

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков

ИМПЕДАНС И АДМИТТАНС СМЕШАННЫХ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА, АППЛИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ Li^+

Методом импедансной спектроскопии исследованы сорбенты на основе смешанных диоксидов титана и марганца, апплицированных ионами Li^+ . Моделированием диаграмм Найквиста и частотной зависимости электрической проводимости оценено сопротивление объема материала и межзеренных границ. Проанализировано влияние условий синтеза материалов на их проводящие свойства.

Аппликационный метод является одним из способов получения оксигидратных и фосфатных сорбентов, селективных к тем или иным ионам [1—3]. Этот метод предполагает введение ионоформователей (аплициентов) в матрицу сорбента непосредственно в процессе синтеза, а именно — при формировании гидрогеля, с последующим удалением апплицирующей добавки. Тем не менее процессы полимеризации, идущие в гелях при формировании их надмолекулярной структуры в условиях, далеких от состояния равновесия, обуславливают невоспроизводимость сорбционно-обменных характеристик неорганических сорбентов [3].

Высокой воспроизводимостью свойств характеризуются сорбенты, полученные введением апплицирующей добавки непосредственно в ксерогель сорбента с последующей термообработкой [4]. В результате формируются поры, размер которых соизмерим с размерами иона, что обуславливает высокую селективность материалов по отношению к ионам-аплициентам. Следует отметить, что механизм температурного воздействия на оксигидратные и фосфатные сорбенты остается невыясненным, хотя известно, что термообработка приводит к конденсации функциональных групп, и, следовательно, к снижению сорбционной емкости сорбентов [1]. С другой стороны, термообработка сопровождается изменением размеров и формы частиц, формирующих структуру неорганических материалов [5, 6]. Управление этими процессами, несомненно, дает возможность получения сорбентов с заданными сорбционно-селективными и ионпроводящими свойствами.

В ходе эволюции частиц изменяется сопротивление межзеренных границ (МЗ), а конденсация функциональных групп приводит к измене-

нию сопротивления объема материала (ОМ). Использование импедансной спектроскопии позволяет разделить вклады ОМ и МЗ [7], и, таким образом, дает информацию о процессах, происходящих при термообработке сорбентов.

В качестве объекта исследования был выбран неорганический материал на основе смешанных диоксидов титана и марганца (ОТМ), апплицированный ионами Li^+ . Методика синтеза и свойства исходного ОТМ (соотношение Ti и Mn в фазе сорбента составляло 1:1) приведены в работе [8]. Гранулированный сорбент (диаметр зерен составлял 1—2 мм) переводили в Li-замещенную форму обработкой 0.1 М раствором LiOH в течение 48 ч при объемном соотношении сорбента и раствора 1:100. Затем сорбент отделяли от раствора, промывали деионизированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Образцы сорбента в Li-форме термообработывали при различных температурах в интервале 573—873 К в течение 4 ч и охлаждали в эксикаторе над CaCl_2 . Для определения содержания ионов Li^+ образцы обрабатывали 0.1 М раствором HCl и анализировали элюат атомно-абсорбционным методом при помощи спектрометра PYE UNICAM SP 9. Полученные значения сорбционной емкости образцов по ионам Li^+ приведены в таблице.

Гранулы Li-замещенных образцов измельчали в агатовой ступке (размер зерен измельченной фракции не превышал 0.05 мм), спрессовывали в таблетки (диаметр — 15 мм, толщина ≈ 0.7 мм) при давлении 70 МПа. Для измерений импеданса использовали двухэлектродную ячейку конденсаторного типа с платиновыми электродами. Измерения осуществляли в интервале частот 10^{-2} — 10^6 Гц

Сорбционная емкость образцов ОТМ, значения элементов эквивалентной схемы и абсолютной погрешности (δ , %) их расчета

