

ВЛИЯНИЕ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ 3,4-БЕНЗПИРЕНА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ КЛИНОПТИЛОЛИТА И ЕГО ИОНОЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ

© 2011 В.А. Евдокимова, Л.П. Карацуба, С.В. Ланкин

Благовещенский государственный педагогический университет

Поступила в редакцию 06.09.2011

Исследовано влияние адсорбированных молекул 3,4-бензпирена из н-гексановых растворов на электропроводность поликристаллических образцов клиноптилолита и его некоторых ионозамещенных форм (K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+}) в интервале температур 300 – 950 К. Обнаружено увеличение проводимости, температурная зависимость которых удовлетворительно описывается экспоненциальным законом. Ключевые слова: клиноптилолит, адсорбция, ионы проводимости

Среди всего многообразия силикатов микропористые каркасные алюмосиликаты (цеолиты) представляют собой наиболее интересные в технологическом отношении материалы. Их характерные физические свойства обусловлены пористой структурой алюмосиликатных каркасов. Наличие системы каналов, достаточно широких для диффузии внекаркасных катионов и молекул воды, и чрезвычайно большой поверхности микропор делает цеолиты уникальными ионообменниками, гетерогенными катализаторами и сорбентами.

Число работ, посвященных исследованию электрофизических свойств цеолитов, достаточно ограничено и в основном представлено рассмотрением искусственных пористых кристаллов. Наибольший интерес в качестве контейнера для получения композиционных материалов с металлическими включениями в диэлектрической матрице представляет собой природный клиноптилолит [1-5]. Структура его основана на жестком Si-Al-O каркасе с трехмерной системой полостей и каналов молекулярных размеров (0,59 – 0,8 нм). Свободное внутрикристаллическое пространство достигает 34% от объема кристалла, удельная поверхность 36 м²/г, решетка выдерживает сжатие до 50 МПа, температурная устойчивость 950 К. Состав элементарной ячейки клиноптилолита Вангинского месторождения Амурской области – $Na_{0,5}K_{1,5}Mg_{1,0}Ca_{2,0}Al_{8,0}Si_{37,0}O_{90,0} \cdot 21H_2O$. Отношение Si/Al изменяется в ин-

тервале от 4,7 до 5,2. Усредненный химический состав цеолитов (%): SiO₂ (79,5); TiO₂ (0,25); Al₂O₃ (14,1); Fe₂O₃ (0,54); FeO (0,25); MnO (0,04); CaO (1,2); MgO (1,5); K₂O (2,9); Na₂O (1,0); P₂O₅ (0,003); SO₃ (0,08); CO₂ (0,07); вода (9,17). По химсоставу клиноптилолит относится к высококремнистому типу, а по набору катионов – к кальций-нитрат-калиевым. Содержание радионуклидов и токсичных элементов не превышает допустимых концентраций.

Результаты ранних работ [2-5] указывают на существование сквозной проводимости в клиноптилолите, обусловленной движением катионов металлов по внутрикристаллическим каналам. В катионозамещенных формах обнаружено уменьшение энергии активации, увеличение концентрации и подвижности носителей заряда.

Проведенные исследования особенностей физической адсорбции молекулами 3,4-бензпирена поликристаллами клиноптилолита с применением квазилинейчатых спектров Шпольского показали [2, 3, 8], что модифицирование цеолитов одно- и двухвалентными катионами приводит к увеличению скорости адсорбции, изменению электрофизических свойств материалов. Все вышесказанное и сформулировало цель настоящей работы – исследование влияния адсорбированных молекул 3,4-бензпирена из н-гексановых растворов поликристаллическими образцами клиноптилолита и его ионообменных форм на их электропроводность.

В экспериментах использовались поликристаллические образцы с содержанием клиноптилолита 80-90%, полученные из цеолитизированных туфов Вангинского месторождения Амурской области. Очистка, параметры гранул, диагностика описаны в работе [7]. Ионозамещенные формы клиноптилолита получали обработкой исходных образцов 1М растворами хлори-

Евдокимова Виктория Александровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и методики обучения физике. E-mail: iris_84@mail.ru.

Карацуба Людмила Петровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики и методики обучения физике.

Ланкин Сергей Викторович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и методики обучения физике.

E-mail: lankin@bgsu.ru, solankin@yandex.ru

дов соответствующих металлов при статических условиях и комнатной температуре в течение суток. Содержание обменных катионов определялось методом рентгено-флуоресцентного анализа (S4 PIONEER), ошибка эксперимента 1% [4].

