

- водородов.— В кн.: IV Всесоюз. конф. по жидкофазному окислению органических соединений: Тез. докл., Баку, ИНХП АН Аз. ССР, 1979, ч. 1, с. 66.
5. *Комплексообразование металлов переменной валентности со спиртами* / Р. Б. Свистыч, Н. Н. Ржевская, О. П. Яблонский и др.— Кинетика и катализ, 1977, 18, вып. 1, с. 76.
6. *Sakota K., Kamiya I., Ohta N.* The autoxidation of toluene catalysed with cobalt monobromide in acetic acid.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, N 3, p. 641.

Отд-ние нефтехимии Ин-та физ.-органич. химии Поступила 10.08.84
и углехимии АН УССР, Киев

УДК 541.128.13

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИЛИКАГЕЛЯ

В. А. Тищенко, Г. М. Козуб, А. А. Чуйко

Введение ионов металлов в матрицу кремнезема оказывает существенное влияние на его физико-химические и электрофизические свойства [1—3]. Модифицирование дисперсных кремнезёмов оксидами металлов является одним из путей получения селективных сорбентов [4].

В данной работе исследована электропроводность силикагелей, содержащих небольшие (до 3 % (мас.)) добавки алюминия, бора, марганца и циркония. Образцы готовили методом совместного осаждения гидрогеля силиката натрия с солью соответствующего металла [2].

Удельную электропроводность σ определяли по измерениям электрического сопротивления прессованных образцов цилиндрической формы диаметром 10 мм и толщиной 3—5 мм. Для измерений была использована методика, описанная в работах [3, 5]. Зависимость σ от

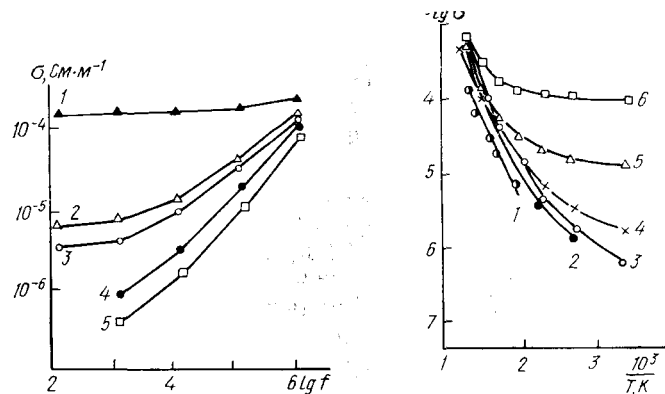


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности σ от частоты приложенного поля ($\lg f$) для SiO_2 с добавками Al^{3+} (1), V^{3+} (2), Zr^{4+} (3), Mn^{2+} (4) и без них (5) при 770 К.

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности SiO_2 с добавкой Al^{3+} на разных частотах: 1—постоянный ток, блокирующие электроды; 2— 10^2 Гц; 3— 10^3 ; 4— 10^4 ; 5— 10^5 ; 6— 10^6 Гц.

частоты приложенного электрического поля при температуре 770 К показана на рис. 1. Как видно, добавки металлов увеличивают электропроводность SiO_2 , для которого без добавок и с добавкой Mn^{2+} в интервале частот от 10^3 до 10^6 Гц σ увеличивается на 2 порядка (кривые 4, 5). Наименее выражена зависимость σ от частоты для образца с добавкой Al^{3+} (кривая 1). Различия в электропроводности уменьшаются при увеличении частоты электрического поля. Поскольку при низких частотах сопротивление образцов определяется барьерами между отдельными зёрнами, а содержание примесей и способ их введения одинаковы для всех объектов, то характеристики потенциальных барьеров зависят от природы примеси (рис. 1).

Электропроводность σ диэлектриков (SiO_2) зависит от частоты приложенного электрического поля. Увеличение проводимости с повышением частоты связано с прыжковым характером движения заряженных частиц (ионов, поляронов) [6]. С увеличением температуры проводимость осуществляется по активационному механизму и зависимость от частоты сглаживается.

Как видно на примере образца с добавкой Al^{3+} , кривые $\lg \sigma - 1/T$, снятые на разных частотах, сближаются при повышении температуры (рис. 2). Не столь это выражено на образцах с добавками V^{3+} и Zr^{4+} .

