

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 537.226.4

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО ИНИОИТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ -50 ДО 140°C В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ $10^{-1} \div 10^7$ Гц

Н. Д. Гаврилова, А. М. Лотонов, В. К. Новик

*(кафедра физики полимеров и кристаллов; кафедра общей физики
и волновых процессов)*

E-mail: lotonov@polly.phys.msu.ru

Впервые методами диэлектрической дисперсии на частотах $10^{-1} - 10^7$ Гц исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости, электропроводности и диэлектрического модуля природного иниоита в интервале температур от -50 до 140°C . Установлено, что перечисленные параметры испытывают аномальное возрастание при температурах от 87 до 98°C . В этом же диапазоне температур методом термогравиметрии обнаружена аномалия, обусловленная потерей части кристаллизационной воды.

Введение

Гидробораты широко распространены в природе (колеманит, иниоит, кернит, улуксит, индерборит и т. д.). Известны месторождения в Калифорнии, Казахстане, Турции, на Урале (миллионы тонн). Большой интерес к исследованию электрических свойств в кристаллических природных гидроборатах, борной кислоты и гидридов бора обусловлен тем, что они могут быть использованы для получения, транспортировки и хранения водорода, применяемого в топливных элементах и других электрохимических генераторах [1]. Отличительной особенностью получения водорода из гидроборатов путем каталитической реакции [1] является возможность иметь сразу достаточно чистый продукт без дополнительной дорогостоящей очистки, тогда как получение водорода из метана и производных бензина содержит много примесей, особенно CO_2 , отравляющих платиновые и родственные им катализаторы.

При разработке материалов с протонной проводимостью (в частности, для твердых электролитов и высокоэффективных топливных элементов, высокочувствительных сенсоров на водород, оксид углерода и другие газы) важным является исследование основных параметров, таких, как электропроводность, термостабильность и т. д.

Из известных на настоящее время работ по диэлектрическим и проводящим свойствам гидроборатов следует обратить внимание на подробное исследование структуры и свойств минерала колеманита $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором в середине XX в. было обнаружено и изучено сегнетоэлектричество [2].

В более поздних работах [3] показано, что после резкого охлаждения до -50°C (5 град/мин) колеманита — кристаллогидрата с содержанием воды до 30–40% от веса — при последующем нагревании свыше 0°C обнаружено аномальное увеличение ϵ на звуковых частотах, которое авторы связали с релаксацией дефектов по протонам, возникшей в результате резкого перепада температур.

В материалах с протонной проводимостью перенос носителей обычно сводится к прыжкам протона вдоль линии водородных связей и поворотам протонсодержащих группировок [4]. Обычно это возможно, когда водородных связей в структуре больше, чем число имеющихся протонов [4].

Методики эксперимента

Иниоит $\text{CaB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — природный минерал, принадлежащий к моноклинной группе $P2_1/a$. Структура иниоита состоит из полиионов $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_5]^{2-}$, которые формируются из BO_4 тетраэдров (sp_3 -орбитали) и BO_3 треугольников (sp_2 -орбитали) [5]. Полиионы $[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_5]^{2-}$ образуются соединением друг с другом вершинами в цепочки треугольников BO_3 и тетраэдров BO_4 . Борокислородные цепочки помещены в каркас из ионов Ca^{2+} и соединены с каркасом молекулами воды [5].

Иниоит относится к группе кальциевых боратов. В настоящее время уже синтезировано гидротермальным методом достаточно много кальциевых гидроборатов с различным содержанием OH (до 6 групп) и H_2O (до 13 групп на молекулу) [6].