Для исследования физической адсорбции полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) образцами цеолитов были приготовлены растворы 3,4-бензпирена в н-гексане концентрацией 10^{-3} моль/л, в которые добавлялись по 1 г измельченного образца клиноптилолита и его ионозамещенных K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} форм, размер гранул $\leq 0,25$ мм. После тщательного перемешивания регистрировались квазилинейчатые спектры флуоресценции н-гексановых растворов 3,4-бензпирена на спектрографе ДФС-24 при температуре жидкого азота. Интенсивности головного мультиплета квазилинейчатого спектра флуоресценции 3,4-бензпирена сравнивались с интенсивностями спектров эталонных растворов, что позволяло определять концентрации растворов с высокой степенью точности [3, 8].

Электрические измерения проводились на спрессованных из порошка поликристаллических таблетках толщиной 3 мм и площадью поверхности 50,2 мм². Использовались образцы исходного клиноптилолита и K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} ионозамещенные формы, и эти же образцы с содержанием адсорбированных молекул 3,4-бензпирена 0,001 весовых %. Сравнение поэлементного анализа, полученного с помощью спектрографа СТЭ-1, исследуемых образцов показало, что в модифицированных образцах клиноптилолита количество катионов увеличилось: Li в тысячу раз, Ca и K – в 3 раза, Cu – в 670 раз. Воз-

можность электрических исследований приготовленных образцов обусловлена хорошим качеством сцепления гранул при сухом прессовании, соразмерностью зерен во фракциях. Для получения низкоомных электрических контактов с образцом на базисные поверхности цеолитовых таблеток наносились электропроводящие пасты: серебряная (графитовая). Измерения сопротивления проводились по трехэлектродной методике в специальной ячейке [4, 5] с помощью термометра Е6-13А с рабочим напряжением 10 В в интервале температур 300 – 950 К. Контроль температуры осуществлялся цифровым измерителем Center-311. Температурная стабилизация составляла порядка 1 градуса. Общая погрешность определяемой электропроводности не превышала 10%. Все экспериментальные исследования были проведены на обезвоженных образцах с высокой степенью дегидратации цеолитов.

Экспериментально полученные температурные зависимости сопротивления исходных образцов клиноптилолита, его ионозамещенных K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} форм и таких же образцов, содержащих примесь адсорбированных молекул 3,4-бензпирена (0,001 вес. %), представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из графиков с ростом температуры наблюдается уменьшение сопротивления по экспоненциальному закону. Повышение температуры приводит к изменению концентрации и подвижности молекул воды, обменных катионов и молекул примеси 3,4-бензпирена в результате структурной релаксации, диссоциации воды. Резкие уменьшения сопротивлений наблюдаются в низкотемпературном интервале (300 – 500 К), в то время как в области высоких температур (500 – 950 К) значения

