

05;12

## Индucedированное давлением возрастание ионной проводимости Li, Na и K A-цеолитов

© Р.А. Секко,<sup>1</sup> М. Рюттер,<sup>1</sup> И. Хуанг<sup>2</sup><sup>1</sup> Факультет наук о Земле университета Западного Онтарио, Лондон, Онтарио, Канада N 6A5B7

E-mail: secco@julian.uwo.ca

<sup>2</sup> Факультет химии университета Западного Онтарио, Лондон, Онтарио, Канада N 6A5B7

E-mail: yhuang@julian.uwo.ca

(Поступило в Редакцию 26 января 2000 г.)

Исследовано влияние давления на ионную проводимость гидратированного цеолита А, содержащего катионы Li, Na и K. Эксперименты при давлении до 4.8 hPa при комнатной температуре показывают увеличение проводимости до максимального значения при давлениях в области 1.7–1.8 hPa для всех трех цеолитов. Дальнейшее сжатие приводит к резкому уменьшению проводимости в диапазоне 2.5–3.5 hPa. Уменьшение проводимости приписано индуцированному давлением переходу в аморфное состояние, как сообщалось ранее на основе ИК спектроскопии. Мы считаем, что начальное увеличение проводимости с давлением до индуцированной давлением аморфизации решетки, является результатом увеличения проводимости по одному или нескольким следующим механизмам: а) катионная проводимость с участием гидроксил-ионов, б) гидроксил/протонная проводимость, в) рост подвижности катиона из-за индуцированного давлением изменения (возможно, увеличения) степени гидратации. При снижении давления проводимость не воспроизводит ход ее изменения при сжатии и для образцов, прошедших циклическую обработку при низком давлении, на 2 порядка величины больше, чем величина проводимости при таком же давлении в ходе сжатия. Сжатие обеспечивает новый путь к оптимизации проводимости в гидратированных А-цеолитах.

