цеолитов известны в виде кристаллов, форма которых определяется особенностями структуры. Так, цеолиты с изометрической структурой кристаллизуются в кубической, тригональной сингонии, выделяются в виде изометрических кристаллов типа тетрагонтриоктаэдров, октаэдров, ромбододекаэдров, ромбоэдров, близких к гексаэдру, реже столбчатых и удлинённых кристаллов. Некоторые цеолиты образуются в субслоистые, сильно расщеплённые кристаллы, а так же снопообразные и сферолитные формы. Субцепочечные цеолиты, кристаллизующиеся в сингониях низшей категории, выделяются в виде столбчатых кристаллов, радиальнолучистых и шестоватолучистых агрегатов, сферолитов, тонкоигольчатых и спутанноволокнистых масс.[3]

По величине силикатного модуля (отношение Si к Al) выделяют две группы:

1) цеолиты с наиболее низким отношением Si:Al, являющиеся кальциевыми (и бариевыми), кальций-натриий-калиевыми и натриевыми цеолитами;

2) цеолиты с наиболее высоким отношением Si:Al, являющиеся Ca-, Na-, K- цеолитами.[1]

Размеры пустот и каналов в каркасах зависят от структурных особенностей цеолита. Размером же полостей и каналов определяются:

1) радиус катиона, который может войти в канал;

2) количество молекул H_2O, входящих в канал;

3) энергия взаимодействия между молекулами H_2O, кислородом каркаса и крупными катионами, характер гидратации последних.

Характер воды, входящей в структуру цеолитов различен:

1) относительно изолированные молекулы H_2O, находящиеся между крупными катионами и атомами кислорода каркаса. Удаление такой воды приводит к сокращению диаметра каналов, сжатию каркаса и некоторой его деформации с образованием промежуточных метагидратов и метафаз. При повышении температуры дегидратация и сопровождающие её структурные изменения происходят дискретно;

2) молекулы H_2Oнаходятся в анизотропном, согласующемся с кристаллическим полем кристалла, движении. Для них характерны взаимодействия типа диполь-диполь, диполь-кислород каркаса, диполь – крупный катион. В некоторых из таких цеолитов крупные катионы полностью гидратированы. Удаление таких молекул H_2Oпри нагревании происходит в широком температурном интервале с деформацией каркаса, иногда с образованием метагидратов;

3) изотропно-подвижные молекулы H_2O в цеолитах с крупными каналами и полостями, в которых молекулы H_2O находятся в виде крупных ассоциатов с физико-химическими свойствами, приближающимися к свойствам жидкой воды. Потеря H_2O в них при нагревании происходит постепенно в широком температурном интервале.[3]

Внутрикристаллический объем, заполняемый водой, может составлять до 50% объема кристалла. После дегидратации цеолита, если он стабилен и не разрушается при дегидратации, указанный объем может заполняться молекулами других веществ. Адсорбционная ёмкость цеолита обычно зависит от свободного объема, определяемого количеством воды, содержащейся в полностью гидратированных кристаллах. Дегидратированные цеолиты могут адсорбировать молекулы других веществ – NH_3, NO_2, H_2S, углеводород, металлоорганических соединений, спиртов и т.д.

Физические и химические свойства дегидратированных цеолитов в очень большой степени зависят от характера свободных полостей и пересекающихся каналов.[1]

2 ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

По своим электрофизическим свойствам цеолиты относятся к диэлектрикам. Проводимость, обусловленная движением электронов во внешнем электрическом поле, может быть обнаружена во всех классах диэлектриков. Однако в слабых диэлектрических полях вклад электронов в общее значение проводимости σ весьма мал. Электроны, появляющиеся в диэлектриках своим электрическим полем индуцируют поляризацию в окружающих их нейтральных частицах и задерживаются поляризацией. В твердых диэлектриках электроны захватываются дефектами структуры или переходят в малоподвижное поляронное состояние [4].

В полупроводниках и диэлектриках электронно-дырочная электропроводность описывается зонной теорией кинетических явлений в веществах. В зоне проводимости большинства диэлектрических кристаллов имеется несколько ветвей энергии. При этом изоэнергетические поверхности даже в кубических кристаллах анизотропны, поэтому эффективная масса электронов (дырок) является тензорной величиной. Это обусловливает также анизотропии проводимости σ, времени релаксации τ, подвижности u. Для большинства ионных кристаллов-диэлектриков из-за большой ширины запрещенной зоны, малой величины проводимости и большого электрон-фононного взаимодействия детальная структура электронных спектров неизвестна [3, 4].

В случае собственной электронной проводимости (возможной в диэлектриках при повышенных температурах) ток определяется вкладом, как электронов, так и дырок. При этом

$$\sigma = e(nu_n + pu_p), \qquad (2)$$

где n – концентрация электронов; p – концентрация дырок. Подвижности электронов и дырок зависят от времени их релаксации τ_n и τ_p и эффективной массы [5]:

$$u_n = \frac{e\tau_n}{m_n}; \quad u_p = \frac{e\tau_p}{m_p}. \qquad (3)$$

В случае примесной электронной проводимости (при нормальных и пониженных температурах) обычно учитывается либо электронный, либо дырочный вклад. Характеристикой диэлектрического кристалла является зависимость его электропроводности от температуры, которая определяется температурной зависимостью подвижности и концентрации электронов и дырок. Подвижность сравнительно медленно изменяется с температурой. Если преобладающим механизмом торможения носителей заряда является их рассеяние на акустических фононах, то снижение подвижности с температурой описывается формулой [5,6]:

$$u = aT^{-\frac{3}{2}}, \qquad (4)$$

потому что при повышении температуры число фононов растет пропорционально T, а их средняя скорость – пропорционально $T^{1/2}$ (при этом предполагается, что температура достаточно высока, чтобы пренебречь рассеянием носителей заряда на заряженных атомах примесей). Рассеяние электронов (дырок) на оптических фононах изменяется с температурой еще медленнее[5, 6]:

$$u = bT^{-\frac{1}{2}}. \qquad (5)$$

Концентрация носителей заряда характеризуется резкой температурной зависимостью. В случае равновесных носителей при достаточно высоких температурах распределение Ферми-Дирака переходит в классическое распределение Больцмана [5]:

$$n = 2(2\pi m_n h^{-2} kT)^{3/2} \exp(-\frac{W}{kT}), \qquad (6)$$

где W – ширина запрещенной зоны;h – постоянная Планка.