Температура преобразования, К	Сорбционная емкость, моль·м ⁻³	R_1 , Ом	CPE_{1-T}	CPE_{1-P}	R_2 , Ом	$C_1 \cdot 10^{11}$, Ф
573	2594	$1.42 \cdot 10^5$ (33.72)	$3.32 \cdot 10^{-6}$ (17.21)	0.31 (4.51)	$1.62 \cdot 10^4$ (2.81)	7.61 (8.91)
673	1772	$1.43 \cdot 10^5$ (15.42)	$7.74 \cdot 10^{-7}$ (19.03)	0.43 (3.62)	$4.41 \cdot 10^4$ (2.72)	7.73 (3.03)
723	1344	$1.51 \cdot 10^5$ (9.41)	$5.47 \cdot 10^{-9}$ (66.21)	0.66 (6.15)	$6.60 \cdot 10^4$ (24.45)	7.24 (19.52)
773	1040	$7.72 \cdot 10^4$ (10.65)	$1.61 \cdot 10^{-8}$ (62.44)	0.65 (5.81)	$1.42 \cdot 10^5$ (6.30)	7.15 (5.84)
823	839	$7.96 \cdot 10^4$ (11.03)	$1.22 \cdot 10^{-8}$ (60.00)	0.70 (5.21)	$1.60 \cdot 10^5$ (5.90)	7.60 (5.23)
873	417	$1.03 \cdot 10^5$ (16.94)	$2.07 \cdot 10^{-9}$ (77.01)	0.75 (5.82)	$7.84 \cdot 10^4$ (22.82)	7.90 (21.20)

* В скобках приведены значения δ , %.

при помощи импедансной системы Autolab. Постоянную температуру при измерениях поддерживали при помощи водного термостата.

При расчете результатов импедансных измерений руководствовались следующими соображениями [7, 9].

Идеальный конденсатор без потерь (например, вакуумный) является чисто реактивным сопротивлением и характеризуется в цепях переменного тока сдвигом по фазе на 90° между током и напряжением. В реальных образцах, помещенных в электрическое поле, происходят активные потери энергии, и угол сдвига фаз между током и напряжением оказывается меньшим 90° . Для характеристики потерь используется понятие "угол потерь", ϕ :

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{Y'}{\omega C}, \quad (1)$$

здесь Y' — действительная часть адмиттанса, ω — угловая частота ($\omega = 2\pi f$), C — емкость конденсатора.

Процессы, происходящие в образцах в электрическом поле, описываются, согласно уравнению Дебая, с помощью комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (2)$$

здесь ϵ' и ϵ^* — диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь соответственно, $i = \sqrt{-1}$. Учитывая, что $\operatorname{tg} \phi = \epsilon''/\epsilon'$, $Y' = \sigma' S/l$ (где σ' — действительная часть электрической проводимости, S — площадь обкладок конденсатора, l — расстояние между обкладками), $Y'' = \omega C$ (Y'' — экспериментально определяемые значения), а $C = (\epsilon_0 \epsilon' S)/l$ (где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума), получаем:

$$\epsilon' = \frac{Y'' l}{\epsilon_0 S \omega} = \frac{\sigma'}{\epsilon_0 \omega}; \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{Y' l}{\epsilon_0 S \omega} = \frac{\sigma''}{\epsilon_0 \omega}, \quad (4)$$

где σ'' — мнимая составляющая проводимости.

Для интерпретации спектров адмиттанса использовали также величину комплексного электрического модуля (M^*), действительную (M') и мнимую (M'') составляющие которого рассчитывали по формулам:

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}; \quad (5)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}. \quad (6)$$

Диаграммы Найквиста — зависимости мнимой составляющей импеданса (Z'') от действительной (Z'), полученные для исследуемых образцов при температуре 298 К, представлены на рис. 1. Видно, что кривая состоит из двух участков — фрагмента окружности (в высокочастотной области) и луча (при низких частотах). Характер диаграммы позволяет заключить, что соответствующая эквивалентная схема включает как резистивные, так и емкостные составляющие, о чем свидетельствует наличие окружности в области высоких частот, а также элемент CPE (смещение центра окружности ниже оси ординат и наличие луча в низкочастотной области). Тем не менее для получения более подробной информации необходим детальный анализ спектра.

