

УДК 552.16

Ս. Վ. Խաչատրյան

Диэлектрические свойства природных, Модифицированных и облученных цеолитов

Измерена диэлектрическая проницаемость образцов природного, модифицированного (Ва-форма) и облученного цеолита в зависимости от частоты переменного электрического поля. Выявлено, что диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь ($\tan\delta$) цеолита, модифицированного ионами Ba^{2+} , в зависимости от частоты электрического поля монотонно уменьшаются. При увеличении дозы облучения до 10^{15} эл/см² максимум значения диэлектрического параметра не меняется, а при дозе $3 \cdot 10^{16}$ эл/см² этот параметр сильно уменьшается. Предполагается, что такое поведение $\tan\delta$ связано с происходящими структурными изменениями в элементарной ячейке цеолита при введении ионов Ba^{2+} и облучении.

Введение. Цеолиты – кристаллические водные алюмосилиликаты, структура которых имеет однородные поры молекулярных размеров, вмещающие слабосвязанные с каркасом различные катионы и молекулы воды. Вода может быть удалена при нагреве или вакуумировании цеолита, что мало влияет на алюмосиликатный жесткий каркас – его структура практически не меняется [1]. Передвижение слабосвязанных катионов металлов и молекул воды в порах приводят к изменениям электрических свойств цеолита, которые полностью определяются ионами металлов [2].

Целью данной работы являлось исследование зависимости диэлектрических свойств цеолита от основного иона и дозы электронного облучения. Это исследование продиктовано необходимостью обнаружения корреляции между указанными свойствами и структурными изменениями при химической и радиационной модификациях.

Характеристика материала и экспериментальная часть. Для эксперимента использовались природные, модифицированные (бариевая форма) и электронно-облученные образцы клиноптилолита в виде таблеток, полученных сухим прессованием из фракции $<0,1$ мм под давлением 20 МПа. Образцы имели форму дисков с диаметром 10 мм и толщиной 2 мм.

Бариевая форма получалась путем модифицирования монофракции клиноптилолита. Исходный материал обрабатывался в статических условиях 1 M раствором $BaCl_2$ при комнатной температуре в течение суток. Радиационная модификация проводилась путем облучения электронами с энергией 8 МэВ в дозах $10^{10}-10^{17}$ эл/см².

Измерение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) природного (образец S-0), модифицированного Ba^{2+} (образец S-70) и облученного клиноптилолитов осуществлялось при изменении частоты переменного электрического поля в интервале от 220 Гц до 1 МГц. Эксперименты проводились при температуре 19⁰С и относительной влажности 45%.

Результаты и их обсуждение.

Химическая модификация образцов. На рис. 1, а представлены зависимости параметров диэлектрической проницаемости ε' и ε'' от частоты переменного электрического поля f . Отметим, что ε' и ε'' проявляют качественно похожую частотную зависимость для образцов S-0 и S-70. С увеличением частоты электрического поля наблюдается экспоненциальное уменьшение параметров диэлектрической проницаемости ε' и ε'' . Образец S-70 имеет гораздо меньшее значение диэлектрических параметров по сравнению с необработанным цеолитом. Следовательно, можно заключить, что введение ионов Ba^{2+} приводит к существенному уменьшению концентрации дипольных образований в цеолите, которые являются ответственными за диэлектрический отклик.

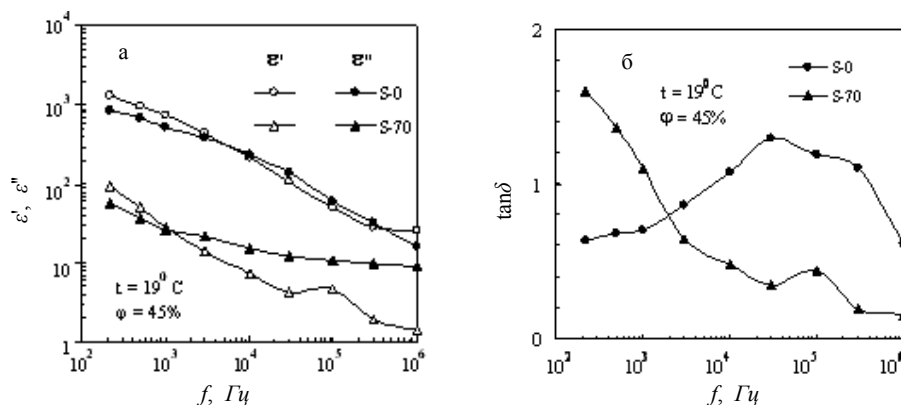


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) армянского природного клиноптилолита без примесей (образец S-0) и с примесью Ba^{2+} (образец S-70) от частоты переменного электрического поля.