Из (4) и (6) следует, что температурная зависимость проводимости хорошо аппроксимируется формулой [5]:

$$\sigma = A\exp(-\frac{B}{T}). \qquad (7)$$

Ионную электропроводность кристаллов можно разделить на два типа. Первый тип – электропроводность, обусловленная движением основных ионов кристаллической решетки, так называемая собственная электропроводность. Эта электропроводность проявляется особенно заметно при высоких температурах и поэтому называется высокотемпературной. Второй тип – электропроводность, обусловленная движением относительно слабо закрепленных ионов. К таким ионам относятся, во-первых, ионы примеси и, во-вторых, ионы, находящиеся в дефектных местах кристаллической решетки. Электропроводность второго типа проявляется при сравнительно низких температурах [4, 5]. Иоффе [2] впервые сформулировал положение о том, что не все ионы участвуют в процессе электропроводности, а только те, которые под влиянием теплового движения сорваны со своих узлов и находятся в более свободном состоянии. Такие ионы должны преодолевать некоторый потенциальный барьер, удерживающий нормальный ион в узле решетки, поэтому число их невелико и зависит от интенсивности теплового движения. Таким образом, увеличение электропроводности с ростом температуры происходит за счет увеличения числа “активированных” ионов [4, 5]. В общем случае с учетом собственной и примесной проводимостей зависимость $\sigma(T)$ можно выразить следующей формулой [5]:

$$\sigma = A_1 \exp(-\frac{B_1}{T}) + A_2 \exp(-\frac{B_2}{T}). \qquad (8)$$

Зависимость $\sigma = f(\frac{1}{T})$ для ионных кристаллов характеризуется наличием заметного изменения наклона прямой при некоторой температуре. При низких температурах наклон кривой значительно меньше, чем при высоких. Характеристикой кристалла является только высокотемпературная электропроводность, т.к. электропроводность при низких температурах резко зависит от всякого рода примесей. Изменение сорта и концентрации примесей резко влияет на низкотемпературную часть электропроводности и не влияет на электропроводность в области высоких температур [5].

Цеолиты содержат относительно подвижные катионы, которые находятся в полостях либо в локализованном состоянии, либо свободно перемещаются вместе с координационно связанными молекулами воды. Электропроводность цеолитов носит ионный характер и обусловлена миграцией катионов по каркасу цеолита, зависит от размеров катионов и каналов в структуре цеолита [3].

Проводимость содержащих воду цеолитов, безусловно, связана с содержанием воды, а также с дополнительным вкладом гидроксильной и протонной проводимости.[1] Будем считать, что проводимость увеличивается по одному или нескольким из следующих механизмов:

а) увеличение подвижности катионов в результате способствующей ОН проводимости по механизму “транспортное средство”;

б) увеличение гидроксил/протонной проводимости;

в) увеличение подвижности гидратированных катионов, вызванное изменением их степени гидратации [6].

3 МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Для определения объемного сопротивления образцов использовали стандартные методики [7, 8]. Образцы для испытаний готовятся без видимых невооруженным глазом дефектов, препятствующих плотному прилеганию электродов. Поверхности образцов, подвергавшиеся механической обработке должны быть гладкими и без загрязнений. Плоскости образцов должны быть параллельными [7].

Электроды обладали высокой проводимостью и обеспечивали контакт по всей поверхности соприкосновения с образцом и не оказывали влияния на его свойства.В качестве электродов для плоских образцов использовался графит.

Измерение сопротивлений производилось при постоянном напряжении, нестабильность которого была не более 1% при токе не более 1 мА. Величина напряжения измерялась с погрешностью не более 2%. Перед началом испытаний электроды на образце были замкнуты не менее 1 мин до подачи испытательного напряжения. Расчет удельного сопротивления производили по формуле:

$$\rho_v = \pi \cdot \frac{D^2}{4 \cdot h} \cdot R_v, \qquad (9)$$

где D – диаметр образца, м, R_v – измеренное сопротивление, Ом; h – толщина образца, м.

Для измерения электропроводности образцы цеолитов просеивали через сито диаметром 0.125 мм, помещали в эксикатор с водой для полной гидратации. Из полученных образцов готовили таблетки методом прессования, давление пресса $2.5 \cdot 10^7$ Па, диаметр пресс – формы 12.35 мм. Полученную таблетку просушивали в печи при температуре 350°С в течение 40 минут. После просушки образец закрепляли в держатель и помещали в печь (рисунок3).

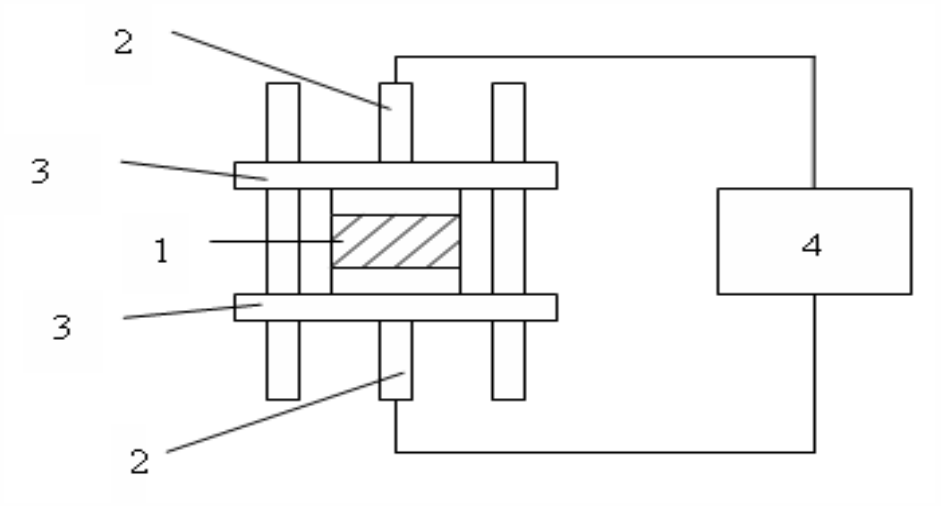


Рисунок 3 – Ячейка для измерения электропроводности. 1 – таблетка цеолита; 2 – электроды;3 – держатель; 4 – тераомметр

Измерения температуры в печи производились помощью электронного термометра CENTER-304 под контролем хромельалюмелевой термопары в диапазоне температур от комнатной до 500°С. Показания приборов фиксировали через каждые 10°С.

Погрешность измерения объемного сопротивления представлена в таблице 1 [7].