На рис. 2, а в качестве примера приведены зависимости Z' и Z'' от частоты (f) в двойных логарифмических координатах для образцов, полу-

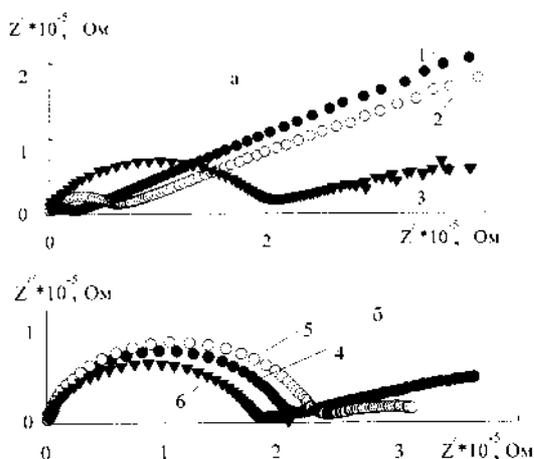


Рис. 1. Диаграммы Найквиста для образцов сорбентов на основе ОТМ, полученных при 573 (1), 673 (2), 723 (3), 773 (4), 823 (5), 873 (6). Измерения выполнены при 298 К.

ченных при 573 и 873 К. Видно, что в случае образца, термообработанного при 573 К, $\log Z'$ резко, а затем медленно уменьшается с некоторой тенденцией к стабилизации при возрастании частоты от 10^{-2} до 10^2 Гц и от 10^2 до 10^4 Гц соответственно и затем резко уменьшается при $f > 10^4$ Гц. Кривая $Z''-f$ демонстрирует спад в области 10^{-2} до 10^4 Гц и максимум, расположенный в интервале 10^4-10^6 Гц.

Для образца, термообработанного при 873 К, величина Z' практически не изменяется с частотой ($10^{-2}-10^4$ Гц) и в дальнейшем резко уменьшается с возрастанием f . В то же время на кривой $Z''-f$ наблюдаются два четко выраженных максимума в интервалах $10^{-2}-10^2$ и 10^2-10^4 Гц.

Рис. 2, б иллюстрирует частотные зависимости действительной и мнимой составляющих проводимости. Зависимости $\sigma'-f$ характеризуются двумя перегибами при $\approx 10^2$ и 10^5 Гц (для образца, прокаленного при 573 К) и одним выраженным перегибом при $\approx 10^4$ Гц для образца, полученного при 873 К). В то же время в низкочастотной области на кривых $\sigma''-f$ наблюдается максимум, смещающийся в сторону низких значений f по мере увеличения температуры предварительного прокаливания. В высокочастотной области прослеживается тенденция к стабилизации σ'' .

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь приведены на рис. 2, в. Из рисунка видно, что при низких частотах величины диэлектрической проницаемости достигают достаточно высоких значений (порядка 10^5-10^6), что обусловлено миграцией ио-

