

丝光沸石的电导性能研究*

王 大 志

(中国科学技术大学材料科学与工程系)

袁 望 治

(贵 州 工 学 院)

俞 文 海

(中国科学技术大学材料科学与工程系)

1988年8月18日收到

测量了天然丝光沸石的总电导率和电子电导率,不同含水量时的电导率和活化能以及不同交换离子时的电导率和活化能.研究表明,丝光沸石在自然环境中具有 10^{-3} — $10^{-6}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ 的电导率,以离子电导为主.丝光沸石电导率的变化反映了它的结构变化.

一、引 言

沸石是一种架状结构的铝硅酸盐矿物.沸石作为分子筛、催化剂、离子交换剂等化工及其它领域早有广泛的应用.近年来作为固体电解质材料引起了人们的注意^[1-3].由于沸石水的影响以及沸石水状态随环境的变化性,沸石的电导性比较复杂.以往工作主要集中在脱水合成沸石^[3-6].对于所研究的合成沸石多数作者得到类似的结论:沸石的电导由阳离子的迁移所贡献,低温时脱水沸石往往有局域的阳离子跃迁形成介质吸收迭加在电导上^[4-6].本文研究天然丝光沸石 $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_{12}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的电导特性.实验表明,丝光沸石以离子导电为主,电导率与结构中所含沸石水有密切关系.含水量一定的样品电导率满足 Arrhenius 方程.含水量愈少,活化能愈高.阳离子的半径及极化率对丝光沸石电导有明显影响.丝光沸石的电导率能敏感地反映其结构状况.由于对阳离子在晶胞内的确切位置以及跃迁的具体位置了解甚少,本文的研究主要是定性的,有待于深入.

二、实 验

1. 样品及处理

实验选用安徽繁昌天然丝光沸石矿石.其主要成份见表1. XRD 分析表明矿石的主

* 国家自然科学基金资助的课题.

表 1 样品主要化学成分(重量%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	FeO+Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	S	P ₂ O ₅
72.36	13.73	2.12	3.61	1.94	0.18	1.53	0.12	0.096	0.016	0.014

要物相为丝光沸石,伴生相有石英、火山玻璃^[7]。

矿石由球磨机磨细过 200 目筛。分别在 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 850, 900℃下加热 2 h。由样品原重量, 加热 2 h 时重量及冷却后在饱和水气氛中重新吸水至恒重时重量得样品含水量(以 900℃完全脱水样重量为不含水时重量)列于表 2。

表 2 样品含水量

加热温度(℃)	室温	100	200	300	400	500	600	700	800	850	900
加热后含水量(%)	13.4	7.3	4.4	3.6	2.3	1.4	0.7	0.7	0.5	0.4	0
重新吸水后含水量(%)		13.3	13.2	13.1	12.3	11.2	11.0	9.3	7.2	2.3	0.1

用溶液浸煮法把天然丝光沸石改型成钠型丝光沸石, 用同样方法把钠型丝光沸石改型成锂、钾、银、镁、钡、铝、铁型丝光沸石。溶液浓度为 0.5 N, 交换三次。

2. 导纳测试

将样品在 3.67 cm^{-1} 压力下制成 $\phi 13 \text{ mm}$, 厚约 2—3 mm 的圆片状样品。用石墨片作为阻塞电极, 使用 CD 6 型交流导纳电桥测量样品的电导和电容。1 VX 16 A 型电平振荡器作为测量信号源, VD 20 A 型选频电平表作为电桥的平衡指示器。测量信号在 100 mV 左右。室温下测量了样品从 2 KHzs^{-1} 到 1.5 MHzs^{-1} 频率下的电导和电容。其它电导测量均在 100 KHzS^{-1} 下进行。

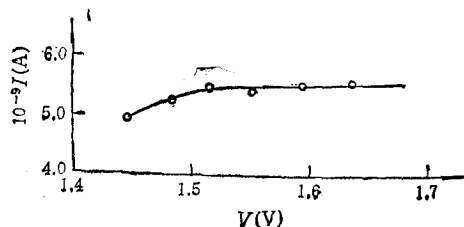


图 1 极化电压与电流的关系

3. 电子电导测量

在 22℃, 相对湿度 70% 环境条件下按 Wagner 极化电池法测量了镁型丝光沸石的电子电导率。测量电池为石墨/镁型丝光沸石/镁。先以 1.70 V 电压对电池极化 6 h, 再从 1.44 V 开始每隔一定时间(约 0.5 h 至电流趋于稳定值)增加 0.04 V。电池稳态极化电流与极化电压的曲线列于图 1。