Таблица 1 – Погрешность измерения объемного сопротивления

Величина измеряемого сопротивления, Ом	Погрешность, %
$<10^9$	±5
$10^9 \div 10^{13}$	±10
$>10^{13}$	±20

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНГЕНСА УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Для определения тангенса диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости использованы стандартные методики [7, 8]. Требования, предъявляемые к образцам и электродам, аналогичны требованиям, предъявляемым при измерении объемного сопротивления. Сущностью измерения является определение величин C_s, R_s. Тангенс угла диэлектрических потерь вычисляют по формуле [7, 8]:

$$tg\delta = \omega C_s R_s , \qquad (10)$$

где ω – угловая частота, C_s – получаемая из измерений величина емкости, R_s – получаемая из измерений величина сопротивления.

Диэлектрическую проницаемость ε вычисляют из измеренных величин по формуле [7, 8]:

$$\varepsilon = \frac{C_s \cdot h}{S \cdot \varepsilon_0}. \qquad (11)$$

где S – площадь образца; h – толщина образца; ε_0 – электрическая постоянная.

Температурные зависимости ε определяли из прямых измерений емкости на частоте10 и 100 кГц в интервале температур от комнатной до 200ºС, на измерителеимпеданса LCRmetrHIOKI 3532-50 (приложение А). В качестве электродов применялся графит. Температуру измеряли с помощью электронного термометра CENTER-304 с хромель-алюмелевой термопарой. Точность измерения температуры составляла 0,1ºС.

Образец зажимался между двумя никелевыми электродами. Под нижним контактом находилась хромель-алюмелевая термопара. Нагрев проводился в печи, питание которой для уменьшения наводок осуществлялось постоянным током. В качестве нагревательного элемента применялась нихромовая проволо-

ка, намотанная на латунный корпус печи. Печь представляла собой трубу длиной 30 см и внутренним диаметром 3 см, торцы которой закрывались теплоизолирующими заглушками. Максимальная мощность печи 200 Вт.

5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ ЦЕОЛИТОВ

5.1 Исследование проводимости

Объектом исследования были выбраны синтетические Na-ВК цеолиты представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Объект исследования

№ образца	Описание	Содержание, масс %			Силикатный модуль М
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
1	Na-ВКЦ ГМДА	92.6	1.54	0.82	100-120
2	Na-ВКЦ ГМДА Ga-3.07% прок. М=60	91.1	2.79	0.54	49.4
3	Na-ВКЦ ГМДА In-1.82% прок. М=60	90.4	2.43	0.52	55.7
4	Na-ВКЦ ГМДА In-2.73% прок. М=60	89.0	2.08	0.55	62.2

Силикатный модуль - это безразмерная величина, равная отношению грамм молекул SiO_2 к молекулам AlO_2.Процентный состав и значения силикатного модуля образцов цеолита были получены с помощью силикатного анализа.[1]

Были исследованы электрофизические свойства цеолита по методике, представленной в пункте 3. На рисунке 4 представлены температурные зависимости удельной проводимости гидратированных Na-ВКЦ и его модифицированных -Ga, -Inформ.

С увеличением температуры увеличивается количество подвижных носителей заряда, в качестве которых, помимо катионов Na,выступают молекулы воды. Вследствие чего растет проводимость образца. Далее проводимость убывает в связи с уменьшением степени гидратации входящих катионов. После дегидратации образца проводимость вновь увеличивается и продолжает расти по мере увеличения температуры, т.к. увеличивается количество носителей заряда.

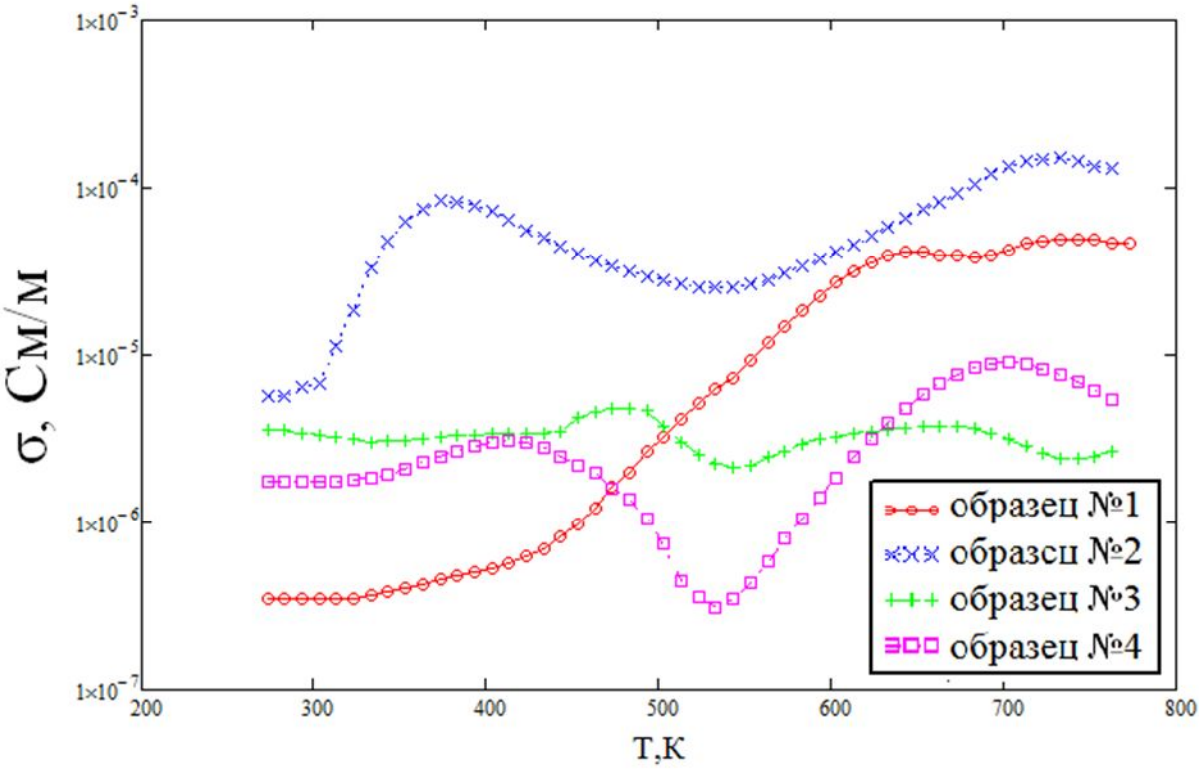


Рисунок 4 – Температурная зависимость удельной проводимости гидратированных цеолитов

Из анализа температурной зависимости удельной проводимости образца №1 можно установить что, молекулы воды в нем сильно связаны с кристаллической решеткой. Дегидратация образца протекает в температурном диапазоне от 350 до 600 К.

Проводимость зависит от входящих катионов. Из графика видно, что с увеличением процентного содержания индияв составе экстремум дегидратации смещается в область более высоких температур. При модифицировании Na-ВКЦ галлием экстремум смещается в область более низких температур.