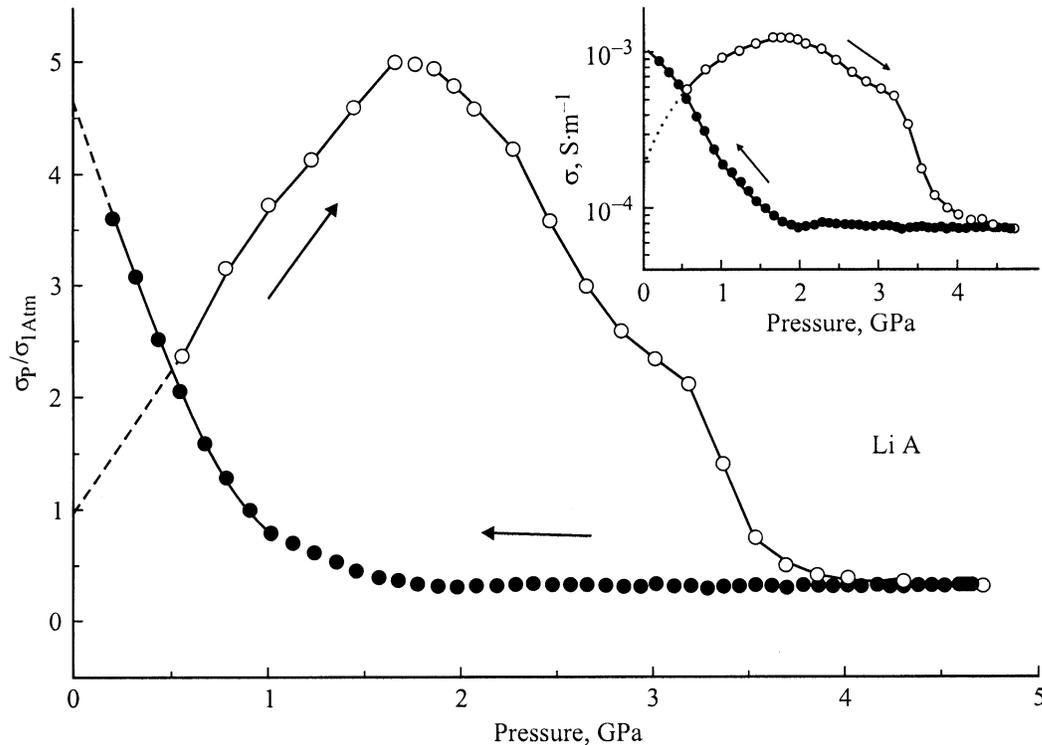
### Введение

Цеолиты — класс каркасных алюмосиликатов со структурой, построенной из  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) первичных фрагментов [1]. Фрагменты  $TO_4$  связаны так, чтобы формировать трехмерную пространственную сетку, состоящую из соединяющихся каналов и полостей. Такая структура с открытыми каналами и полостями придает цеолитам свойства, благодаря которым они применяются в промышленности, особенно как ионные обменники, молекулярные сита и катализаторы. Пространственная сетка, образованная из тетраэдрических структурных элементов на основе Al, имеет отрицательный заряд, поэтому катионы дополняют эту структуру для сохранения электронейтральности. Способность катионов диффундировать сквозь большую открытую цеолитовую структуру дает возможность получения высокой ионной проводимости в цеолитах и использования их в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах. За последние три десятилетия было сделано много попыток исследования факторов, которые управляют ионным транспортом во внешнем электрическом поле. Они рассмотрены в обзоре Калогераса и Вассиликоу-Дова [2]. Эти исследования главным образом сфокусированы на влиянии температуры, содержания воды и природы катиона на проводимость, а также на свойства диэлектрика, однако мало известно о влиянии высокого давления на цеолитовую структуру и ионный транспорт. Недавно мы сообщали о результатах исследований проводимости в гидратированном Na A-цеолите при изменении давления [3] и представили доказательства его аморфизации под действием давления. В этой работе сообщается о

влиянии давления при комнатной температуре на ионную проводимость трех гидратированных А-цеолитов, содержащих  $Li^+$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  катионы.

### Эксперимент

Na A-цеолит получали гидротермальным синтезом из смеси  $2SiO_2 : Al_2O_3 : 5Na_2O : 15H_2O$  при  $80^\circ C$  в течение 3.5 h, Li и K A получали обычными процессами ионного обмена. Цеолиты тщательно промывали дистиллированной водой, чтобы удалить нестехиометрический катион. Кристалличность образца и состав подтверждали методом рентгеновской дифракции (Philips PW1050 и Rigaku Geigerflex CN2029 дифрактометры с Cu K $\alpha$ - и Co K $\alpha$ -излучением соответственно) и рентгеновской флюоресценции (Philips PW1450). Полученные цеолиты имели соотношение концентраций  $M : Si : Al$  ( $M = Na, Li$  или  $K$ ), равное 1 : 1 : 1. Каждый полученный цеолитовый порошок хранили над насыщенным раствором  $NH_4Cl$  при комнатной температуре в течение нескольких дней перед экспериментом, чтобы гарантировать полную гидратацию. Эксперименты при высоком давлении проводили в 200 тонной кубической пресс-наковальне, описанной ранее [4], и давление калибровалось с использованием известных точек перехода стандартов: Bi, Ti и Ba. Внутри пиррофиллитовой ячейки уплотненный порошковый образец содержался в цилиндрическом контейнере из нитрида бора с платиновыми электродами в каждом конце образца (диаметр 1 mm, толщина 0.4 mm). Для предотвращения поверхностной проводимости вокруг образца использовали заземленное платиновое защитное



**Рис. 1.** Зависимость ионной проводимости гидратированного цеолита Li A, приведенной к исходной проводимости при давлении 1 Atm от давления. На вставке показана абсолютная величина проводимости.