На рис. 1, б представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$) цеолита от частоты переменного электрического поля для исследованных образцов. Отметим, что в цеолите диэлектрический отклик в основном имеет дипольный характер и $\tan \delta$ характеризует диполи независимо от их концентраций. Как видно из рисунка, для исходного образца частотная зависимость $\tan \delta$ имеет широкий максимум в области частот 20 кГц. Однако для образца S-70, содержащего ионы Ba^{2+} , кривая $\tan \delta(f)$ качественно

и количественно существенно отличается от кривой исходного образца. При низких частотах $\tan\delta$ имеет наибольшее значение, а по мере увеличения частоты уменьшается монотонно. Такое поведение зависимости $\tan\delta$, вероятно, связано со структурными изменениями в элементарной ячейке цеолита при введении ионов Ba^{2+} .

Облученные образцы. На рис. 2 и 3 приведены зависимости диэлектрических параметров армянского природного и облученного клиноптилолитов от дозы облучения и частоты приложенного электрического поля. Из рис. 2 видно, что при увеличении дозы облучения до 10^{15} эл/см^2 максимум значения диэлектрического параметра не зависит от частоты электричества, а при дозе $3 \cdot 10^{16} \text{ эл/см}^2$ этот параметр сильно уменьшается (рис. 3), т.е. происходят значительные структурные изменения элементарной ячейки клиноптилолита.

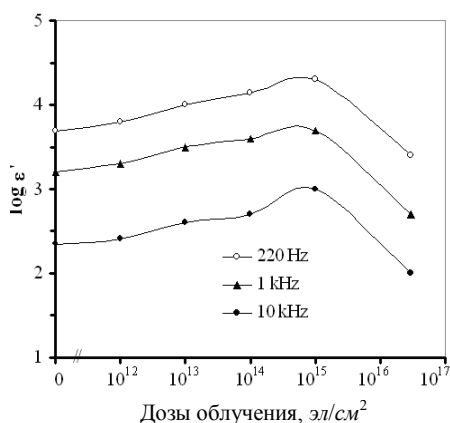


Рис. 2. Дозовая зависимость диэлектрической постоянной ϵ' , измеренной при некоторых частотах электрического поля.

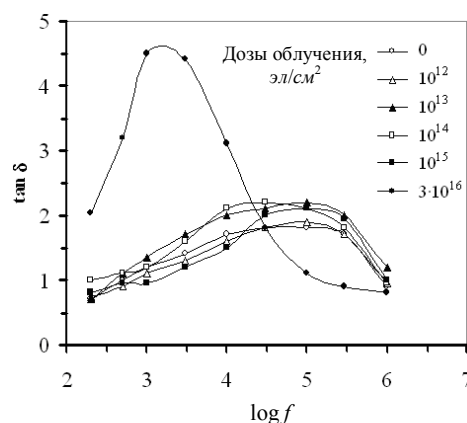


Рис. 3. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь $\tan\delta$ армянского природного клиноптилолита до и после облучения электронами с энергией 8 МэВ в различных дозах.

Это подтверждают и рентгенодифракционные измерения (рис. 4). Как видно из рисунка, эти измерения не обнаружили какие-либо структурные изменения до дозы облучения 10^{14} эл/см^2 , однако они наблюдаются в случае диэлектрических измерений (рис. 2, 3). Это свидетельствует о том, что при облучении до дозы 10^{14} эл/см^2 происходят не структурные изменения, а изменения зарядового состояния, т. е. рентгенодифракционные измерения не чувствуют изменения зарядового состояния и диэлектрические измерения более информативны.

Рентгенофазные исследования образцов клиноптилолита, облученных ускоренными электронами разной интенсивности, показывают, что начиная с дозы 10^{15} эл/см^2 наблюдается изменение структуры клиноптилолита в сторону уменьшения относительных интенсивностей основных пиков. При дозе 10^{17} эл/см^2 происходит почти полная аморфизация структуры.