5.2 Определение ширины запрещенной зоны

Ширина запрещенной зоны (энергия активации) ΔЕ является важной физической характеристикой диэлектриков. Она характеризует энергию, которую необходимо сообщить носителю заряда, чтобы он стал свободным и мог участвовать в проводимости. Экспериментально ширину запрещенной зоны можно

определить по температурной зависимости электропроводности или сопротивления.

Подставив значения n, U_n, U_p (из формул 4,5) в формулу 2 и обозначив через σ_0выражение стоящее перед экспонентой и не зависящее от температуры, получим:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-\Delta E}{2kT}} \qquad (12)$$

Формула (10) лежит в основе одного из методов определения ширины запрещенной зоны. Логарифмируя данное выражение, получим:

$$ln\sigma = ln\sigma_0 - \frac{\Delta E}{2kT} (13)$$

Экспериментальную зависимость проводимости от температуры удобно изображать графически в координатах lnσи 1/T. График представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой к оси 1/Tравен:

$$tg\alpha = \frac{\ln\left(\frac{\sigma(T_1)}{\sigma(T_2)}\right) T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}. \qquad (14)$$

Откуда определяем энергию активации

$$\Delta E = 2k \cdot tg\alpha, (15)$$

где k – постоянная Больцмана.

Были получены температурные зависимости удельной проводимости дегидратированных Na-ВКЦ и его модифицированных -Ga, -Inформ (рисунок 5).

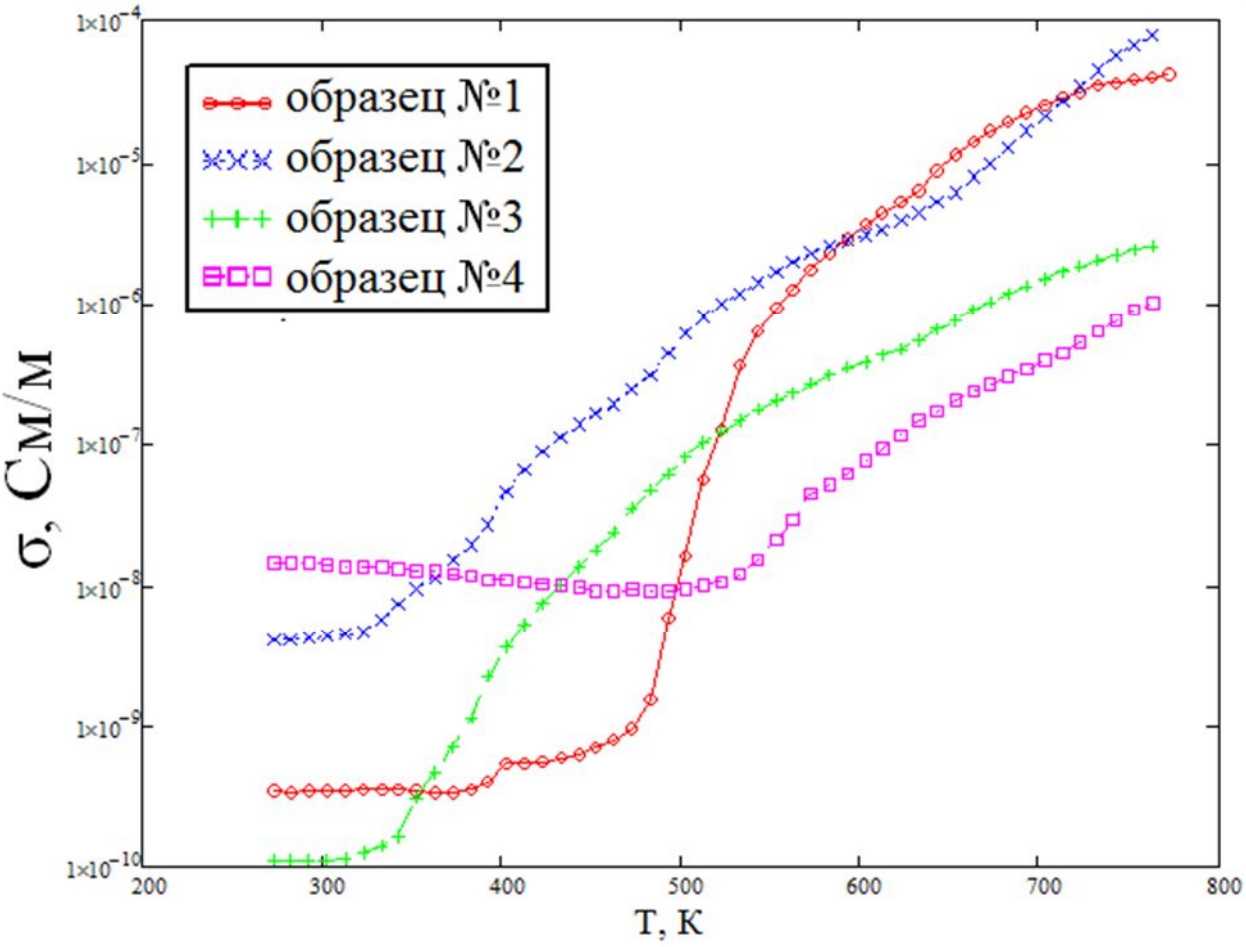


Рисунок 5 – Температурная зависимость удельной проводимости дегидратированных цеолитов

В проводимость цеолитовпосле дегидратации не вносит вклад наличие воды, поэтому изменился вид зависимости и численные значения удельной проводимости по сравнению с графиком для гидратированных цеолитов (рисунок 4).

В начальный момент времени проводимость имеет значение порядка 10^{-10} (См/м), что меньше значения проводимости для аналогичного момента времени гидратированного ВКЦ в 1000 раз. С повышением температуры проводимость увеличивается, что связано с ростом числа носителей заряда и достигает значения, которое совпадает с величиной проводимости для гидратированного цеолита при температуре порядка 700К. Это объясняется тем, что при нагревании гидратированного цеолита до 700К он становится дегидратированным. В низкотемпературной области замечен рост проводимости, данное явление связано

с тем, что по мере охлаждения цеолит начинает впитывать молекулы воды, которые вновь начинают участвовать в процессе проводимости.

Были получены зависимости логарифма удельной проводимости от величины обратной температуре для дегидратированныхNa-ВКЦ и его модифицированных -Ga, -Inформ (рисунок 6).