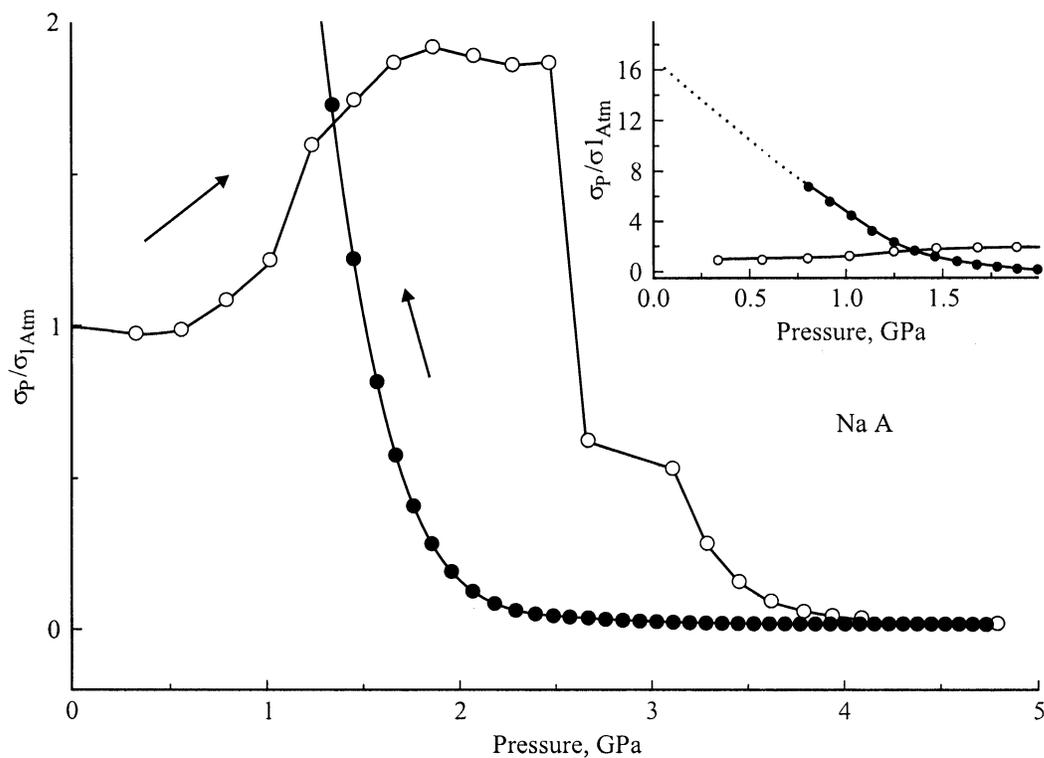
кольцо. Проводимость измеряли на частоте 1 kHz с помощью LCR-измерителя (Stanford Research SR720). Дифрактометрию образцов, подвергнутых воздействию высоких давлений, проводили при давлении 1 Atm и температуре 22°C.