三、结果与讨论

1. 未改型丝光沸石的电导率

测量表明, 丝光沸石的电导率明显地依赖于沸石水含量。在室温下当相对湿度由

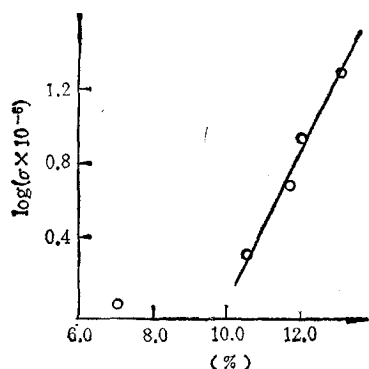


图2 电导率与含水量的关系

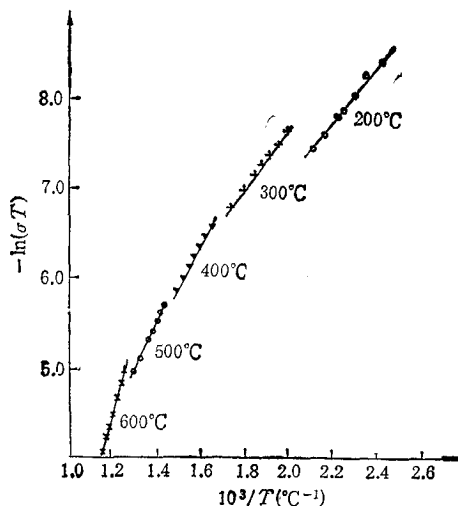


图3 电导率与温度的关系

78%下降到55%时,样品电导率约下降一倍。图2为样品在室温下不同含水量时的电导率曲线。从图2可见,当含水量在10.7—13%之间 $\log \sigma$ 与含水量百分数有大致的线性关系(由于称量误差等,数据略有起伏)。天然丝光沸石在自然环境下具有 10^{-5} — 10^{-6} ($\Omega \cdot \text{cm}$) $^{-1}$ 的电导率。

沸石由 AlO_4 和 SiO_4 四面体顶点共氧相互联接而成三维网络骨架结构,骨架带负电荷。这个骨架结构中包含孔道和相互连通的孔洞。孔道和孔洞内容纳阳离子和水分子(沸石水)。当沸石通道中有较多的沸石水时,阳离子优先与水分子结合,而不是直接与骨架氧键合。因此阳离子和阴离子骨架之间的结合能与水分子情况有直接关系。当通道中沸石水减少,水的屏蔽效应减弱,迁移离子与固定骨架之间的结合能增大,电导率减小。

样品在200°C下脱水至极值,保持恒定含水量下测量样品电导率与温度关系。按相同方法,测量样品依次升温在300,400,500,600°C脱水至极值,分别保持恒定含水量下电导率与温度的关系。实验结果见图3。从图3中可见,含水量不同的样品电导率与温度的关系不满足 Arrhenius 方程,而含水量一定的样品电导率满足 Arrhenius 方程

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-E_a/kT).$$

由图3中曲线斜率计算得到不同脱水温度下样品电导活化能,活化能与样品含水量的关系见图4。当样品含水量在4.4—14.4%时(脱水温度为200—500°C)活化能与含水量基本呈线性关系。热处理下沸石水部分脱去,处理温度越高,沸石水含量越少,阳离子与阴极骨架结合力越强,阳离子跃迁势垒增大,因而电导活化能相应增加。高温处理样品,由于沸石水接近完全脱去,裸阳离子处于骨架离子的势场中受到强的作用,跃迁势垒急剧增大,活化能陡然增加,偏离线性关系。