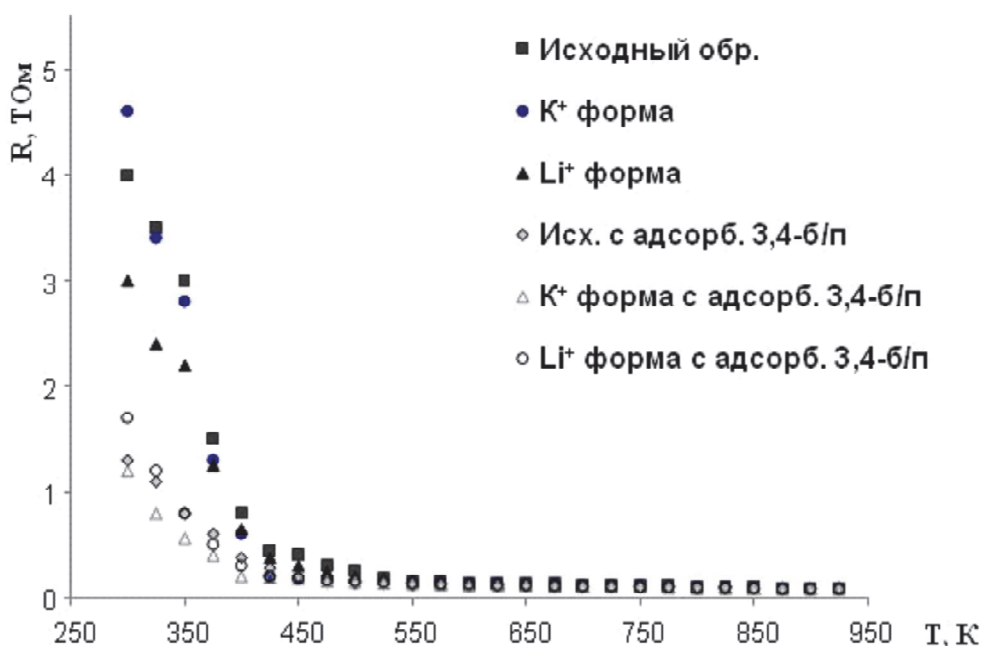


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления исходных, дегидратированных образцов клиноптилолита и его ионозамещенных K^+ , Li^+ -форм и этих же образцов содержащих адсорбированные молекулы 3,4-бензпирена

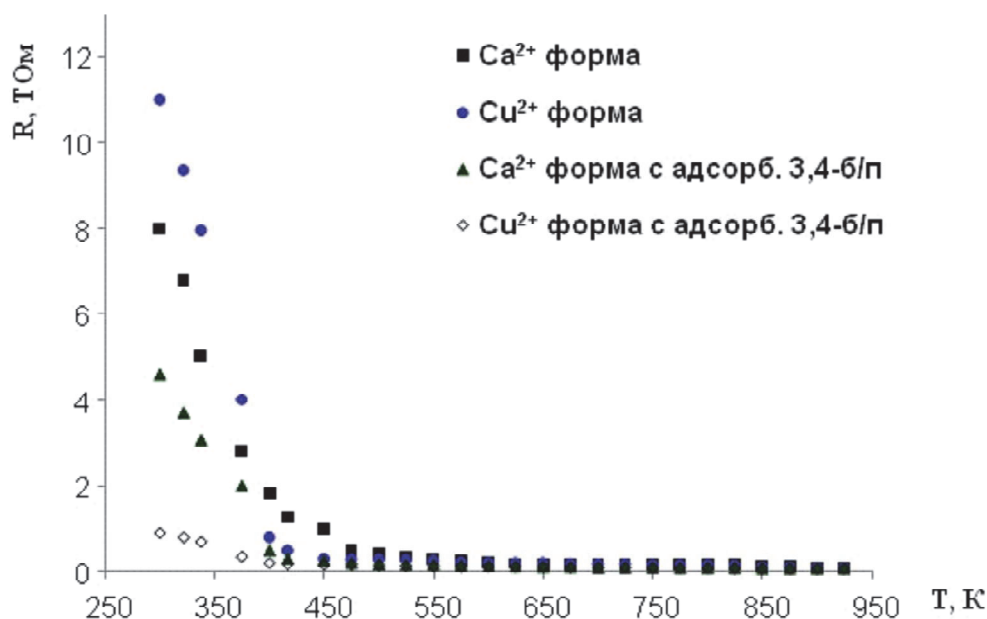


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления исходных дегидратированных образцов Ca^{2+} , Cu^{2+} форм клиноптилолита и этих же образцов, содержащих примесь молекул 3,4-бензпирена

сопротивлений медленно приближаются к величине 9,0 МОм. Наличие адсорбированных молекул 3,4-бензпирена в образцах незначительно изменяют сопротивления немодифицированного клиноптилолита, чего нельзя сказать про его ионозамещенные формы.

При комнатной температуре для образцов клиноптилолита содержащих одновалентные катионы сопротивление уменьшается более чем в два раза, а для образцов с двухвалентными катионами – почти на порядок.

Полученные экспериментальные результаты можно объяснить следующим образом. В массивном кристалле с ионной проводимостью, перемещение ионов возможно при наличии дефектов кристаллической решетки или вакантных мест под действием электрического поля. Переходы ионов, которые обуславливают проводимость при постоянном токе, происходят основным образом вдоль стенок каналов и полостей. Подвижности ионов в клиноптилолите зависят от энергии их связи с решеткой матрицы. В процессе электропроводности участвуют не все ионы, а только те, которые под влиянием теплового движения сорваны со своих локализованных центров и находятся более в свободном состоянии. Такие ионы должны преодолевать некоторый потенциальный барьер, удерживающий ион [6], поэтому число их невелико. Ионам приходится переходить от вакансии к вакансии, т. е. от одной потенциальной ямы к другой. Молекулы воды и примеси могут адсорбироваться на вакансиях (дефектах решетки). В первую очередь при адсорбции будут заполняться наиболее глубокие потенциальные ямы. Тогда вакансиями для движения ионов будут являться менее глубокие

ямы. С ростом температуры число вакансий становится меньше, что ведет при достаточно высоких температурах к уменьшению теплоты активации обменных катионов. По-видимому, с этого момента из цеолитового каркаса уходит до 90% всей воды. Для существования ионной проводимости необходимо наличие свободных ионов, возникновение которых может быть обусловлено диссоциацией и внешними воздействиями. Это возможно в том случае, когда энергия иона будет не менее разности энергий между связанным и свободным состоянием иона. Кроме этого, на некотором расстоянии должен находиться новый центр локализации иона. При наличии постоянной напряженности электрического поля ион будет перемещаться по этим локализованным центрам.