## Результаты и обсуждение

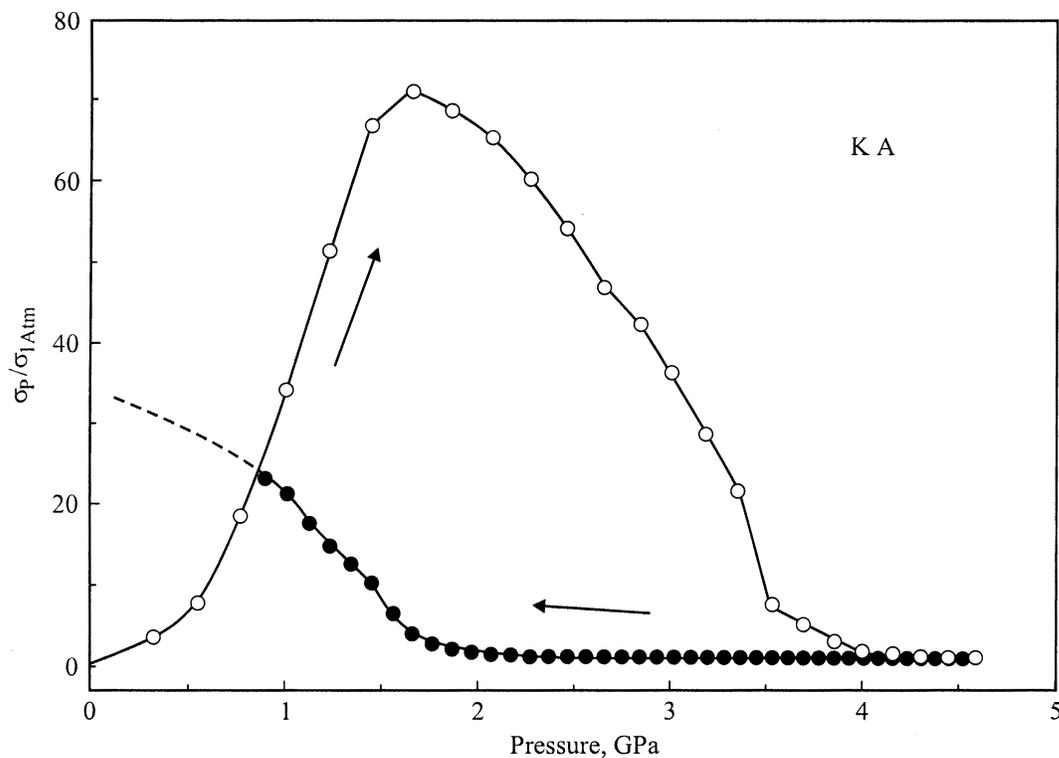
На рис. 1–3 представлена зависимость проводимости от давления для Li, Na и K A-цеолитов соответственно. Данные приведены к значению проводимости, полученному экстраполяцией на 1 Atm. Так как первоначальная цель этого исследования состояла в том, чтобы понять влияние давления на структуру, факт которого показан макроскопически с помощью измерений проводимости *in situ* при высоком давлении, образцы немедленно размальвались для рентгеновского дифрактометрического анализа сразу после завершения экспериментов при высоком давлении. Проводимость извлеченных образцов при атмосферном давлении не измеряли. На вставке к рис. 1 приведены значения первоначальной проводимости для Li A. Все три графика показывают одинаковое поведение при изменении давления. В области низкого давления проводимость увеличивается с давлением до максимального значения. Давления, соответствующие максимальной проводимости для Li, Na и K, все лежат в области 1.7–1.8 hPa, причем в случае Na A наблюдается самый широкий максимум. На промежуточных

давлениях проводимость уменьшается и в области самых высоких давлений стремится к величине, которая не зависит от давления. При понижении давления имеется гистерезис проводимости с замедленным восстановлением ее более высоких значений, до тех пор пока не достигнуто давление, приблизительно соответствующее давлению максимальной проводимости. По мере понижения давления проводимость продолжает увеличиваться, и при наименьшем давлении оказывается всегда выше, чем проводимость при том же самом давлении в начале эксперимента. Сравнение величины проводимости при увеличении и уменьшении давления после экстраполяции на 1 Atm показывает, что образцы, подвергнутые воздействию высоких давлений, увеличивают свою проводимость.

