

PACS:77.84.Lf

## ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА РЕЛАКСАЦИЮ ТОКА В ЦЕОЛИТОВОМ

В.И. Орбух, Н.Н. Лебедева, Ч.Г. Ахундов, Н. Г. Дарвишов

*Бакинский Государственный Университет, Институт Физических Проблем  
[n\\_darvishov@mail.ru](mailto:n_darvishov@mail.ru)*

**Резюме:** В настоящей работе измерялась зависимость тока от времени на цеолитовом порошке и на смеси цеолитового порошка с металлическими частицами. Установлено, что в порошке с металлическими частицами стационарный ток значительно больше, а время его установления значительно меньше, чем на цеолитовом порошке. Это объясняется тем, что металлические частицы устанавливают электрический контакт между изолированными областями цеолита

**Ключевые слова:** Цеолит композит, проводимость

### 1. Введение

Цеолиты- нанопористые материалы, обладающие развитой регулярной системой каналов и полостей с размерами порядка 1 нм, которые отличаются большим разнообразием форм и строения у цеолитов различных типов.

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]. Слабосвязанные катионы и молекулы воды в порах цеолитов характеризуются значительной подвижностью, что обеспечивает возможность ионного обмена и обратимости 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 и т.д. [3-11].

В настоящее время известны более 45 видов природных цеолитов, из которых наиболее распространенными являются клиноптилолит, гейландит, филлипсит, ломонит, морденит, эрионит, шабазит, феррьерит, анальцим. 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  $C2/m$  симметрию со сплюснутыми каналами, ограниченными десятичленными (7.5x3.1А) и восьмичленными тетраэдрическими кольцами (4.6x3.6 А), параллельными оси С. Добавочные восьмичленные кольцевые каналы (4.7x2.8 А) 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].

В последнее время натриево-калиевый цеолит (клиноптиллит) достаточно активно применяется в системах водоочистки. Клиноптилолит может сорбировать молекулы  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{B}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ . Клиноптилолитом производится наибольшее поглощение ионов тяжелых металлов. Анализ данных по структуре и свойствам позволяет рассматривать этот цеолит не только как перспективный сорбент, но и как объект, на котором можно исследовать порэмиссию электронов, размножение электронов и газовый разряд в порах [3], диэлектрические и электрические свойства [4]. Если сорбционные свойства цеолита определяются размерами и конфигурацией пор, то его электрические свойства определяются составом вещества в поровом пространстве [5]. На основе рентгенографического и спектрального химического анализа нами установлена принадлежность исследуемого нами природного цеолита к высококремнеземным цеолитам типа клиноптилолит [6]. Содержимое каналов представляет собой внекаркасную подсистему-это положительно заряженные ионы-катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ , компенсирующие отрицательный заряд каркаса, а также большое количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$ -координационной воды. Вода играет важную роль для обеспечения стабильности каркаса клиноптилолита так как между атомами кислорода из каркаса, находящегося в координации положительно заряженных ионов, и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , находящихся в координации катионов, образуется водородная связь, что, как полагают [7], приводит к увеличению подвижности ионов в поровом пространстве.

Способность катионов диффундировать сквозь большую открытую цеолитовую структуру дает возможность получения высокой ионной проводимости в цеолитах и использования их в качестве твердых электролитов. За последние годы сделано немало попыток исследования факторов, которые управляют ионным транспортом во внешнем электрическом поле [8]. Эти исследования сфокусированы главным образом на влиянии температуры, степени гидратации, природы металлических катионов на проводимость, измеряемую на переменном напряжении. Крайне мало исследований электропроводности цеолитов в режиме постоянного напряжения. Одной из таких является наша работа [3], на цеолитовой пластине, вырезанной из моноблока природного клиноптилолита; [9] - на микромонокристаллах синтезированных цеолитов и [10] на таблетках прессованного порошка натурального цеолита. В этих работах при исследовании тока на постоянном напряжении наблюдается либо стационарный ток, что не свойственно ионной проводимости, либо непрерывно спадающий ток. Поэтому дискуссионным является вопрос о существовании сквозной ионной проводимости цеолитов на постоянном токе. В настоящей работе мы предлагаем модели, объясняющие такое поведение ионной проводимости в цеолите.

## **2. Эксперимент**

Исследовались образцы цеолитов двух типов: порошок природного цеолита и 10% смесь природного порошка с металлическим  $\text{Cu}$ - порошком. Размер металлических частиц был порядка 200 мкм. Порошок помещался в кассете зажатым между двумя электродами. Кассета помещалась в камеру, снабженную электрическими вводами и выводом для откачки газа из камеры. Давление в камере регистрировалось манометром. Постоянное стабилизированное напряжение было в интервале 40-1000 В. Ток регистрировался в интервале  $10^{-8}$ -  $10^{-3}$  А. Долговременные релаксации тока регистрировались в течение 6 часов, давление изменялось от атмосферного до  $10^{-2}$  torr.