Приведенные на рис. 3 температурные зависимости проводимости дегидратированных образцов клиноптилолита и образцов, содержащих молекулы ПАУ, построенные в координатах Аррениуса не являются прямой, а имеют три излома при температурах: 1 область (300 – 400 К), 2 область (400 – 500 К), 3 область (500 – 950 К). Изломы свидетельствуют об изменении механизма проводимости и энергии активации.

Температурные зависимости $\ln \sigma (1/T)$ модифицированных образцов клиноптилолита K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} имеют аналогичные характерные изломы.

В дегидратированных образцах, проводимость, по-видимому, связана в низкотемпературном интервале с наличием примесей молекул 3,4-бензпирена. Высокотемпературные области проводимости обусловлена преимущественно слабосвязанными с каркасом обменными кати-

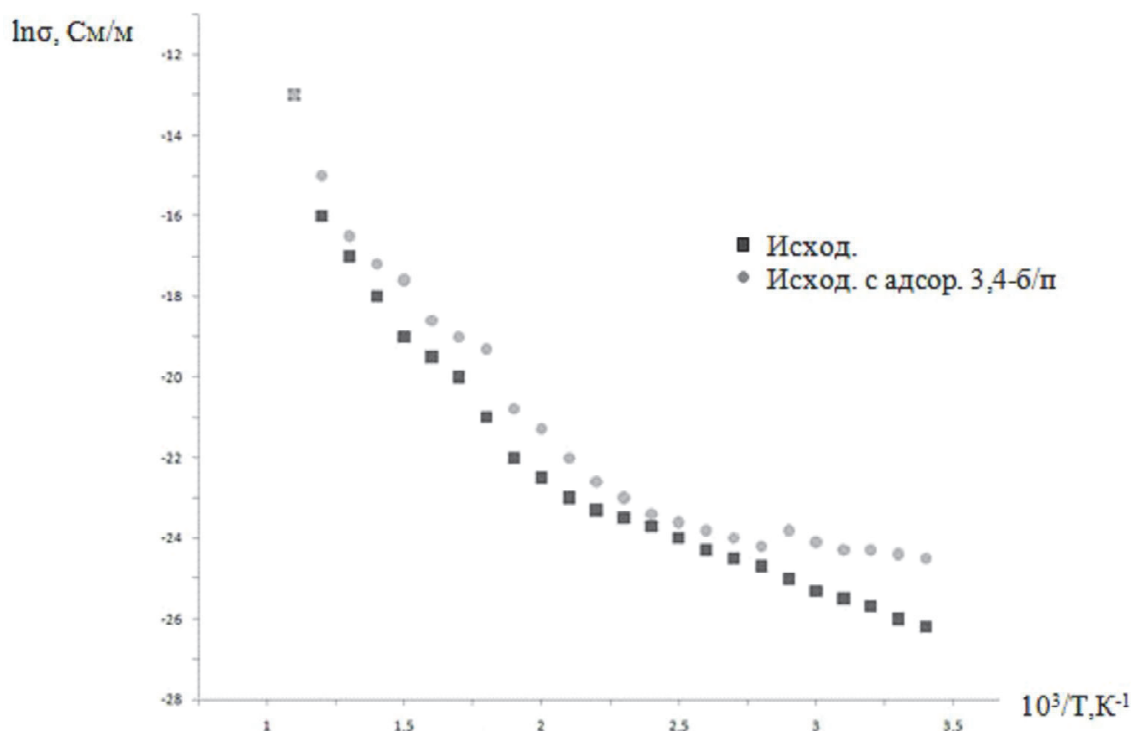


Рис. 3. Температурная зависимость $\ln \sigma (1/T)$ исходных образцов клиноптилолита и образцов содержащих молекулы 3,4-бензпирена

Таблица 1. Значения энергий активации процессов электропроводности (E , эВ) для образцов дегидратированного клиноптилолита