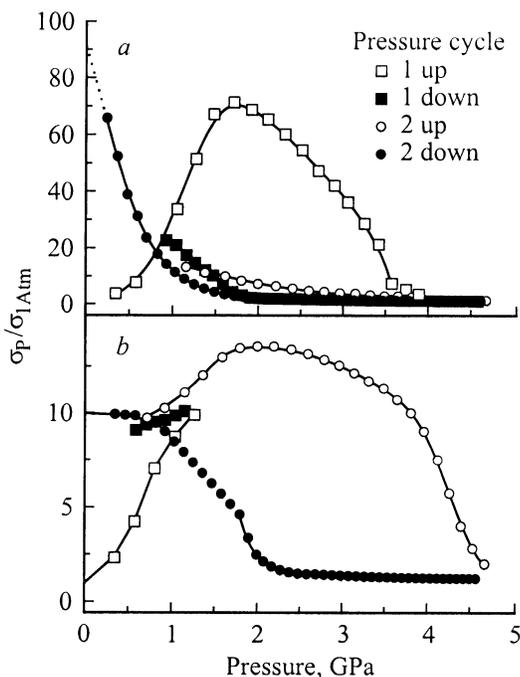
Увеличение проводимости ионных проводников при повышении давления достаточно необычно с точки зрения простых модельных представлений, использующих понятие свободного объема. Проводимость в цеолитах — ионный процесс и главным образом обусловлена подвижностью групп обменных катионов, поддерживающих электронейтральность в пределах структурных полостей [2]. В типе A-цеолитов, внешнеструктурные катионы подвижны, однако показано, что присутствие OH групп и протонов из-за гидратации увеличивает проводимость и уменьшает энергию активации проводимости из-за уменьшения притяжения катион–решетка, вызванного взаимодействием вода–катион [5]. Можно ожидать, что



**Рис. 2.** То же, что на рис. 1, для Na A-цеолита. На вставке показана область низкого давления, чтобы проиллюстрировать более высокую проводимость при понижении давления.



**Рис. 3.** То же, что на рис. 1, для K A-цеолита.

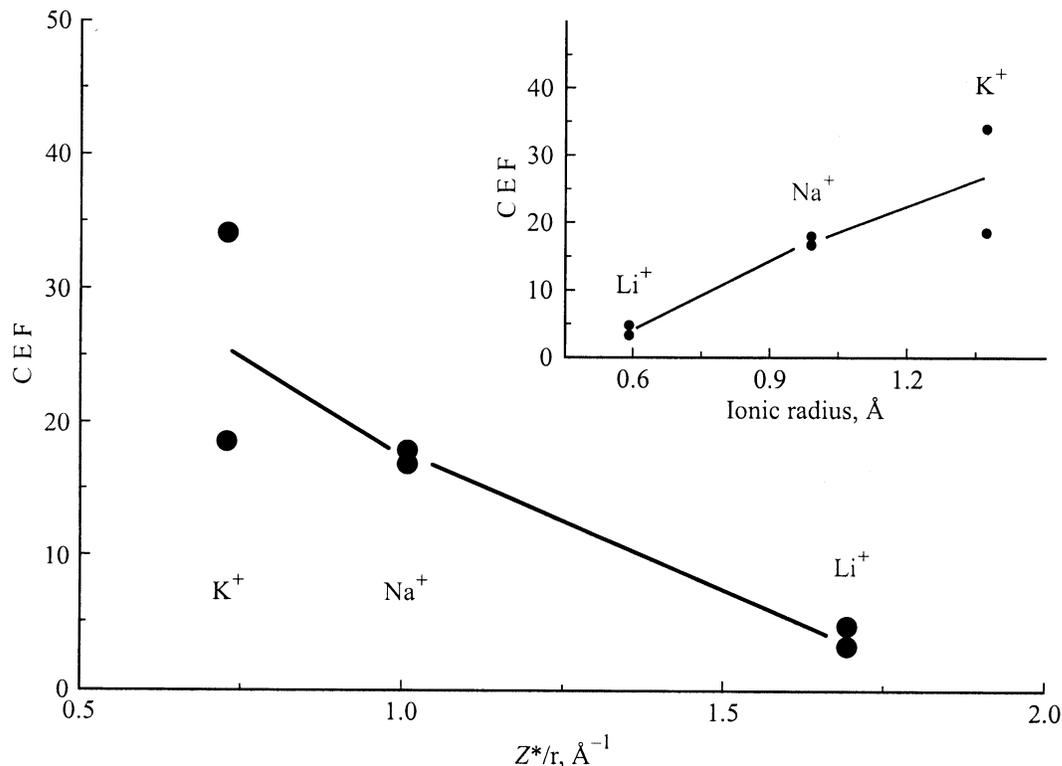


**Рис. 4.** То же, что на рис. 3, при циклировании давления. Максимальное давление на первом цикле составило, hPa: *a* — 4.6, *b* — 1.3.