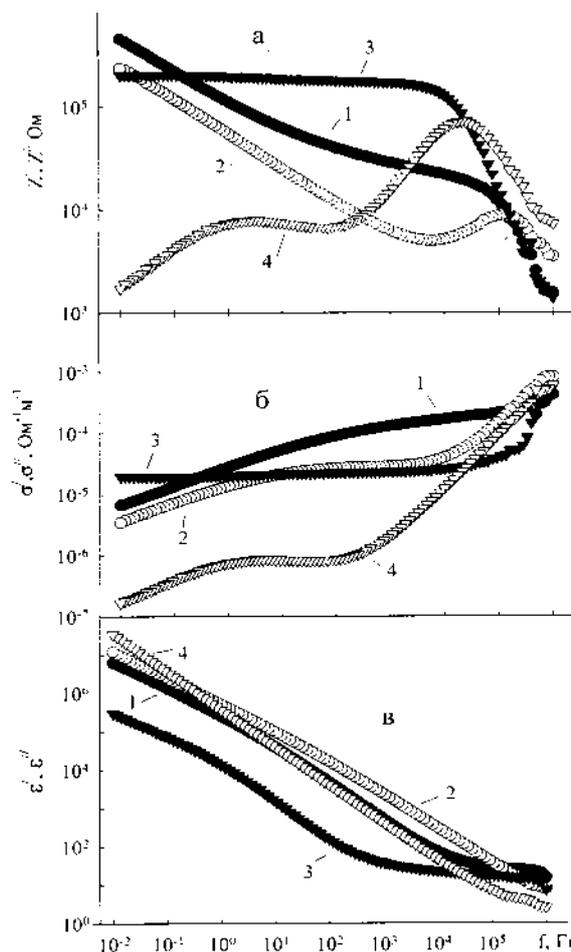


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (1, 3) и мнимой (2, 4) составляющих импеданса (а), комплексной электрической проводимости (б) и комплексной диэлектрической проницаемости (в) для образцов, полученных при 573 (1, 2) и 873 К (3, 4).

нов на большие расстояния.

На кривых $\epsilon'-f$ наблюдаются 3 участка: прямопропорциональные зависимости от ($10^{-2}-10^4$ и $10^{-2}-10^3$ Гц для образцов, прокаленных при 573 и 873 К соответственно), причем при 1 Гц на кривых наблюдается перегиб, плато — при более высоких частотах и резкое уменьшение ϵ' с частотой при $f \rightarrow 10^6$ Гц. В случае образца, термообработанного при 573 К, зависимость $\log \epsilon''-\log f$ включает 2 прямолинейных участка с перегибом в области 10^1-10^2 Гц и небольшой участок стабилизации при $f \rightarrow 10^6$ Гц. Для образца, термообработанного при 873 К, зависимость $\log \epsilon''-\log f$ является прямолинейной в интервале $10^{-2}-10^5$ Гц, а при более высоких частотах скорость уменьшения $\log \epsilon''$ снижается с увеличением частоты.

Плато на частотных зависимостях диэлектри-

ческой проницаемости соответствует, очевидно, ее низкочастотному пределу. На рис. 2, в прослеживаются также небольшие области, соответствующие участкам кривых между высоко- и низкочастотными пределами. Очевидно, эти участки, а также высокочастотные ветви кривых расположены в диапазоне частот, превышающих 10^6 Гц, о чем свидетельствует отсутствие высокочастотных максимумов на частотных зависимостях диэлектрических потерь при тенденции к стабилизации величин ϵ'' при $f \rightarrow 10^6$ Гц.

Частотные зависимости коэффициента диэлектрических потерь демонстрируют экстремальный характер (рис. 3, а). Слабо выраженные максимумы проявляются в диапазоне 10^5 — 10^6 Гц, а наиболее интенсивные — при более низких частотах, причем положение максимумов сдвигается в низкочастотную область по мере увеличения температуры предварительной термообработки.

Зависимости действительной и мнимой составляющих электрического модуля от частоты приведены на рис. 3, б. Видно, что на частотных зависимостях M' наблюдаются две волны: низко- и высокочастотная, причем положение последней сдвигается в низкочастотную область по мере увеличения температуры предварительной термооб-

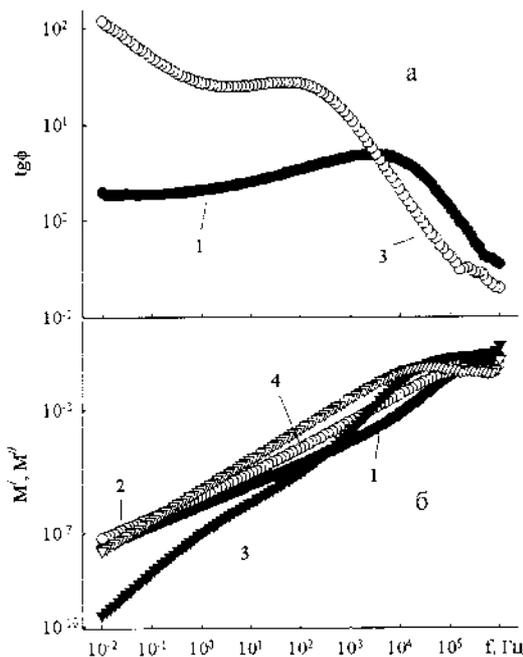


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента диэлектрических потерь (а), действительной (1, 3) и мнимой (2, 4) составляющих комплексного электрического модуля (б) для образцов ОТМ, полученных при 573 К (1, 2) и 873 К (3, 4).