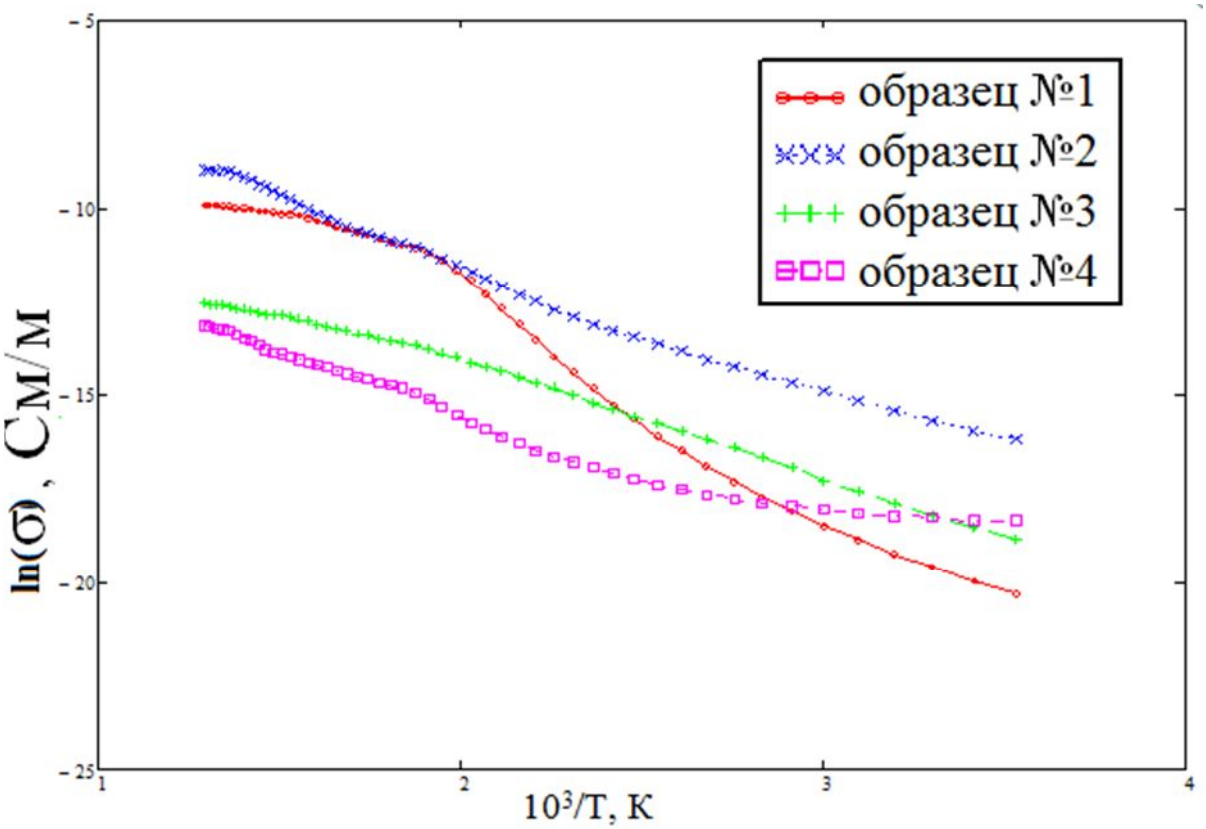


Рисунок 6 – Зависимости логарифма проводимости дегидратированных цеолитов от 1/Т

По полученным зависимостям определена энергия активации (таблица 3).

Таблица 3 – Энергия активации цеолита

№ образца	Линейная зависимость, Е, эВ	Высокотемпературная область, Е, эВ	Низкотемпературная область, Е, эВ
1	-	0,24	0,82
2	0,52	-	-
3	0,71	-	-

№ образца	Линейная зависимость, E, эВ	Высокотемпературная область, E, эВ	Низкотемпературная область, E, эВ
4	-	0,45	0,73

Для образцов № 2 и 3 температурная зависимость логарифма проводимости носит линейный характер, что говорит о том, что в процессе проводимости участвуют носители заряда одного вида.

С повышением температуры до некоторого значения для образцов № 1 и 4 наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны, что может быть связано с уменьшением величины потенциального барьера.

Для образцов № 1 и 4 на графиках наблюдается излом, что говорит о том, что проводимость обусловлена двумя типами носителей заряда. В низкотемпературной области в процессе проводимости участвуют слабо закрепленные ионы, находящиеся в дефектах структуры и каналах. В высокотемпературной области проводимость носит характер собственной проводимости.

6 ИССЛЕДОВАНИЕ ТАНГЕНСА УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Емкость и сопротивление образцов измерялась на частотах 10 кГц, 100 кГц с использованием измерителя импеданса LCRmetrHIOKI 3532-50. В качестве электродов применялся графит. Измерения проводились в температурном интервале от 60 °С до 200°С. Расчеты тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости были произведены по стандартной методике, описанной в п.4.

Были получены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов представленные на рисунках 7-8, 10-11. С ростом температуры диэлектрическая проницаемость возрастает.Величина диэлектрических потерь также растет с температурой.

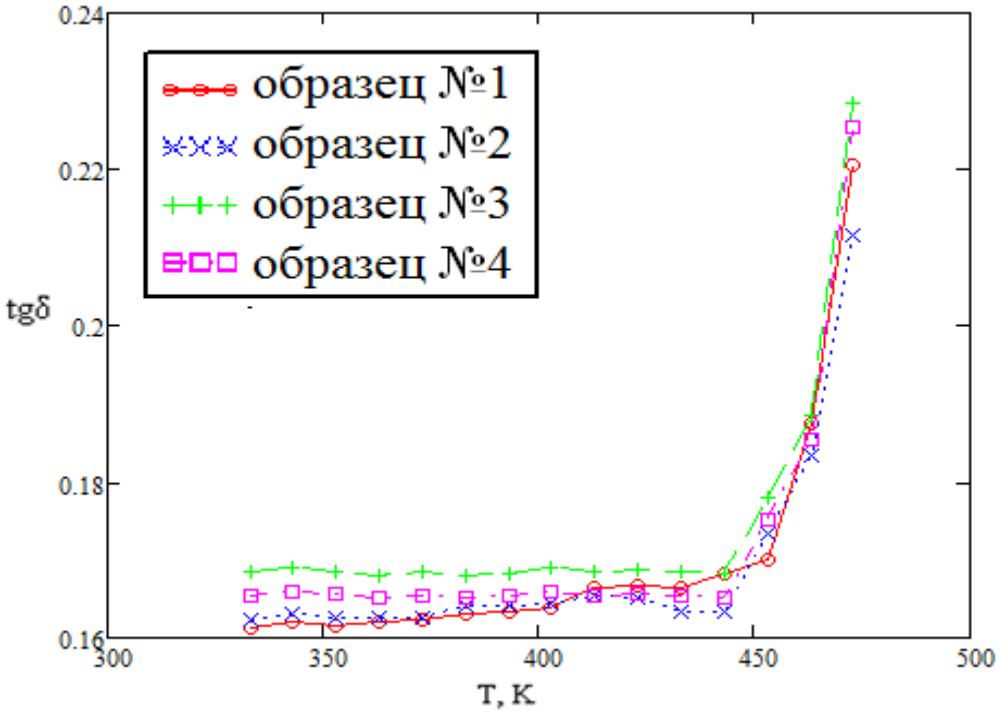


Рисунок 7 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь цеолитов (ν=10 кГц)