влияние давления на проводимость ионного проводника аналогично его влиянию на объем. Исследования влияния давления на многие ионно-проводящие материалы различного типа показали ожидаемое уменьшение проводимости с давлением [6]. В цеолитах поэтому можно ожидать, что давление уменьшит объем и ионную подвижность и таким образом в результате влияния первого порядка проводимость должна снизиться. Для гидратированных образцов влияние второго порядка, выраженное в индуцированном давлении изменении и связывании катион–решетка и катион–вода, может также оказаться значительным и разделение различных вкладов в результирующий эффект окажется проблематичным. Переход в аморфное состояние Li А-цеолита наблюдается при давлении, совпадающем с максимумом проводимости. Поэтому в ранее проведенном исследовании [7], а также в работе Secco и Huang [3] увеличение проводимости с давлением в гидратированном Na А-цеолите обсуждали с учетом индуцированного давлением перехода в аморфное состояние Li А-цеолита при 1.8 hPa. Хотя содержание воды после экспериментов при высоком давлении не проверялось, мы предполагаем отсутствие водных потерь в течение экспериментов на основе обсуждаемого ниже поведения проводимости. Проводимость содержащих воду цеолитов, безусловно, связана с содержанием воды по обсужденным ранее причинам, а также с дополнительным вкладом гидроксильной и протонной проводимости [8]. Будем считать, что проводимость увеличивается по одному или нескольким из следующих механизмов: а) увеличение

подвижности катионов в результате способствующей ОН проводимости по механизму ”транспортное средство” [8]; б) увеличение гидроксил/протонной проводимости; в) увеличение подвижности гидратированных катионов, вызванное изменением их степени гидратации. В недавней теоретической работе [9], посвященной моделированию молекулярной динамики (МД) гидратированного Na А-цеолита, включающего нежесткую решетку, показано, что при 1 Atm каждый ион  $\text{Na}^+$  связан в среднем с двумя или тремя молекулами воды. Вообще давление приводит к увеличению координации ионов, вызывающих повышение гидратированности катионов с ростом давления. Это приводит к образованию больших по размеру и, по-видимому, менее подвижных катионных комплексов (например,  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ) может быть с лихвой компенсировано увеличением экранирования между катионом  $\text{M}^+$  и решеткой. Напротив, уменьшение гидратации катиона привело бы к меньшим по размерам катионным комплексам (например,  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ) с увеличенным взаимодействием между катионом и решеткой.

Чтобы проверить вышеупомянутую интерпретацию, были проведены две серии экспериментов. В первой серии было проведено циклирование давления на K А-цеолите, чтобы посмотреть, как влияют многочисленные циклы обработки высоким давлением на проводимость. Результаты представлены на рис. 4. На рис. 4, *a* монотонное уменьшение проводимости в процессе второго сжатия является ожидаемым эффектом для контролируемого изменением свободного объема ионного транспорта в материале, не имеющего никаких изменений структуры кристаллической решетки. Отсутствие при повторном увеличении давления какого-либо указания на индуцированный давлением переход в аморфное состояние свидетельствует о неполном восстановлении кристаллической структуры после первого возвращения к давлению 1 hPa. Такая интерпретация подтверждается ИК спектрами [7], так же как и рентгеноструктурными данными, полученными для образцов, подвергнутых воздействию высокого давления. Второе понижение давления, однако, приводит к коэффициенту усиления проводимости (CEF)  $\sim 90$  или проводимости, почти на 2 порядка величины большей, чем начальная проводимость. Большой CEF после второго цикла по сравнению с первым циклом также виден и на рис. 3. Это может указывать на необратимость индуцированного давлением изменения гидратации катиона. Задержка частиц с высокой подвижностью в материале, частично вернувшись в кристаллическое состояние при снижении давления, блокирует высокую проводимость преаморфной фазы высокого давления. Если высокая проводимость сохраняется в образцах, прошедших обработку давлением (что требует проверки с помощью измерений проводимости при 1 Atm), это означает, что обработка давлением открывает новый неожиданный путь оптимизации проводимости гидратированных А-цеолитов, что может быть полезно при их применении в различных устройствах.