Независимость σ от частоты электрического поля описана в работе [10] для кварца при температурах 870—1000 К. Авторы ее рассматривают резко выраженную зависимость σ от частоты при температурах 300—870 К как проводимость утечки диэлектрика, в то время как в области высоких температур кварц ведет себя как ионный проводник. Из рис. 1 видно, что при постоянной температуре $\sigma(\text{Al}^{3+}) > \sigma(\text{V}^{3+}) > \sigma(\text{Mn}^{2+}) > \sigma(\text{SiO}_2)$. Одной из причин, объясняющих такую последовательность изменения σ , может быть изменение подвижности примесных ионов. Эффективные радиусы ионов изменяются в последовательности [7]: $r_{\text{Mn}^{2+}} > r_{\text{Zr}^{4+}} > r_{\text{Al}^{3+}} > r_{\text{V}^{3+}}$, однако электропроводность образца с добавкой Al^{3+} на порядок выше, чем с добавкой V^{3+} (при низких частотах).

Раздельное определение ионной и электронной компонент проводимости по методу блокирующих электродов [5] показало, что электронная компонента σ наблюдается только для образца с добавкой алюминия. Согласно [8], при введении в SiO_2 Al^{3+} образуется заряженный дефект, служащий центром захвата электрона. При термоактивации и наложении внешнего электрического поля захваченный электрон делокализуется и участвует в переносе электрического тока [4]. Однако электронная проводимость не реализуется при добавке бора, валентность которого та же, что и у алюминия. Вероятно, примесные ионы V^{3+} также могут захватывать электрон, однако связь его сильнее, чем с ионами Al^{3+} . Причиной этому может быть различие электроотрицательностей элементов [9]: 2,01 у V^{3+} и 1,47 у Al^{3+} [7]. При добавках марганца и циркония наблюдавшаяся ионная проводимость обусловлена подвижными ионами примесей. Внедрение этих ионов в матрицу SiO_2 может быть затруднено вследствие существенно большего эффективного радиуса этих ионов (0,73 для Zr^{4+} и 0,8 для Mn^{2+}) по сравнению с ионом Si^{4+} (0,4).

Таким образом, процессы электропереноса в кремнеземах, содержащих примесные ионы металлов, зависят от природы и характера внедрения примесей в матрицу SiO_2 .

1. Исследование природы центров люминесценции аморфного кремнезема / А. М. Еременко, А. Г. Тропинов, Н. П. Смирнова, А. А. Чуйко.— Теорет. и эксперим. химия, 1981, 17, № 3, с. 385—391.
2. Спектры люминесценции ферросиликагелей / И. П. Белецкий, А. Г. Тропинов, Ю. И. Горлов, А. А. Чуйко.— Докл. АН УССР, 1981, № 1, с. 46—48.
3. Электропроводность ферросиликагелей / Г. М. Козуб, В. А. Тищенко, И. П. Белецкий, В. И. Зарко, А. А. Чуйко.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 2, с. 217—219.
4. Белецкий И. П., Горлов Ю. И., Чуйко А. А. Электронное состояние ионов Fe^{3+} в ферросиликагелях.— Коллоид. журн., 1985, 47, № 1, с. 134—137.
5. West R. W., Tallan N. M. High temperature transference number determination by polarization measurements.— J. Appl. Phys.— 1965, 36, N 2, p. 543—547.
6. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков.— Киев: Вища шк., 1980.—397 с.
7. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Иденбом В. Л. Современная кристаллография.— М.: Наука, 1979.—Т. 2. 359 с.
8. Казанский В. Б. Природа дырочных радиационных дефектов на поверхности окислов и их роль в адсорбции и катализе.— Кинетика и катализ, 1978, 19, вып. 2, с. 279—292.
9. Дефекты в оксидах элементов переменной валентности / В. С. Грунин, З. П. Зонн, И. Б. Патрина и др.— В кн.: Проблемы теоретической кристаллохимии сложных оксидов. Л.: Наука, 1982, с. 66—90.
10. Глушкова Т. М., Фирсова М. М. Об электропроводности кварца в переменном электрическом поле.— Кристаллография, 1967, 12, № 6, с. 1000—1006.

Ин-т физ. химии АН УССР, Киев

Поступила 27.06.84