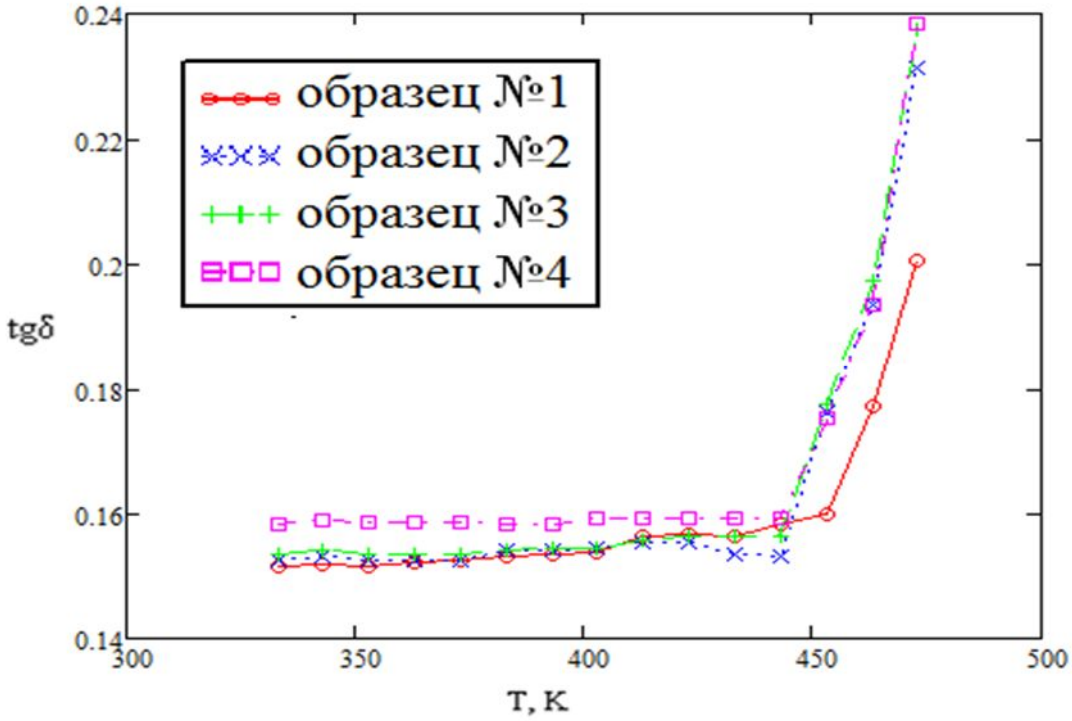


Рисунок 8 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь цеолитов (ν=100 кГц)

На рисунке 9 представлена температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов клиноптилолита и его ионозамещенных форм: 1 – исходный образец, 2 – образец модифицированныйLi^{+}, 3 – Na^{+}, 4 – Ca^{++}, 5 – Cu^{++}.Клиноптилолит является природным цеолитом, залежи которого составляют 2/3 мировых запасов цеолита. Эмпирическая формула клиноптилолита имеет вид:

$$(Na_{1,0}K_{1,9}Ca_{1,7}Mg_{0.1})[Al_{7.4}Si_{28.4}O_{72}]\cdot 24H_2O. \quad (16)$$

Установлено что вид кривой тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от состава цеолита не изменяется в указанном интервале температур и при указанных частотах.

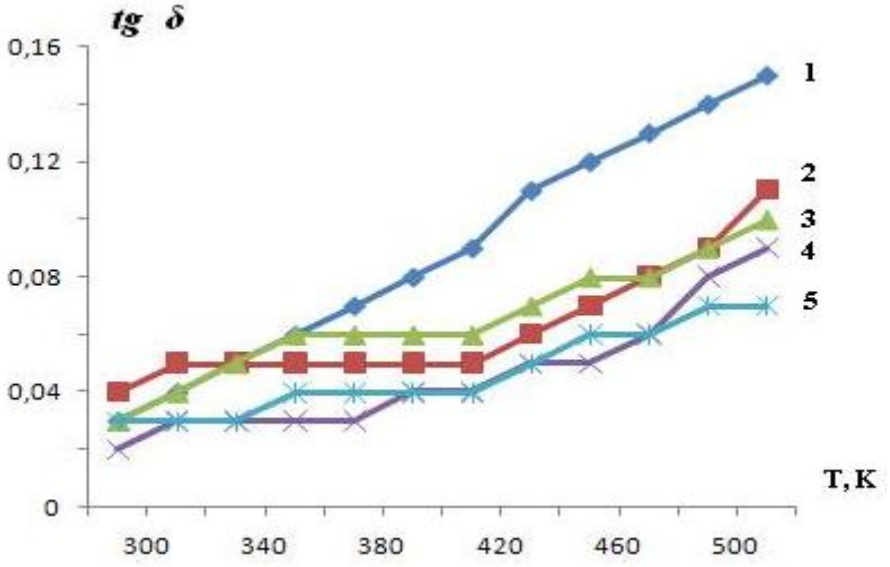


Рисунок 9 – Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь клиноптилолита (ν=10 кГц)[11]