работки. На зависимости M'' — f в высокочастотном диапазоне наблюдается максимум, положение которого также смещается в низкочастотную область с увеличением температуры предобработки.

Анализ спектров, приведенных на рис. 2, 3, позволяет выделить области, соответствующие ОМ и МЗ, а также поляризации границы электрод—ОТМ (ПГ). Так, для образца, термообработанного при 573 К, эффект ОМ проявляется при $f > 10^4$ Гц (максимумы на спектрах Z'' , $\text{tg}\phi$, M'' , резкие спад и возрастание Z' и σ' соответственно, пологий участок на кривой ϵ' — f , а также тенденция к стабилизации ϵ'' и σ'' , указывающая на предэкстремальное состояние). В то же время влияние МЗ наблюдается в области 10^1 — 10^4 Гц (перегиб спектров Z' , σ' и ϵ' в низкочастотной области, максимумы на спектрах $\text{tg}\phi$ и σ''). В области инфранизких частот ($f < 10^1$ Гц) проявляется эффект ПГ.

Следует отметить сдвиг "зон влияния" ОМ, МЗ и ПГ в низкочастотную область по мере увеличения температуры предварительной термообработки, что, очевидно, связано с уменьшением проводимости образцов.

На основании полученных результатов построены эквивалентные схемы, соответствующие минимальному стандартному отклонению рассчитанных значений диаграмм Найквиста от экспериментальных (рис. 4). Эквивалентные схемы для всех образцов включают два контура, состоящих из па-

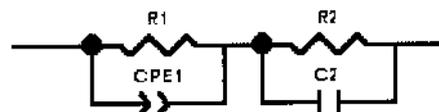


Рис. 4. Эквивалентная схема для образцов ОТМ.

раллельных пар резистор — конденсатор и резистор — CPE. Числовые значения элементов эквивалентных схем, а также абсолютные погрешности (δ) приведены в таблице.

Для идентификации контуров высокочастотные участки кривых σ' — f , где в наибольшей степени проявляется влияние ОМ, моделировали по уравнению Йончера:

$$\sigma' = \sigma'_{dc} + A\omega^p, \quad (7)$$

где A и p — эмпирические параметры, причем $0 < p < 1$, σ'_{dc} — проводимость на постоянном токе. Из ряда модельных кривых выбирали зависимость, отвечающую наименьшему стандартному отклонению от экспериментальной. Полученные величины σ'_{dc} сопоставляли со значениями, рассчи-

танными моделированием диаграмм Найквиста.

Найдено, что в случае образцов, термообработанных при 573 и 673 К, величины, полученные моделированием экспериментальных зависимостей, отвечают значениям R_2 . Таким образом, контур 2 отвечает объему материала, а контур 1 — межзеренным границам. Элемент CPE , обусловленный диффузией в порах, включен в контур МЗ. Для образцов, термообработанных при более высоких температурах, контур 1 соответствует ОМ, а контур 2 — МЗ. В этом случае элемент CPE включен в контур ОМ. Такая трансформация эквивалентных схем, очевидно, является результатом процесса эволюции частиц, формирующих структуру ОТМ.

На основании полученных результатов можно сделать некоторые количественные оценки.

Все ионы в твердом веществе обладают определенным запасом тепловой энергии. Вследствие этого они колеблются около своего равновесного положения с частотой ν_0 , которая составляет $\approx 10^{12} - 10^{13}$ Гц. Электрическая проводимость на постоянном токе объема вещества (σ_{dc}) определяется выражением [7]:

$$\sigma_{dc} = \frac{e^2 d^2 \nu_0}{gkT} N e \frac{\Delta S_{обр}}{k} \frac{E_{обр}}{e kT} \frac{\Delta S_{мигр}}{k} \frac{E_{мигр}}{e kT} \quad (8)$$