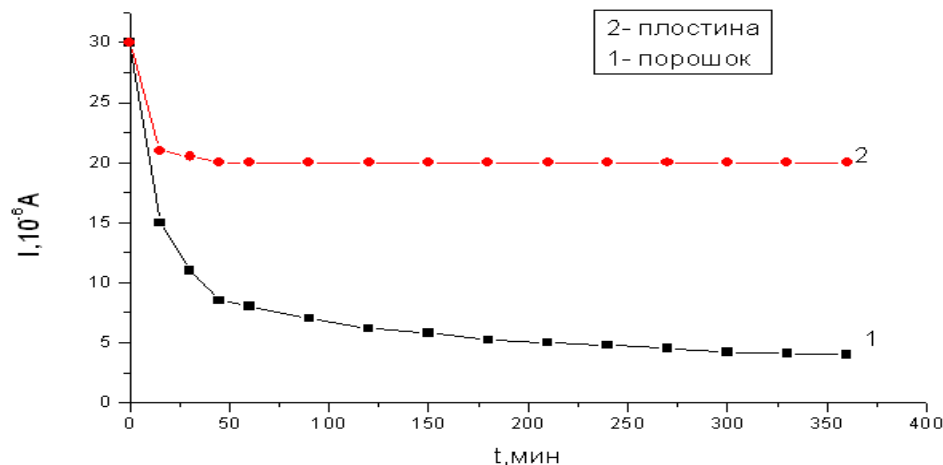


Рис.1. Временная зависимость тока в порошке натурального цеолита (1) и в смеси порошка натурального цеолита и медного порошка (2)

### 3. Результаты и обсуждение

На рис.1(кривые 1 и 2) представлены временные зависимости тока для порошка натурального цеолита (1) и для 10% смеси порошков натурального цеолита и меди (2). Обе представленные зависимости были измерены при одинаковом напряжении на кассете 100 В и при остаточном давлении 70 тор. Носителями тока в цеолите являются ионы: катионы, компенсирующие отрицательный заряд пор или водород и гидроксил, возникающие в результате диссоциации молекул воды, проникающей в поры из воздуха. При исследовании тока на постоянном напряжении наблюдаются либо спадающий ток либо стационарный. Нестационарный ток объясняется поляризацией цеолита, связанной с движением катионов. Природа стационарного тока обычно не обсуждается. С одной стороны его объясняют слабой нестационарностью катионного тока. С другой стороны его называют сквозным, неявно предполагая, что это ток электронный.

### Литература

1. *Gottardi G. and Galli E.* Natural Zeolites. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 409 p.
2. *Baerlocher Ch., Meier W.M., Oslon D.H.* Atlas of Zeolite framework Types, Revised. Amsterdam: Elsevier, 2001.
3. Н.Н. Лебедева, В.И. Орбух, Ч.А. Султанов «Газоразрядная система с цеолитовым электродом» ЖТФ, 2010, том 80, выпуск 4, с.134
4. С.Ш. Сулейман, А.А. Саакян, С. Никогосян, С.А. Юнусова, «Диэлектрические свойства натуральных цеолитов», Вестник Рос.Ун.Дружбы народов, 2007, 1-2 и 3-4 с.147-154 и 155-161
5. В.Н. Богомолов, «Жидкости в ультратонких каналах (нитяные и кластерные кристаллы)», УФН, 1978, том 124, №1, с.171-182
6. T.Z. Guliyeva, N.N. Lebedeva, V.I. Orbukh, Ch.A. Sultanov, «Natural zeolite-rhinoptilolit Identification» Fizika, XV, №3, 2009, с.43-45
7. Г. Соловьев «Экспериментальные исследования физических свойств регулярных матричных композитов и слоистых систем с наноструктурированными неорганическими и органическими веществами», Автореферат диссертации, Санкт-Петербург, 2005, С.37.

8. Kalogeras J.M., Vasslicou-Dova A. Cryst.Res.Technol., 1996, v.31, p.693
9. В.Л.Вейсман, В.Н.Марков, Л.В.Николаевна, С.В.Панькова, В.Г.Соловьев «Проводимость монокристаллов цеолитов», ФТТ, том 35, № 5 1993, с. 1390-1393
10. Jonscher A.K., Haidar A.R, J.Chem.Soc.Faraday Trans.1986.Pt 1, v.82, №12, P.3553-3560

### **THE EFFECT OF METAL PARTICLES ON CURRENT RELAXATION IN ZEOLITE POWDER**

**V.I. Orbukh, N.N. Lebedeva, Ch.G. Akhundov, N. Kh. Darvishov**

**Abstract:** In the present work, the dependence of the current on time was measured on a zeolite powder and on a mixture of zeolite powder with metal particles. It is established that in the powder with metal particles the stationary current is much longer, and the time of its establishment is much less than that on the zeolite powder. This is explained by the fact that the metal particles establish electrical contact with honey in isolated areas of zeolite.

**Key words:** Zeolite, composite, conductivity.

### **SEOLIT TOZUND AMETAL HISSƏCIKLƏRİNİN ELEKTRİK CƏRƏYANIN RELAKSASIYASINA TƏSİRİ**

**V.İ. Orbux, N.N. Lebedeva, Ç.Q. Axundov, N. H. Dərvişov**

**Xülasə:** İşdə seolit tozunda və onun metal hissəcikləri ilə qarşığında elektrik cərəyanının samandan asıllığı tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, təmiz seolitə nisbətən, metal qarışığı olduğu zaman stasionar cərəyan kifayət qədər böyükdür və daha kiçik zaman ərzində sabitləşir. Bu hadisə metal hissəciklərinin seolit daxilində, bir-birindən izolə olunmuş sahələr arasında kontakt yaratmaqla keçiriciliyin artırılması ilə izah olunur.

**Açar sözlər:** Seolit, kompozit, keçiricilik.