Образцы толщиной 0.1 см и площадью 0.8 см², использованные в нашем эксперименте, получены

из минерала, взятого из месторождения в Калифорнии, методом скалывания по плоскостям спайности (срез b), перпендикулярно оси второго порядка. Электроды из серебряной пасты Дегуса наносились на большие грани. Кристалл был прозрачный, бесцветный при комнатной температуре. Готовые образцы помещались для диэлектрических измерений в держатель камеры широкополосного диэлектрического спектрометра Novocontrol, оснащенного набором программ для автоматического получения данных по частотно-температурным зависимостям диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ'' , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$, диэлектрического модуля $M^* = 1/\epsilon^* = M' + iM'' = (\epsilon' + i\epsilon'')/(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$ и электропроводности $\sigma' = \epsilon'\omega\epsilon_0$ на переменном токе. Измерения проводились в диапазоне $10^{-1} \div 10^7$ Гц и температур $-50 \div 140^\circ\text{C}$. Скорость охлаждения

от 20 до -50°C составляла $4 \div 5$ град/мин, последующие измерения производились со стабилизацией температуры. Кроме диэлектрических измерений

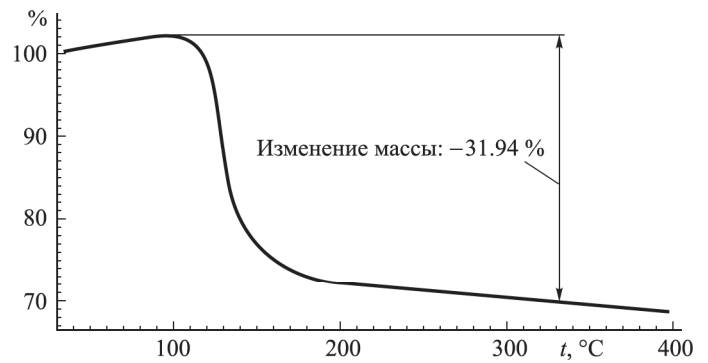


Рис. 1. Экспериментальные данные термогравиметрии от температуры для кристалла ининита. Процентное изменение веса вещества