Здесь e — заряд электрона; d — длина свободного пробега заряженной частицы (величина порядка 10^{-10} м); g — геометрический фактор, позволяющий учитывать вероятность того, что данный ион может перескакивать в нескольких направлениях; k — постоянная Больцмана; T — температура; N — общее число потенциально возможных подвижных ионов в структуре. Первая и вторая экспоненты в уравнении (1) связаны с образованием подвижных ионов (здесь $\Delta S_{обр}$ и $E_{обр}$ — энтропия и энергия активации образования соответственно), а третья и четвертая — с перемещением ионов из одной позиции в другую (здесь $\Delta S_{мигр}$ и $E_{мигр}$ — энтропия и энергия активации миграции соответственно). Число подвижных ионов (N_p), определяющих электрическую проводимость, равно αN

(где α — степень диссоциации, $\alpha = e \frac{\Delta S_{обр}}{k} \frac{E_{обр}}{e kT}$),

а частота перескока ионов $\nu = \nu_0 e \frac{\Delta S_{мигр}}{k} \frac{E_{мигр}}{e kT}$.

В области низких частот (исключая диапазон, где проявляется эффект поляризации материал—электрод) определяется проводимость межзеренных границ ($\sigma_{МЗ}$), которая теоретически может быть выражена уравнением:

$$\sigma_{МЗ} = \frac{e^2 d^2 \nu_0}{gkT} \alpha N_{МЗ} e \frac{\Delta S_{мигр, МЗ}}{k} \frac{E_{мигр, МЗ}}{e kT} \quad (9)$$

Здесь $E_{мигр, МЗ}$ — энергия активации (некоторая эффективная величина), соответствующая перемещению иона от функциональной группы, расположенной на поверхности одного зерна к функциональной группе на поверхности другого, $S_{мигр, МЗ}$ — энтропия, связанная с перемещением иона от одного зерна к другому, $N_{МЗ}$ — количество потенциально возможных носителей заряда на гра-

ницах зерен, а величина $\nu_0 e \frac{\Delta S_{мигр, МЗ}}{k} \frac{E_{мигр, МЗ}}{e kT}$, равная $\nu_{МЗ}$, составляет частоту перескока ионов между зернами. Сопоставив уравнения (8) и (9), получаем:

$$\sigma_{МЗ} = \sigma_{dc} \frac{N_{МЗ}}{N} e^{(\Delta S_{мигр, МЗ} - \Delta S_{мигр})} \frac{(E_{мигр} - E_{мигр, МЗ})}{e kT} \quad (10)$$

Если при термообработке не происходит изменений внешней поверхности и размеров частиц, формирующих структуру материала, соотношение $N_{МЗ}/N$, а также экспоненты уравнения (10) являются постоянными величинами и, следовательно, соотношение $\sigma_{МЗ}/\sigma_{dc}$ не изменяется.

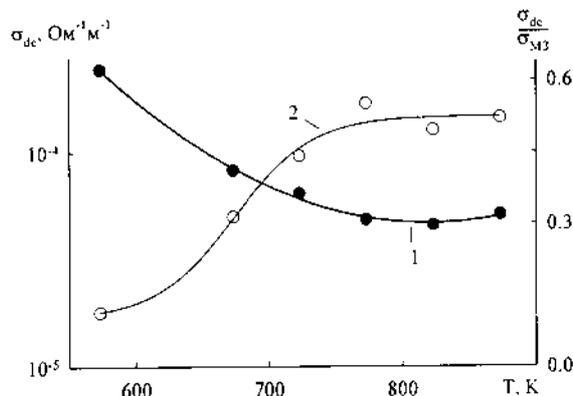


Рис. 5. σ_{dc} (1) и $\sigma_{МЗ}/\sigma_{dc}$ (2) как функции температуры предварительной термообработки ОТМ.

На рис. 5 представлены зависимости σ_{dc} и $\sigma_{МЗ}/\sigma_{dc}$ от температуры предварительной термообработки образцов. Видно, что с повышением температуры величина σ_{dc} резко (573—723 К) и медленно (723—823 К) уменьшается, а при $T > 823$ К слегка увеличивается. Это, вероятно, с одной стороны обусловлено уменьшением концентрации подвижных носителей заряда в результате конденсации функциональных группировок при термообработке (о чем свидетельствует также уменьшение сорбционной емкости образцов с увеличени-

ем T) и, с другой стороны, — уменьшением расстояния между функциональными группами вследствие сжатия ксерогеля.