Образцы E , эВ	исходный	Li^+ форма	K^+ форма	Ca^{2+} форма	Cu^{2+} форма
E_1	0,38	0,35	0,50	0,35	0,14
E_1^*	0,16	0,28	0,27	0,36	0,16
E_2	1,54	2,20	1,62	1,78	1,38
E_2^*	0,90	1,03	1,11	0,61	1,27
E_3	3,61	1,31	3,81	1,00	2,32
E_3^*	3,51	2,75	3,51	2,12	3,49

E^* - образцы клиноптилолита, содержащие адсорбированные молекулы

онами, имеющими большую концентрацию и подвижность [4].

Рассчитанные значения энергий активации проводимости по экспериментальным значениям исследованных образцов приведены в табл. 1, где E – энергии активации электропроводности для исходных образцов клиноптилолита и его ионозамещенных форм, E^* - для тех же образцов, содержащих примесь молекул 3,4-бензпирена.

Анализ расчетов (табл. 1) показал, что энергии активации проводимости меняются следующим образом: 1) для исходного немодифицированного клиноптилолита (0,38 – 3,60 эВ); 2) для ионозамещенных форм: Li^+ форма (0,35 – 1,30 эВ), K^+ форма (0,5 – 3,5 эВ), Ca^{2+} форма (0,35 –

1,0 эВ), Cu^{2+} форма (0,14 – 2,30 эВ); 3) адсорбированные молекулы 3,4-бензпирена в среднем уменьшают энергии активации тех же образцов в 1,5 – 2 раза. В интервале температур 500 – 950 К энергии активации увеличиваются в 1,5 – 2 раза, за исключением исходного немодифицированного клиноптилолита и его K^+ формы.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы температурные зависимости электрического сопротивления образцов клиноптилолита и его K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} ионозамещенных форм содержащих и не содержащих адсорбированные молекулы 3,4-

бензпирена (0,001 вес. %). Показано, что в интервале температур 300 – 950 К проводимость удовлетворительно подчиняется экспоненциальной зависимости.

2. В области низких, умеренных и высоких температур исследованы механизмы электрической проводимости, рассчитаны энергии активации. Доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковый.

3. По результатам исследований температурных зависимостей электропроводности установлено, что адсорбция молекул 3,4-бензпирена увеличивает электропроводность, при этом энергия активации уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
2. *Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В.* Сравнение процессов адсорбции и десорбции молекул 3,4-бензпирена на поликристаллах клиноптилолита и морденита // *Известия Самарского научного центра РАН*, 2009. Т. 11. № 5. С. 7-10
3. *Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В.* Влияние модифицирования катионами на адсорбционные свойства клиноптилолита // *Известия РГПУ им. А.И. Герцена*. 2010. № 122. С. 15-21.
4. *Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В.* Ионный перенос в клиноптилолите. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. 113 с.
5. *Ланкин С.В., Юрков В.В.* Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // *Перспективные материалы*, 2006. №5. С. 59-62.
6. *Поплавко Ю.М.* Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980. 398 с.
7. *Юрков В.В., Ланкин С.В., Барышников С.В., Колесникова Л.Г., Розулина Л.И., Серов А. В.* Цеолиты Амурской области // *Вестник ДВО РАН*, 2004. № 1. С. 69–79.
8. *Karatsuba L.P., Evdokimova V.A., Lankin S.V.* Shpolsky effect application to study PAH molecule adsorption by mesoporous substances // *Persptct. Mater*, 2007. №5. Pp. 340 - 342.

EFFECT OF ADSORBED 3.4-BENZPIREN MOLECULES ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CLINOPTILOLITE AND HIS ION SUBSTITUTED FORM

© 2011 V.A. Evdokimova, L.P. Karatsuba, S.V. Lankin

Blagoveshchensk State Pedagogical University

Influence of adsorbed molecules 3.4-benzpiren of n-geksan solutions on electrical conductivity of polycrystalline samples clinoptilolite are investigated and some ion substituted forms (K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+}) in the temperature range 300-950 k. Discovered an increase in temperature dependence of conductivity, which satisfactorily explains the exponential law.

Key words: klinoptilolit, adsorption, ion conductivity.

Victoria Evdokimova, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the General Physics Department.

E-mail: iris_87@mail.ru.

Ludmila Karatsuba, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor at the General Physics Department.

Sergei Lankin, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Head at the General Physics Department.

E-mail: Lankin@bgpu.ru.