**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов усиления проводимости (CEF) для Li, Na и K А-цеолитов от отношения заряд/радиус. CEF получены из данных первого цикла давления аналогичных данным, приведенным на рис. 1–3 и 5. На вставке приведена зависимость CEF от ионного радиуса катиона.

Вторая серия опытов также включала циклирование давления, но с максимальным давлением первого цикла ниже давления, соответствующего максимуму проводимости. На рис. 4, *b* показано увеличение проводимости в ходе первого сжатия и более медленное уменьшение проводимости в ходе первого понижения давления. В ходе второго сжатия проводимость возобновляет увеличение до максимального значения, как предварительно и наблюдалось в экспериментах с одним циклом. Второе понижение давления снова показывает ход зависимости подобный экспериментам с одним циклом.

Совпадение величины давления, соответствующего максимуму проводимости, с давлением, при котором происходит переход в аморфное состояние, ставит перед нами следующий вопрос: действует ли вода как опора для цеолитовой решетки? В этом контексте интересно рассмотреть положение молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , определенное при моделировании МД [9] для давления 1 Atm. Молекулярная вода расположена в больших  $\alpha$ -полостях и способна двигаться внутри и между  $\alpha$ -полостями. В  $\alpha$ -полостях каждой элементарной ячейки содержится более 20 молекул воды. В работе [9] приводится средняя заселенность, равная 24.25 молекул воды на элементарную ячейку, в то время как в [10] сообщают о средней заселенности 22.9 на основе рентгеновского анализа. Моделирование МД показывает, что атомы водорода вообще ближе

к стенкам полостей, чем атомы кислорода воды. Хотя существует движение в пределах/между  $\alpha$ -полостями, имеются привилегированные участки в пределах каждой  $\alpha$ -полости и молекулы воды мигрируют между этими участками. Участки, где 90% молекул воды находится большую часть своего времени, однако, расположены между 3 и 6  $\text{\AA}$  от центра полости. Следовательно, существует приблизительно сферический объем низкого содержания воды в пределах полости с радиусом всего лишь 3  $\text{\AA}$ . Это означает, что  $\alpha$ -полости имеют внутреннее "выстраивание" молекул воды с большинством атомов кислорода, ориентированных к центру полости. Такая ориентация при низком давлении, когда вблизи центра полости существует пространственный отрицательный заряд, приводит к электростатическому отталкиванию заряда, что обеспечивает дополнительную опору для цеолитовой решетки на сжатие. Уменьшение объема при увеличении давления приводит к более сильному отталкиванию, что следует из обратной квадратичной зависимости электростатической силы отталкивания от расстояния. Однако при достаточно высоком давлении и, возможно, вследствие динамического характера "выстраивания" молекул воды в полости и неустойчивости асимметричного распределения заряда полость начинает сжиматься. Если предполагаемый механизм опоры справедлив, то для всех [9] изучаемых здесь полностью

гидратированных А-цеолитов можно ожидать сжатие решетки при близких давлениях, что мы и наблюдаем. Запланированные эксперименты на безводных цеолитах А помогут проверить эту гипотезу, а моделирование МД для плотного гидратированного цеолита А дало бы объяснение этого вопроса.