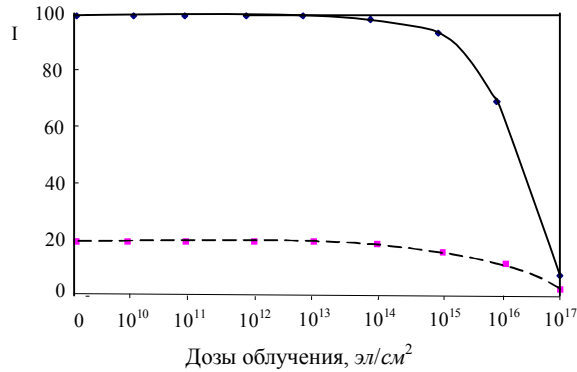


Рис. 4. Зависимость интенсивности I пиков, соответствующих плоскостям [330] (сплошная кривая, $d = 3,956$) и [020] (пунктирная кривая, $d = 9,04$), от дозы облучения.

Заклучение. В результате проведенных исследований обнаружено, что для модифицированных ионами Ba^{2+} образцов цеолита с увеличением частоты приложенного электрического поля тангенс угла диэлектрических потерь монотонно уменьшается. Предполагается, что такое поведение $\tan \delta$ связано с происходящими структурными изменениями в элементарной ячейке цеолита при введения ионов Ba^{2+} , которые приводят к созданию электрических диполей с характеристическими параметрами, отличающимися от параметров диполей исходного материала.

При увеличении дозы облучения до 10^{15} эл/см² значение максимума диэлектрического параметра не меняется, а при дозе $3 \cdot 10^{16}$ эл/см² этот параметр сильно уменьшается, что связано со структурными изменениями элементарной ячейки клиноптилолита.

Кафедра минералогии, петрологии и геохимии

Поступила 15.05.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gottardi G. and Galli E.** Natural Zeolites. Berlin: Springer Verlag, 1985, 409 p.
2. **Барышников С.В., Баранов А.Ф., Медовой А.И.** Труды III Международной конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Т. 2. Александров: ВНИИСИМС, 1997, с. 402–405.

Շ. Վ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ԲՆԱԿԱՆ, ՎԵՐԱՓՈՒՎԱԾ ԵՎ ՃԱՌԱԳԱՅԹԱՀԱՐՎԱԾ ՑԵՈԼԻՏՆԵՐԻ ԴԻԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ամփոփում

Չափվել է բնական, վերափոխված և ճառագայթահարված ցեոլիտի (կլինոպտիլոլիտի) դիէլեկտրական թափանցելիությունը ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) փոփոխական էլեկտրական դաշտի հաճախականությունից կախված:

Պարզվել է, որ բարիումով վերափոխված ցեոլիտի դիէլեկտրական կորստի անկյան տանգենսը ($\tan\delta$) և դիէլեկտրական թափանցելիությունը էլեկտրական դաշտի հաճախականությունից կախված մոնոտոն նվազում են:

Ճառագայթահարման չափաբաժնի մեծացմանը զուգընթաց մինչև 10^{15} էլ/սմ² դիէլեկտրական պարամետրի առավելագույն արժեքը չի փոխվում, իսկ $3 \cdot 10^{16}$ էլ/սմ² չափաբաժնով ճառագայթահարումը հանգեցնում է այս պարամետրի խիստ նվազեցման: Համարվում է, որ $\tan\delta$ -ի այսպիսի վարքագիծը պայմանավորված է բարիումի իոնների ներմուծման և ճառագայթահարման հետևանքով ցեոլիտի տարածական ցանցում տեղի ունեցող կառուցվածքային փոփոխություններով:

Sh. V. KHACHATRYAN

DIELECTRIC PROPERTIES OF THE NATURAL, MODIFIED AND IRRADIATED ZEOLITES

Summary

Dielectric permittivity ($\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$) of the natural, modified and irradiated zeolite is measured depending on frequency of a variable electrical field.

It has been carried out that dielectric permittivity and dielectric losses factor of Ba^{2+} modified zeolite depending on electric field frequency monotonously decreases.

With increase of a doze of an irradiation up to 10^{15} *el/sm*² the maximum of dielectric parameter is observed, and at a doze of $3 \cdot 10^{16}$ *el/sm*² this parameter strongly decreases. It is supposed, that such behaviour of $\tan\delta$ is connected with occurring structural changes in the elementary cell of zeolite at introduction of ions Ba^{2+} and irradiation.