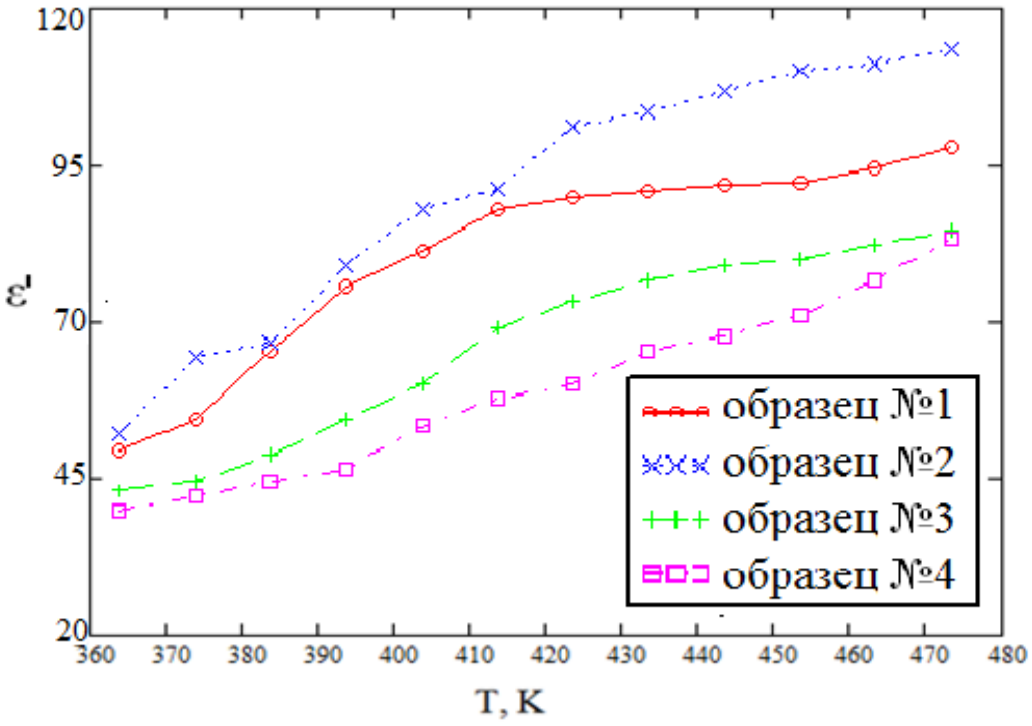


Рисунок 10 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемо-стицеолитов(ν=10 кГц)

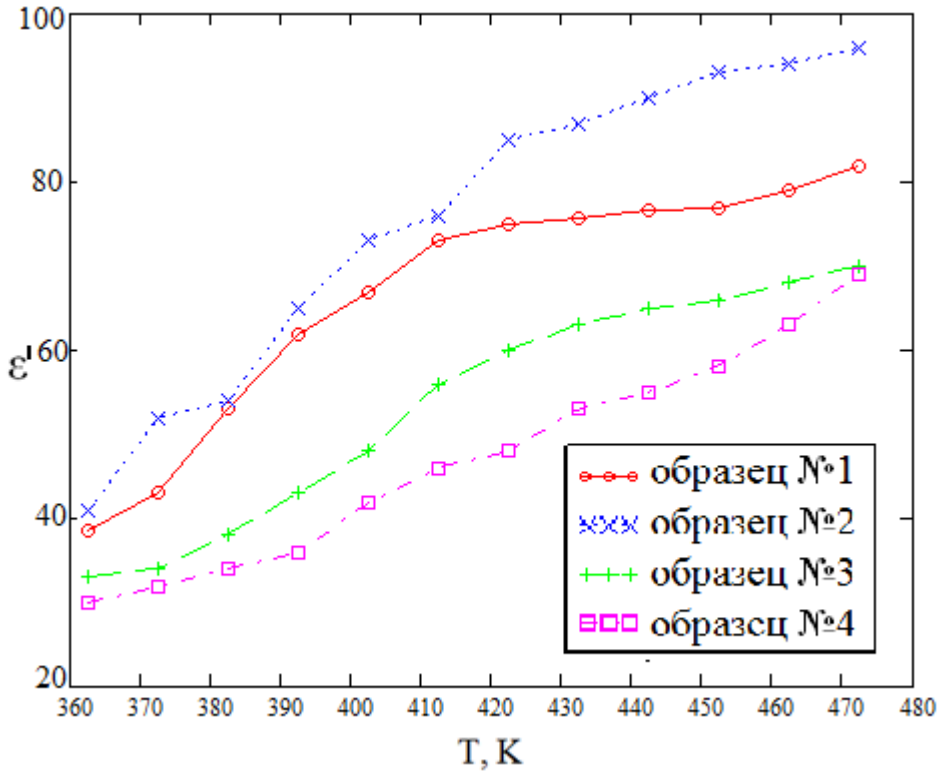


Рисунок 11 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемостицеолитов (ν=100 кГц)

На рисунке 12 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости образцов клиноптилолита и его ионозамещенных форм: 1 – исходный образец, 2 – образец модифицированный Li^{+}, 3 – Na^{+}, 4 – Ca^{++}, 5 – Cu^{++}.

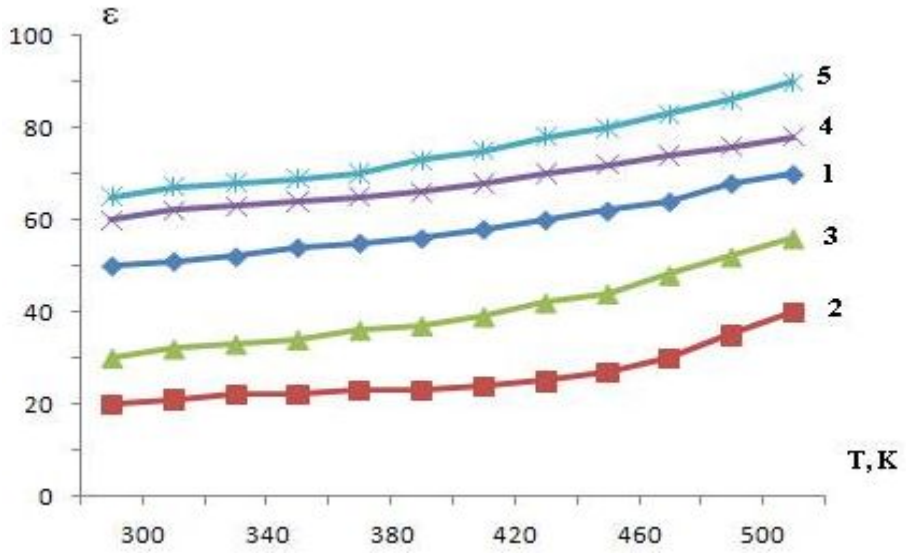


Рисунок 12 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемостиклиноптилолита (ν=10 кГц)[11]

Установлено что вид кривойдиэлектрической проницаемостив зависимости от состава цеолита не изменяется в указанном интервале температур и при указанных частотах

Выяснено, что значения диэлектрической проницаемости всех образцов уменьшаются с ростом частоты 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. Поляризация не успевает установиться за полупериод приложенного напряжения, следовательно, значения диэлектрической проницаемости невелики. Иными словами, поляризация будет отчётливо проявляться на более низких частотах.