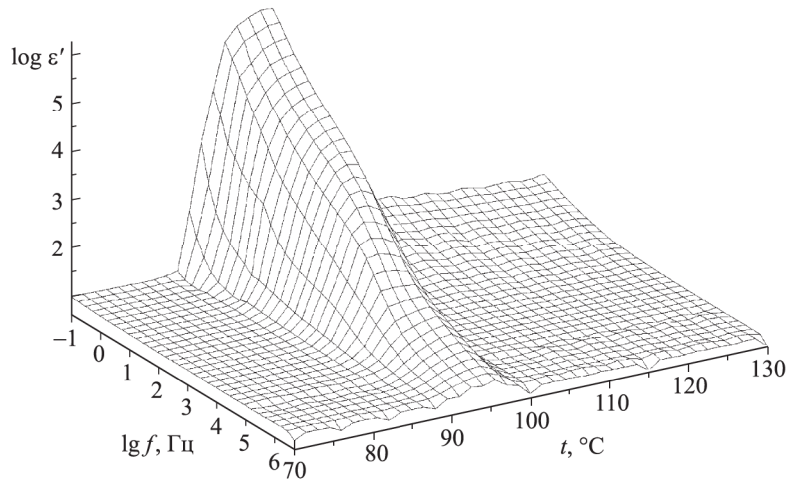


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла ининита

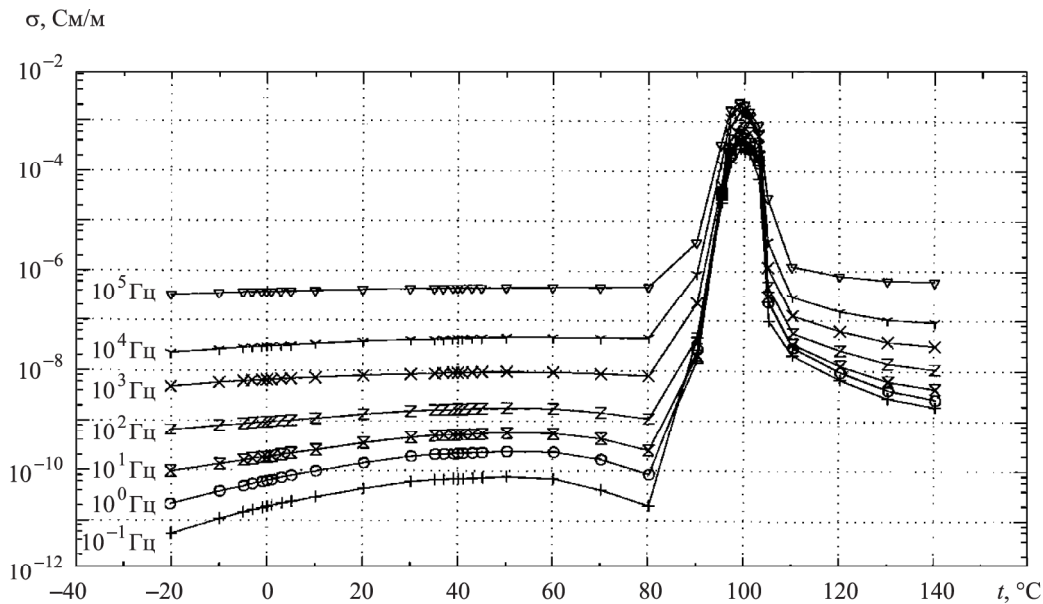


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности кристалла ининита на различных частотах

были получены экспериментальные данные методом термогравиметрии (рис. 1), указывающие на потерю части воды (31.94%) при температуре 100°C.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 и 3 представлены температурно-частотные зависимости ϵ' и σ' в интервале 60 ÷ 140°C, которые обнаружили искомую сильную аномалию в области от 87 до 97°C. На участке от -50 до 60°C наличие значительных аномалий перечисленных параметров не обнаружено. Как показали эксперименты, диэлектрическая проницаемость ϵ' достигает значения $1.3 \cdot 10^6$ в области от 87 до 97°C (рис. 2) на частоте $10^{-1} \div 1$ Гц и величины $(5 \div 7) \cdot 10^3$ на частотах $10^1 \div 10^2$ Гц. Электропроводность при 10^6 Гц достигает значений около $8 \cdot 10^{-4}$ См/м и $2 \cdot 10^{-4}$ См/м при 10^3 Гц (рис. 3). Как видно из представленных рисунков, вне области 87 ÷ 97°C значения ϵ' и σ' умеренные и других аномалий не наблюдается.

Более информативные результаты дает зависимость $M''(f)$ (рис. 4). Согласно этим данным, имеют место два релаксационных процесса: один приходится на область температур от 88 до 95°C и низкочастотный процесс от 100 до 130°C. По данным рис. 4 получена зависимость (рис. 5) f_{\max} — частоты максимума M'' от обратной температуры ($1/T$) в области температур от 88 до 95°C. По наклону полученной прямой оценена энергия активации этого процесса $E_a = 3.8$ эВ.

Следует отметить, что смена релаксации по температуре совпадает с температурой спада $\epsilon'(T)$ и $\sigma'(T)$ (рис. 2, 3), т. е. там, где начинается процесс разрушения части водородных связей. Свыше 87°C по зависимости $M''(M')$ возможно оценить время релаксации этого процесса ($\sim 10^4$ с). И наконец, в области $10^4 - 10^5$ Гц регулярно наблюдается

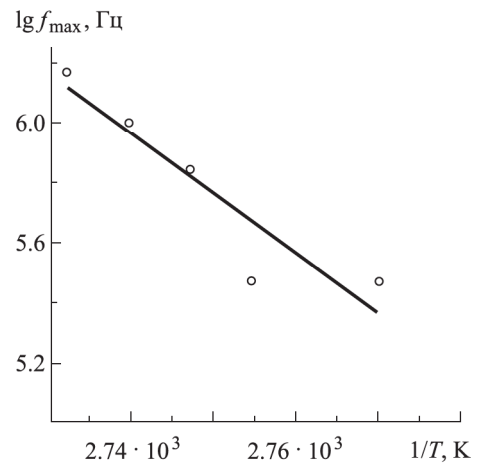


Рис. 5. Зависимости логарифма частот максимума модуля M'' от обратной температуры кристалла иниоита