固体电解质的阻抗用复数的形式可表示为

$$\dot{Z} = Z' + jZ'', \quad (1)$$

Z' 和 Z'' 分别为 $\dot{Z}$ 的实部和虚部值,可分别从导纳电桥测得样品总电导 G_m , 并联总电

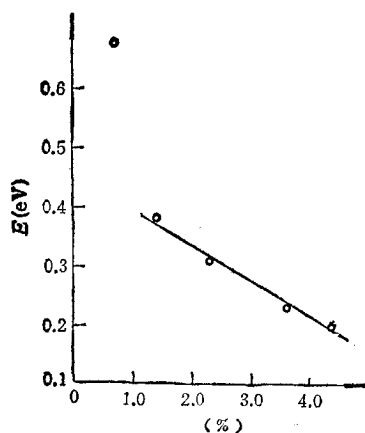


图4 活化能与含水量的关系

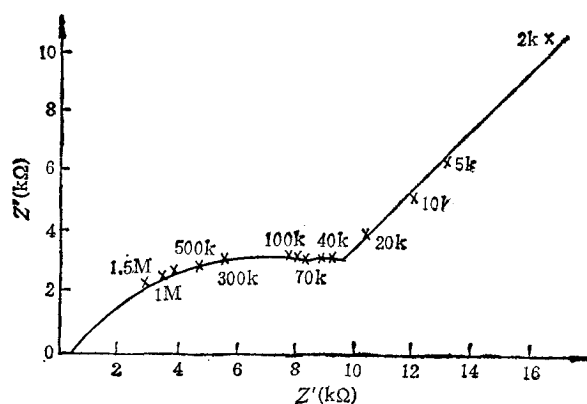


图5 样品复阻抗谱

容 C_m 计算得到

$$Z' = G_m / G_m^2 + \omega^2 C_m^2, Z'' = \omega C_m / G_m^2 + \omega^2 C_m^2. \quad (2)$$

由此,作出室温下(相对温度 75%)丝光沸石的复阻抗谱,如图 5 所示。由图 5 可见,样品存在数种弛豫过程。多晶样品的晶界效应,阳离子在晶胞内的局域跃迁,电极的极化分别是引起这些弛豫过程的原因。由半圆退化为弧线

表明弛豫为弛豫时间有一定分布的不均匀吸收过程。由圆弧与实轴的交点求得样品的晶粒电导率为 $4.4 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

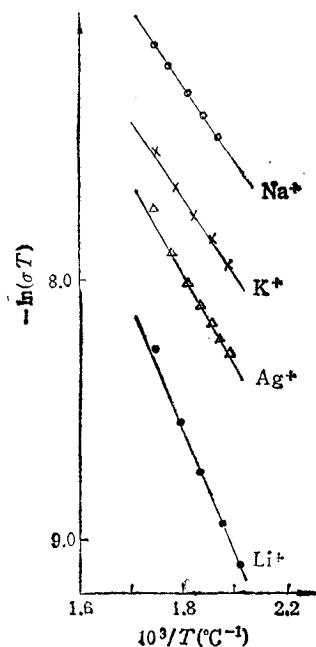


图6 不同阳离子样品电导率与温度的关系

2. 电子电导

图 1 表明极化电流与极化电压基本无关,样品的电子电导主要由过剩电子产生。按实验条件

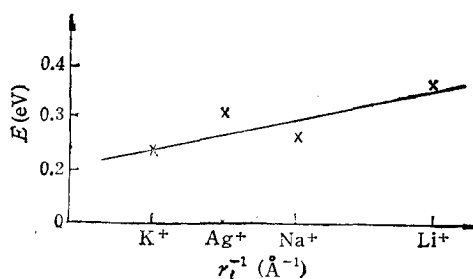


图7 阳离子半径与活化能的关系

$RT/EF \ll 1$, 因此有

$$\sigma_1 = ILF/RT. \quad (3)$$

把有关数值代入后得样品电子电导率为 $\sigma_e = 4.2 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 与相同环境下测得的样品总电导率相比,样品的电子电导率小于总电导率百分之一。丝光沸石是以阳离子电

导为主的固体电解质材料。

3. 阳离子对活化能和电导率影响

图 6 为锂、钠、钾、银型丝光沸石在 300℃ 下脱水至极值后电导率与温度的关系曲线。由各曲线的斜率计算得各阳离子丝光沸石的电导活化能。活化能与离子半径的关系见图 7。

