

Διελεύρη και Τελείωτη Φαρμακοσκοπία μεταρρυθμισμένης πολυεπίπεδης της σφραγίδας επίδρασης [Σεμινάριο, 1991-201]

Χ ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΟ ΣΥΝΕΔΡΙΟ

ΦΥΣΙΚΗΣ

ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΣ

I. Καρδούτης; -- p. 283

The material studied belongs to the class of molten, crystalline microporous aluminosilicate minerals with extensive tetrahedral framework. Their unusual catalytic behavior is associated with parameters like the distance between the sites and the mobility of the cations and anions sites. In order to study their properties we have parallel investigations of the material's dielectric response by means of the usually used alternating current (TSDC), and dielectric absorption spectroscopy (DPS) under conditions of varying polarization, frequency and temperature. The results presented show the mechanism of analysis from thermal treatments induced (TSDC) spectra and the have also changes in the absorption of OH and H₂O molecules, as well as infrared absorption bands at the range of heating up to 1000°C.

Ε. Μετατροπή

Σε διάλογο ενισχύεται ότι η απόλυτη επιτάχυνση σύμφωνα με την ηλεκτρολιτική μετατροπή προβλέπεται. Λόγω της λεπτής σύστασης από διαπονθόδιο μικρού καλύπτοντας μεταξύ της την προστασία της θερμότητας της Η₂T, Η₂O, Ο₂, Κ⁺ και Χ⁺ κατανομή της οργανικής ΟΗ₂H₂, Η₂A, CH₃H₂ κλπ.

Η εργασία για την ανάλυση της της πολυεπίπεδης της σφραγίδας λειτουργεί όπως περιγραμμένο στην πρώτη φάση της παραγωγής συστήματος, μεταξύ της πρώτης παραγωγής της σφραγίδας κατά την οποία στην έργα της δούλια πάσις και συγχρόνως στην παραγωγή της σφραγίδας. Συνομιλούνται μετατροπές να αναφέρονται στη σφραγίδα της σφραγίδας που προστατεύεται από την έργα της πρώτης παραγωγής της σφραγίδας.

ΠΡΑΚΤΙΚΑ

ΔΕΛΦΟΙ 18-21 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1994

Εγγραφές στην πρώτη φάση της παραγωγής της σφραγίδας που προστατεύεται από την έργα της πρώτης παραγωγής της σφραγίδας. Συγχρόνως μετατροπές που προστατεύεται από την έργα της πρώτης παραγωγής της σφραγίδας. Συγχρόνως μετατροπές που προστατεύεται από την έργα της πρώτης παραγωγής της σφραγίδας.

**Διηλεκτρική και Υπέρυθρη Φασματοσκοπία μονοκρυστάλλων και
πολυκρυστάλλων του ορυκτού στιλβίτη [Ca₄NaAl₉Si₂₈O₇₂·30H₂O]**

I. Καλογεράς¹, A. Βασιλικού-Ντόβα¹, A. Μαγκανάς², Δ. Κωστόπουλος³,
X. Λόντος¹, Λ. Φύτρος¹.

¹Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Φυσικής, Τομέας Φυσικής Στερεάς Κατάστασης,
Πανεπιστημιόπολις, 157 84 Ζωγράφου

²Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας-Πετρολογίας,
Πανεπιστημιόπολις, 157 84 Ζωγράφου

³Π. Τ. Δ. Ε. Πανεπιστήμιο Αθηνών

Το μελετούμενο υλικό ανήκει στην κατηγορία των ζεολίθων (zeolites), κρυσταλλικών αλουμινοπυριτικών ορυκτών με εκτεταμένες βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές. Η εξέχουσα καταλυτική τους συμπεριφορά συναρτάται με παράμετρους όπως η κατανομή σε ενδοπλεγματικές θέσεις, και ευκινησία των πολικών μορίων και ιοντικών ομάδων. Στην εκτίμηση των παραπάνω συντελεί η συνδιασμένη καταγραφή και διερεύνηση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς του υλικού μέσω της τεχνικής των Θερμικά Διεγειρόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDCs) και της Φασματοσκοπίας Διηλεκτρικής Χαλάρωσης (DRS). Παράλληλα, προσπάθεια έχει καταβληθεί για την εύρεση της εξάρτησης των μηχανισμών αυτών από θερμικές κατεργασίες των διεγμάτων. Μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) καταδεικνύουν μεταβολή της συγκέντρωσης ιόντων OH⁻ (3680-3220cm⁻¹) και μορίων H₂O (1650-1640cm⁻¹) στις πλεγματικές κοιλότητες καθώς και δομικές μεταβολές, συνέπεια θερμάνσεων σε υψηλές θερμοκρασίες.