аномалия на зависимости $\text{tg } \delta(f)$ (заметим, что значения $\text{tg } \delta$ небольшие) от -50 до 87°C. Этот интервал частот приходится на интервал смены механизма релаксации по данным M'' . Мы оценили также время изменения электропроводности в области 87°C и получили, что σ меняется в области от 0.1 до 10^6 Гц на 2 порядка за 30 мин, а затем меняется слабо. На рис. 6 представлены данные частотных зависимостей $\sigma'(f)$ при температурах 70 ÷ 130°C. На вставках к рисунку показан температурный ход степенного параметра $s = \lg \sigma' / \lg \omega$ и установлено, что параметр s близок к значению 0.8 (от 70 до 88 и от 96 до 130°C), что подтверждает прыжковый механизм электропроводности [7], а минимум $s = 0.17$ приходится на область от 90 до 96°C, где имеет место потеря части кристаллизационной воды и увеличение числа заряженных носителей, предположительно протонов.

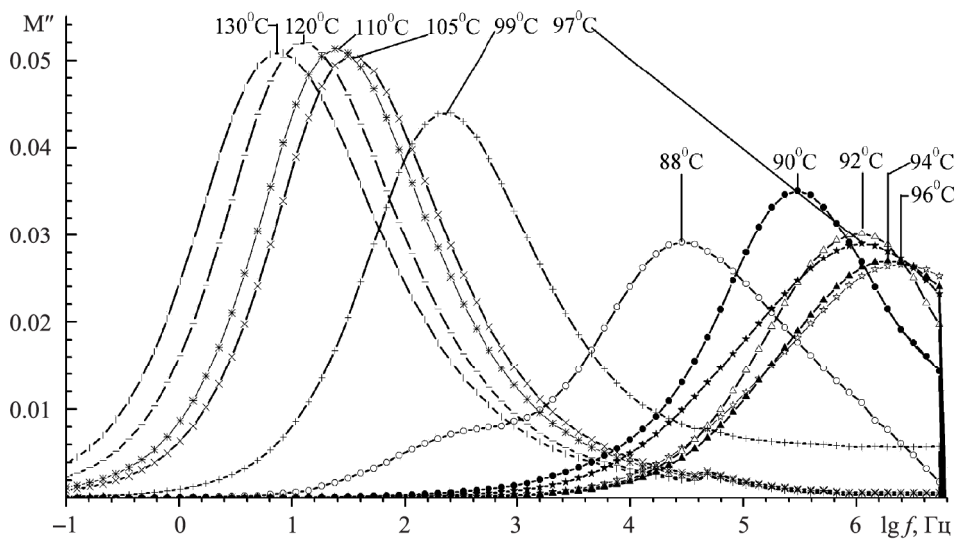


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой части диэлектрических модулей кристалла иниоита при различных температурах