运动离子 i 与固定离子 j 之间的总势能包括库仑能、极化能和离子重迭时的排斥能。丝光沸石的孔道由 12 元环或 8 元环组成。对于脱水沸石,水分子屏蔽作用减弱,阳离子的离子键性增强^[8],逐渐定位,不在多元环中心位置,与某些氧离子直接键合, $r_i + r_j \approx r_{ij}$ 。排斥能比库仑能小得多,极化能正比于 $\frac{1}{2} \frac{\alpha_i}{r_{ij}} E_c$, 它也比库仑能小许多。阳离子半径减小, r_{ij} 变小,导致结合能增大(绝对值,下同)。从总的趋势来看,半径小的阳离子交换丝光沸石其活化能较大(图 7)。这与 Schoonkeydt^[4] 关于脱水合成沸石活化能测量结果类似。

若作进一步分析,对于同价阳离子,随阳离子半径减小,核外电子数减少,极化率 α 也减小,导致极化能减小。另外,对于排斥能,半径小的离子其值要大些。其结果活化能与迁移离子半径倒数不完全遵从线性关系。势垒高度认为是势能最大值和最小值之差,按

$$\text{库仑能 } E_c = - \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{1}{r_0 + r_i} - \frac{1}{d/2} \right), \quad (4)$$

$$\text{排斥能 } E_r = - \frac{1}{n} \left[1 - \left(\frac{r_0 + r_i}{d/2} \right)^n \right] E_c, \quad (5)$$

$$\text{极化能 } E_p = \frac{\alpha_i}{2} \left[\frac{1}{(r_0 + r_i)^3} - \frac{1}{(d/2)^3} \right] E_c \quad (6)$$

进行估算。结果列于表 3。从表 3 中可见,半径小的运动离子其活化能一般较大,由于排斥能和极化能影响,不完全遵从线性关系, Na^+ 丝光沸石的活化能大于 Ag^+ 丝光沸石的活化能。这些与实验结果(图 7)大体符合。

表 3 活化能估算

运动离子	Li^+	Na^+	Ag^+	K^+
$r_i (\text{\AA})^{[9]}$	0.78	0.98	1.13	1.33
$\alpha_i (10^{-24} \text{cm}^3)^{[9]}$	0.03	0.41	2.4	1.33
$E_a (\text{eV})$	0.37	0.29	0.31	0.19

表 4 为室温下各阳离子交换丝光沸石的电导率。水化沸石电导率比脱水沸石的电导率高 1—2 个数量级。阳离子价数高的丝光沸石电导率较小;对于同价阳离子丝光沸石,离子半径小、核外电子较少(极化率较小)的样品电导率较大。水化沸石的电导率情况与脱水沸石恰好相反。

自然状态下沸石(水化沸石)的阳离子以水化离子形式存在于结构中。水化沸石的骨

表 4 不同阳离子样品电导率 ($\times 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)

阳 离 子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
水化沸石 (31℃)	58.0	69.4	14.0	7.7	9.0	7.8	3.0	0.6
脱水沸石 (300℃)	0.45	1.4	0.94	0.80	0.23	0.41		
离子半径 ($\text{\AA}$) ^[7]	0.78	0.98	1.33	1.13	0.78	1.43	0.57	0.67
核外电子数	2	10	18	46	10	54	10	23

架势比脱水沸石的骨架势小得多。对于同价阳离子的丝光沸石, 阳离子半径越小, 其水化离子半径越大, 库仑结合能也就越小, 而极化能随离子半径减小、核外电子数减少而越小。因此阳离子半径较小, 极化率较小的同价阳离子水化丝光沸石室温下电导率较大。一价阳离子丝光沸石室温下电导率与极化率关系见图 8。

4. 电导随丝光沸石结构变化而改变

不同阳离子交换丝光沸石其骨架结构基本未变, 但电导特性有明显差异。对于相同阳离子丝光沸石当其结构发生变化时, 电导性能也明显改变。对热处理丝光沸石研究知道^[7], 当加热温度低于 800℃ 时样品的晶体结构基本上没有变化, 当丝光沸石在 850℃ 以上温度加热时晶体结构逐渐破坏, 在 900℃ 加热 2 h 后晶体结构发生不可逆变化, 由晶态转变为非晶态。把热处理样品 (加热时间均为 2 h) 冷却后吸水至饱和, 测量各样品的电导率 (100℃ 下测量), 结果见图 9。