Зависимость σ_{M3}/σ_{dc} возрастает в диапазоне 573—723 К, что, безусловно, свидетельствует об укрупнении частиц, формирующих структуру материала. Стабилизация соотношения σ_{M3}/σ_{dc} для образцов, полученных при более высокой температуре, указывает, очевидно, на постоянство формы и размера частиц. Результатом структурной трансформации ОТМ является, вероятно, перемещение элемента CPE из контура эквивалентной схемы, отвечающего МЗ, в контур, соответствующий ОМ.

Таким образом, процессы, происходящие при 573—723 К, включают, вероятно, как конденсацию функциональных групп, так и агрегацию структурных составляющих ксерогеля ОТМ, в то время как в диапазоне 723—873 К превалирует, очевидно, только конденсация. Укрупнение частиц, формирующих структуру ОТМ, возможно, является результатом конденсации функциональных групп, расположенных на внешней поверхности соседних частиц. Поскольку образование ультрапор, размеры которых соизмеримы с размерами ионов Li^+ , происходит за счет конденсационных процессов, можно предположить, что формирование селективных свойств ОТМ происходит во всем исследованном температурном диапазоне. Для подтверждения данных предположений необходимо исследование структуры и сорбционных свойств этих материалов.

Институт общей и неорганической химии
им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 18.01.2007

УДК 544.651.13

Я.Ю. Тевтуль, Р.В. Сениютович, В.Р. Водянка, І.І. Борук, В.І. Кривчанський

ПЕРЕНЕСЕННЯ ЙОНІВ НАТРІЄВОЇ СОЛІ ФТОРУРАЦИЛУ В СИСТЕМІ ЖЕЛАТИН—ВОДА

Подано результати дослідження перенесення іонів натрієвої солі фторурацилу в системі желатин—вода під впливом градієнтів електричного потенціалу та концентрації. Визначено деякі параметри водного розчину натрієвої солі фторурацилу. Отримано рівняння для прогнозу зміни концентрації фрагментів натрієвої солі фторурацилу в досліджуваному середовищі.

Перенесення заряджених частинок у системах з великою в'язкістю — досить поширене явище. До таких систем належать, наприклад, з'єднувальні містки електрохімічних ланцюгів, живиль-

РЕЗЮМЕ. Методом імпедансної спектроскопії досліджено сорбенти на основі змішаних діоксидів титана і марганцю, аплікованих йонами Li^+ . Шляхом моделювання діаграм Найквіста і частотної залежності електричної провідності оцінено опір об'єму матеріалу та міжзеренних границь. Проаналізовано вплив умов синтезу матеріалів на їх провідні властивості.

SUMMARY. Sorbent based on composite oxides of titanium and manganese modified with Li^+ ions were investigated with impedance spectroscopy method. The bulk and grain boundary resistance were estimated by means of simulation of Nyquist plots and frequency dependence of conductivity. The influence of condition synthesis on conductive properties of the materials was analyzed.

1. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. -М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. // Chem. Phys. Let. -2003. -**373**, № 5-6. -P. 513-519.
3. Sukharev Yu.I., Potyomkin V.A. // Colloids & Surfaces A: Physicochem. & Engineering Aspects. -2003. -**221**, № 1-3. -P. 197-207.
4. Беляков В.Н. // Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 1991.
5. Шпак А.П., Шилов В.В., Дзязько Ю.С. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -**2**, № 3. -С. 951-960.
6. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -**72**, № 8. -С. 731-763.
7. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.
8. Атаманюк В.Ю., Бондарчук І.М., Пальчик А.В., Тимків О.С. // Наук. записки НАУКМА. Сер. Хім. науки і технології. -2006. -**55**. -С. 41-47.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. -М.: Химия, 1967.

© Я.Ю. Тевтуль, Р.В. Сениютович, В.Р. Водянка, І.І. Борук, В.І. Кривчанський, 2007