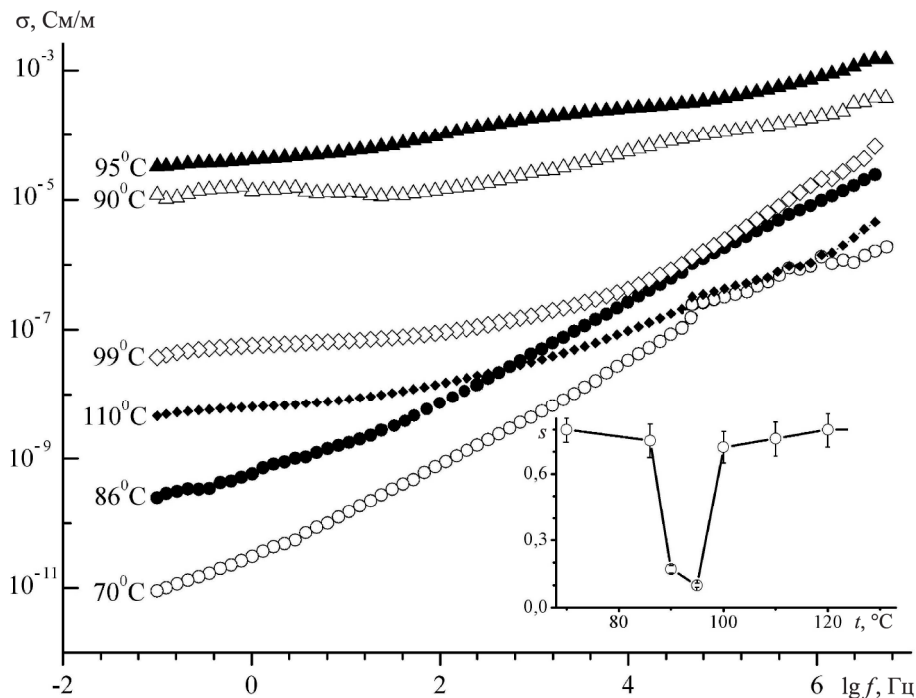


Рис. 6. Частотная зависимость электропроводности для различных температур 70, 86, 90, 95, 99, 110 °С. На вставке температурные зависимости степенного параметра $s = \ln \sigma / \ln \omega$, где $\omega = 2\pi f$

Заключение

Впервые методами диэлектрической спектроскопии на частотах $10^{-1} \div 10^7$ Гц исследованы диэлектрические параметры (диэлектрическая проницаемость ϵ , электропроводность σ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, диэлектрический модуль M^*) природного инициита в интервале температур от -50 до 140 °С. В результате установлено следующее.

1. Перечисленные диэлектрические параметры (ϵ' , σ' и M'') испытывают аномалию при температурах $87 \div 98$ °С, где также методом термогравиметрии обнаружена аномалия вследствие потери части кристаллизационной воды.

2. Отмечается аномально высокая электропроводность в области 96 °С $\sigma' \sim 8 \cdot 10^{-4}$ См/м (рис. 3).

3. В диапазоне температур от 90 до 130 °С по диаграммам $M''(M')$ рассчитано время релаксации $\tau = 10^4$ с.

4. Из данных температуры максимума M'' от частоты построены зависимости $f_{\max}(1/T)$ и вычислена энергия активации процесса релаксации ниже 96 °С.

5. По данным частотных зависимостей электропроводности при температурах от 70 до 130 °С

вычислены степенные параметры s и установлено, что s при температурах от 70 до 90 и от 96 до 120 °С близок к 0.8 , что подтверждает прыжковый механизм электропроводности, а его минимум $s \approx 0.17$ приходится на диапазон температур от 90 до 96 °С, где имеет место потеря части кристаллизационной воды и увеличение числа заряженных носителей, предположительно протонов.

Литература

1. Suda S. // Handbook of fuel cells — fundamentals, technology and applications. J. Wiley and Sons, 2003. P. 115.
2. Fatuzzo E. // J. Appl. Phys. 1959. **31**, N 6. P. 1029.
3. Гаврилова Н.Д., Лотонов А.М., Антоненко А.А. // Неорган. материалы. 2006. **42**, № 7. С. 858.
4. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 1994. **63**, № 5. С. 449.
5. Clark J.R. // Acta Cryst. 1959. **12**. P. 162.
6. Li Jun, Xia Shuning, Goo Shivan // Spectrochimica Acta. 1995. **51A**, N 4. P. 519.
7. Брыскин В.В., Дьяконов М.Д., Мужбда В.М., Ханин С.Д. // ФТТ. 1981. **23**, № 5. С. 1516.

Поступила в редакцию
25.06.2007