Диэлектрическая проницаемость синтетических высококремнеземных цеолитов с ростом температуры растет быстрее, чем у клиноптилолита, в указанном температурном диапазоне и при частоте равной 10 кГц. Что может говорить о том, что процессы поляризации в Na-ВКЦ происходят интенсивнее чем в клиноптилолите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа литературных данных и экспериментального исследования природных и синтетических цеолитов получены данные по особенностям электрофизических свойств. Получены зависимости проводимости и энергии активации от температуры. Получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры и частоты электрического поля.

Результаты проведенной работы можно обобщить в следующих выводах:

1. Проводимость зависит от входящих катионов. С увеличением процентного содержания индияв составе экстремум дегидратации смещается в область более высоких температур. При модифицировании Na-ВКЦ галлием экстремум смещается в область более низких температур. Это говорит о том, что на проводимость влияет степень гидратации, входящих в состав катионов.

2. Установлено, что на величину энергии активации влияет тип носителей заряда. Для проводимости, обусловленной движением одного типа носителей заряда, характерна линейная зависимость энергии активации от температуры. Для проводимости, обусловленной движением двух типов носителей заряда, зависимость энергии активации от температуры претерпевает излом, а сама энергия активации уменьшается с ростом температуры в связи уменьшением величины потенциального барьера.

3. Выяснено, что значения диэлектрической проницаемости всех образцов уменьшаются с ростом частоты 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. Поляризация не успевает установиться за полупериод приложенного напряжения, следовательно, значения диэлектрической проницаемости невелики. Иными словами, поляризация будет отчётливо проявляться на более низких частотах.

4. Установлено что вид кривой тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от состава цеолита не изменяется в указанном интервале температур и при указанных частотах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Агапятова, О.А. Структурный аспект физико-химических свойств In-, Ga-ВК цеолитов :дис. канд.физико-мат. наук : 01.04.07/ О.А. Агапятова ; АмГУ. – Благовещенск, 2007. – 109 с.

2 Корпорация<<МинЭко>> [Электронный ресурс] :офиц. сайт. – 06.06.2006 – Режим доступа :http://www.zeolite.ru/use.html – 03.09.2015

3 Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек– М.: Мир, 1967. – 781 с.

4 Горелов, Б.М. Динамическая проводимость, стимулированная кристаллизационной водой / Б.М. Горелов, К.П. Конин, Д.В. Морозовская // Журнал техн. физики. – 2000. – №11. – С. 54-57.

5 СканавиГ.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г.И. Сканави – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1949. – 500 с.

6 Поплавко, Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко– М.: Высшая школа, 1980. – 404 с.

7 Методы определения электрического сопротивления при постоянном напряжении. ГОСТ 6433.2-71. /Издание официальное. 1981.

8 Методы определения тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. ГОСТ 6433.4-71. /Издание официальное. 1981.

9 Стукова Е.В. Диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов на основе $(KNO_3)_{1-x}$ – $(KNbO_3)_x$ / Е.В. Стукова, С.В. Барышников // Перспективные материалы, – 2011. – Специальный выпуск, №13. – С.801-805.

10 Астапова, Е.С. Диэлектрическая проницаемость синтетического цеолита, содержащего наночастицы вольфрама/ Е.С. Астапова, С.С. Павлов// Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 647-652.

11 Ланкин, С.В.Влияние модифицирования на диэлектрические свойства клиноптилолита// Перспективные материалы, 2006. - №5. – С. 59 - 62.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ИЗМЕРИТЕЛЬ ИПЕДАНСА LCRMETRHIOKI 3532-50

Рисунок А.1–LCRmetrHIOKI 3532-50

Технические характеристики прибора:

1. Номинальная частота от 40 Гц до 5 МГц;

2. Диапазоны измерений [Z], R, X: от 10 мОм до 200,00 Мом;

3. Угол сдвига фаз: от -180,00 до +180,00º;

4. C: от 0,3200 pF до 370mF;

5. L: от 16,000 nH до 750,00 kH;

6. D: от 0,00001 до 9,99999;

7. Q: от 0,01 до 999,99;

8. |Y|, G, B: от 5,0000 nS до 99,999 S;

9. Основная точность: Z|: ± 0,08 % измер. Величины;

10. Угол сдвига фаз: ± 0,05.

Дополнительные опции:

1. Тестовое приспособление (с соединительными кабелями, DC до 5 МГц);

2. Термистор датчик температуры (с прямым соединением, DC до 5 МГц);

3. RS-232C интерфейс.

Принципиальная схема установки представлена на рисунке А.2.

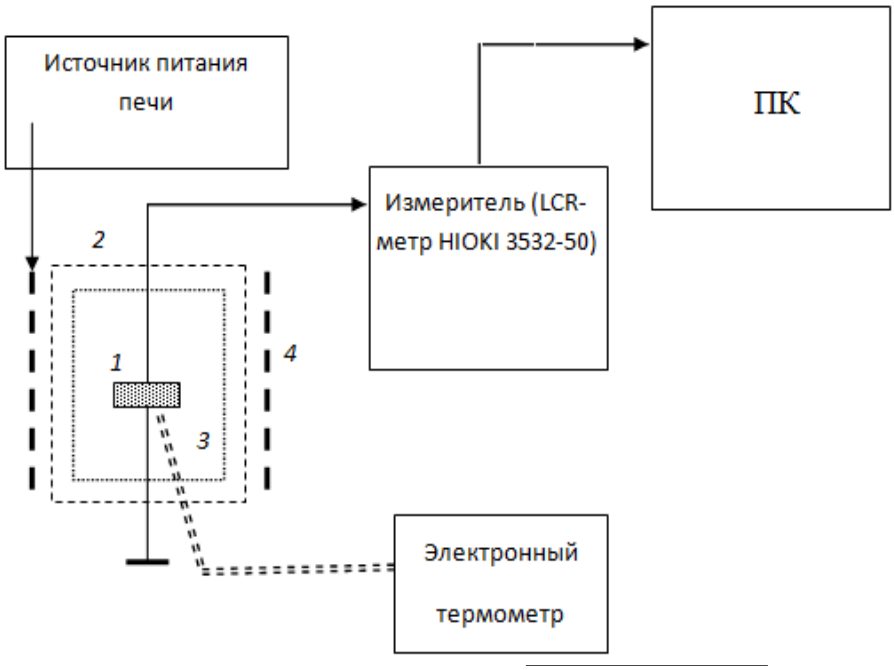


Рисунок А.2– Установка для температурных измерений диэлектрических свойств образцов: *1* – исследуемый образец; *2* – термостат; *3* – термопара для контроля температуры образца; *4* – нагревательная печь [4]