Величина усиления проводимости при 1 Atm как результат влияния давления представлена на рис. 5 в виде зависимости коэффициента усиления проводимости от отношения заряда к радиусу катиона и от его размера. Если бы все сводилось только к размерам иона, то следовало бы ожидать зависимость CEF от ионного радиуса, обратную, нежели мы имеем на вставке к рис. 5. Имеющуюся зависимость коэффициента усиления проводимости от размера иона в ряду изовалентных катионов можно объяснить, только приняв во внимание взаимодействие катион–решетка. Большой катион K<sup>+</sup> взаимодействует слабо с цеолитовой решеткой по сравнению с меньшим катионом Li<sup>+</sup> из-за более низкой энергии поляризации K<sup>+</sup>. Это очевидно из основного графика рис. 5, который показывает ожидаемый наклон зависимости коэффициента усиления проводимости по мере уменьшения поляризуемости. Сказанное согласуется с высказанной ранее идеей индуцированного давлением увеличения степени гидратации. Планируются дальнейшие исследования с внешнеструктурными катионами Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>, чтобы проверить, могут ли быть достигнуты еще большие коэффициенты усиления проводимости. Тенденция, наблюдаемая для трех изученных в этом исследовании катионов, может однако быть ограничена стерическими препятствиями в случае Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup>.

## Заключение

Влияние давления на ионную проводимость гидратированных цеолитов, содержащих для баланса заряда катионы Li, Na и K, осложнено присутствием воды. При давлениях до ~ 1.7 hPa повышенная проводимость может быть обусловлена катионной проводимостью с участием гидроксила [10], гидроксил/протонной проводимостью и/или изменением (возможно увеличением) степени гидратации катиона, приводящим к образованию более подвижных частиц. Проводимость уменьшается при более высоких давлениях из-за индуцированного давлением перехода в аморфное состояние и, как следствие, исчезновением полостей и каналов, служивших для перемещения катионов. При снижении давления наблюдавшиеся при сжатии значения проводимости не воспроизводятся и после нескольких циклов сжатия и декомпрессии образцов, при низком давлении их проводимость на 2 порядка величины больше, чем до начала обработки. Эксперименты по циклированию давления согласуются с вышеупомянутой интерпретацией. Эти результаты показывают, что обработка давлением открывает новый путь к оптимизации проводимости в

гидратированных А-цеолитах, что может представлять интерес для их применения в различных устройствах.

Мы благодарны R. Tucker за изготовление ячеек для работы при высоких давлениях.

Работа поддержана грантом Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada для RAS и YH. RAS благодарит Alexander von Humboldt Foundation за финансовую поддержку в виде стипендии и членов Bayerisches Geoinstitut за поддержку при написании работы.

## Список литературы

- [1] *Introduction to Zeolites Science and Practice* / Ed. van Bekkum H., Flanigen E.M. & Jansen J.C. Amsterdam: Elsevier Science, 1991.
- [2] Kalogeras J.M., Vassilikou-Dova A. // *Cryst. Res. Technol.* 1996. Vol. 31. P. 693.
- [3] Secco R.A., Huang Y. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1999. In Press.
- [4] Secco R.A. // *Can. J. Phys.* 1995. Vol. 73. P. 287.
- [5] Stamires D.N. // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 35. P. 3174. Jansen F.J., Schoonheydt R.A. // *Advances in Chemistry Series* / Ed. W.M. Meier, J.B. Uytterhoeven. Vol. 121. Washington, DC: Amer. Chem. Soc., 1973. P. 96.
- [6] Allen P.C. & Lazarus P.C. // *Phys. Rev. B.* 1978. Vol. 17. P. 1913. Samara G.A. // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23. P. 575. Secco R.A., Secco E.A. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1992. Vol. 53 (6). P. 749. Ault K.M., Secco R.A. // *Sol. St. Ionics.* 1996. Vol. 89. P. 37. Secco R.A., Secco E.A. // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56. P. 3099. Secco R.A., Secco E.A., Chen Q. // *Sol. St. Ionics.* 1998. Vol. 110. P. 283.
- [7] Huang Y. // *J. Mater. Chem.* 1998. Vol. 8. P. 1067.
- [8] Krogh Anderson E., Krogh Anderson J.G. & Skou E. // *Chemistry of Solid State Materials* / Ed. P. Colomban. Vol. 2. Cambridge Univ. Press, 1992.
- [9] Faux D.A., Smith W., Forester T.R. // *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. P. 1762.
- [10] Gramlich V. & Meier W.M.Z. // *Z. Kristallogr.* 1971. Vol. 133. P. 134.