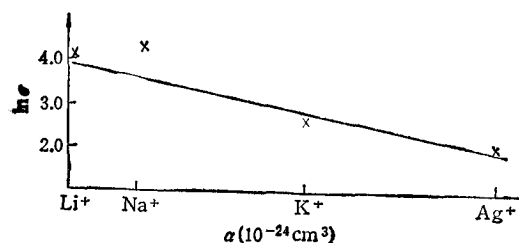


图 8 极化率与电导率的关系

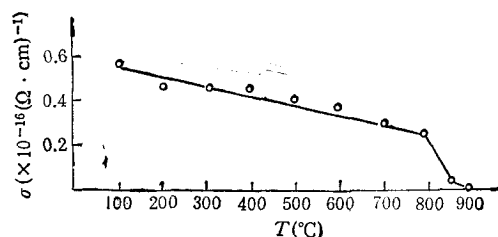


图 9 热处理样品的电导率

从图 9 可看到, 当丝光沸石变为非晶态时它的电导率迅速下降接近于零。这时由于沸石水完全脱去, 阳离子与骨架紧密结合, 同时骨架软化变形发生扭曲, 阳离子迁移的通道堵塞, 丝光沸石失去了离子导电能力。加热温度低于 800℃ 时, 虽骨架结构没有变化, 对不同脱水温度样品活化能测量表明, 含不同量沸石水的丝光沸石具有不同的能量状态。电导测量能敏感地反映丝光沸石中与沸石水、阳离子有关的结构信息。具有不同热历史的样品电导率发生变化 (图 9) 表明, 经加热处理后, 丝光沸石含水量、阳离子与骨架结合程度以及通道变形, 堵塞情况发生了变化。

四、结 论

丝光沸石的电导率与阳离子种类、沸石水含量有密切关系。对于水化沸石同价阳离

子半径越大,极化率越大的样品其电导率较小。而脱水沸石同价阳离子半径越大样品的电导活化能一般较小,电导率较大。含水量一定的丝光沸石电导率满足 Arrhenius 关系。含水量越少,其活化能越大,电导率越小。丝光沸石的电子电导主要由过剩电子产生,小于总电导率百分之一。丝光沸石的电导主要由阳离子迁移所引起。室温下有某些弛豫现象存在。当丝光沸石由晶态变为非晶态时,其电导率急剧减小,丝光沸石的电导率能敏感地反映其结构状况。

- [1] 中国科学院大连化学物理研究所,沸石分子筛, (1978).
- [2] 袁望治、王立志、朱斌、贾新德、俞文海,无机材料学报, 2(1)(1987),82.
- [3] P. Hagemuller, *et al.*, Solid Electrolytes, Academic Press, New York (1978), p. 371.
- [4] R. A. Schoonheydt, *et al.*, Clay Minerals, (1969), p. 8;71.
- [5] R. A. Schoonheydt, Proceeding of the International Conference on Zeolites, (1980), p. 241.
- [6] D. C. J. Freeman and D. N. Slatmire J. Phys. Chem., 35(1961), 799.
- [7] 王立志、袁望治、周贵恩、林碧霞,物理学报 36(1987),254.
- [8] 袁望治、王立志、吴泳华、俞文海,化学物理学报, 1(1988),470.
- [9] 饭田修一等合编,张质贤等译,物理学常用数表,科学出版社, (1979).

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MORDENITE

WANG DA-ZHI

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei)

YUAN WANG-ZHI

(Guizhou Engineering Institute, Guiyang)

YU WEN-HAI

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

The electrical conductivity and electron electrical conductivity of mordenite has been measured. The electrical conductivity and the activation energy of mordenite containing different water and ion-exchanged forms of mordenite have also been measured. The results show an ionic conductivity: the specific conductivity of mordenite is 10^{-6} to $10^{-5}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ in natural environment. The electrical conductivity of mordenite shows the change of its structure.