The material studied belongs in the category of zeolites, crystalline microporous aluminosilicate minerals with extensive technological applications. Their prominent catalytic behaviour is associated with parameters like the distribution in interstitial sites and the mobility of the counterions and absorbate groups. In order to study relevant properties we have conducted parallel investigations of the material's dielectric response by means of the thermally stimulated depolarization currents (TSDCs) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS) under conditions of varying polarization, hydration and temperature. Efforts have also been made to assess the mechanisms' dependence from thermal treatments. Infrared (IR) spectroscopic studies have showed changes in the concentration of OH⁻ ions and H₂O molecules, as well as structural transformations, as a result of heating up to 600°C.

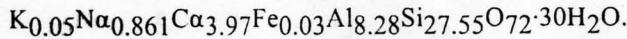
1. Εισαγωγή

Οι ζεόλιθοι συνιστούν μια εξέχουσα κατηγορία ανόργανων στερεών ηλεκτρολυτών με εκτεταμένο τρισδιάστατο δίκτυο καναλιών συνιστούμενο από διασυνδεδεμένες μοριακές κοιλότητες διαστάσεων ικανών για την προσόρφηση ιοντικών (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Rb⁺ κ.α.) και μοριακών ομάδων (NH₃, H₂O, CH₃OH, κ.α.).

Η μελέτη, κατά το διάστημα κυρίως των τελευταίων τεσσάρων δεκαετιών, των φαινομένων διηλεκτρικής χαλάρωσης και των μηχανισμών ιοντικής αγωγιμότητας στους ζεόλιθους καλύπτει ένα σημαντικό κομμάτι έρευνας πάνω στις δομές αυτές και σχετικά συμπεράσματα έχουν αξιοποιηθεί πολύπλευρα. Συνοψίζοντας μπορούμε να αναφέρουμε οτι οι μηχανισμοί αγωγιμότητας και διηλεκτρικής χαλάρωσης, καθώς και οι σχετικές με αυτούς θερμοδυναμικές παράμετροι, παρουσιάζουν σημαντική εξάρτηση από το είδος (απόλυτο μέγεθος και φορτίο) και πυκνότητα (απόλυτος αριθμός και κατανομή σε ομάδες μεσοπλεγματικών θέσεων) των φορέων ρεύματος, μια και αυτές οι παράμετροι προσδιορίζουν την ισχύ των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων. Επιπρόσθετα, ο τρισδιάστατος πίνακας (μέγεθος πόρων και διασύνδεση, κατανομή Si/Al τετραέδρων), που επιδρά στο ρυθμό άλματος, και οι εργαστηριακές προεργασίες στα δείγματα (χημικές και θερμικές κατεργασίες, ελεγχόμενη έγχυση απορροφητών κ.α.) συνιστούν παράγοντα αλλαγής και στις αλληλεπιδράσεις κατιόντων-πλέγματος. Από το 1986 οπότε οι Glazun και Khasanov [1] παρουσίασαν τα πρώτα TSDC φάσματα συνθετικών ζεολίθων, μόλις πρόσφατα εμφανίστηκαν εκτεταμένες μελέτες TSDC συνθετικών [2] και για πρώτη φορά μονοκρυστάλλων φυσικών ζεολίθων [3].

2. Λομή και πειραματικά στοιχεία

Το μελετούμενο υλικό είναι μονοκρύσταλλοι διαυγούς και άχρωμου στιλβίτη (Poona, Maharashtra State, India) με χημικό τύπο:



Οι μετρήσεις θερμορεύματος έχουν πραγματοποιηθεί στην θερμοκρασιακή ζώνη 100-300K, σε ατμόσφαιρα αζώτου και ατμοσφαιρική πίεση. Η πειραματική συσκευή, καθώς και συνοπτική αναφορά του θεωρητικού υποβάθρου της τεχνικής TSDC έχουν παρουσιαστεί σε παλαιότερη δημοσίευση [3]. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις στη ζώνη συχνοτήτων 5mHz-100Hz πραγματοποιήθηκαν με την χρήση αναλυτή συχνότητας FRA (Solatron Frequency Response Analyser) ενώ η μέθοδος TDR (Time-Domain Reflectometry difference method) χρησιμοποιήθηκε για την κάλυψη της περιοχής 100kHz-1GHz. Τα φάσματα υπέρυθρου IR (Infrared) του στιλβίτη έχουν ληφθεί στην περιοχή RT-600°C με χρήση ενός Jasco IR-700 υπέρυθρου φασματογράφου διπλής δέσμης, σε λειτουργία στην περιοχή κυματαριθμών 4000-400cm⁻¹. Τα χρησιμοποιούμενα δείγματα-ταμπλέτες έγιναν αναμειγνύοντας 0.5gr KBt με 4.5mg τ στιλβίτη και στερεοποίηση του μείγματος υπό εξωτερική μηχανική πίεση.

3. Αποτελέσματα και συζήτηση

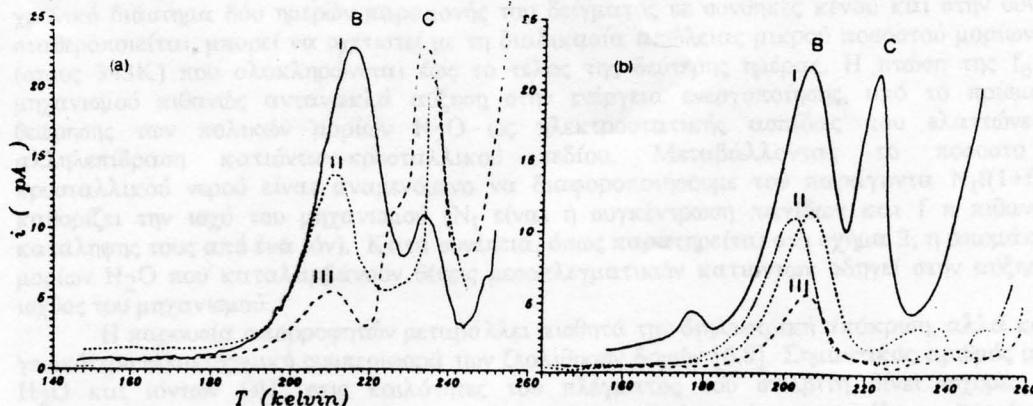
Σε προηγούμενη εργασία έχουμε παρουσιάσει μια αναλυτική περιγραφή του φάσματος των θερμικά διεγειρόμενων ρευμάτων αποπόλωσης του φυσικού στιλβίτη [3,4], με βάση την οποία, επικαλυπτόμενες ζώνες στην περιοχή 120-140K έχουν συσχετιστεί με ζώνη διηλεκτρικής απορρόφησης μεγίστου στα 30MHz και αποδίδονται στην περιστροφική χαλάρωση των πολικών μορίων H₂O στους πόρους του υλικού. Παράλληλα, ισχυρά d.c. (TSDC) και a.c. (DRS) ρεύματα αγωγιμότητας αποδίδονται, με βάση και τη βιβλιογραφία των ζεολιθικών δομών [5], στους μακράς εμβέλειας μηχανισμούς άλματος των μεσοπλεγματικών ιόντων Na⁺ και/ή Ca²⁺. Οι μηχανισμοί αυτοί ενισχύονται από την προσρόφηση μορίων νερού ενώ δεν μπορεί να αποκλισθεί και η συνεισφορά πρωτονίων στην αγωγιμότητα.

Δύο ζώνες θερμορεύμάτων (B και C) εμφανίζονται στην ενδιάμεση θερμοκρασιακή περιοχή του φάσματος TSDC (Σχήμα 1). Η διπολική προέλευση της εκτενώς μελετημένης ζώνης B υποστηρίζεται (i) από την σταθερότητα της θέσης εμφάνισης της με μέγιστο $T_M = 210 \pm 5\text{K}$, και (ii) την συνεπή συμπεριφορά της σε μετρήσεις με χρήση της τεχνικής της επιλεκτικής πόλωσης (thermal sampling) [3] και τη χρήση ειδικών διαμορφώσεων μονωτικών ηλεκτροδίων (Σχήμα 1).

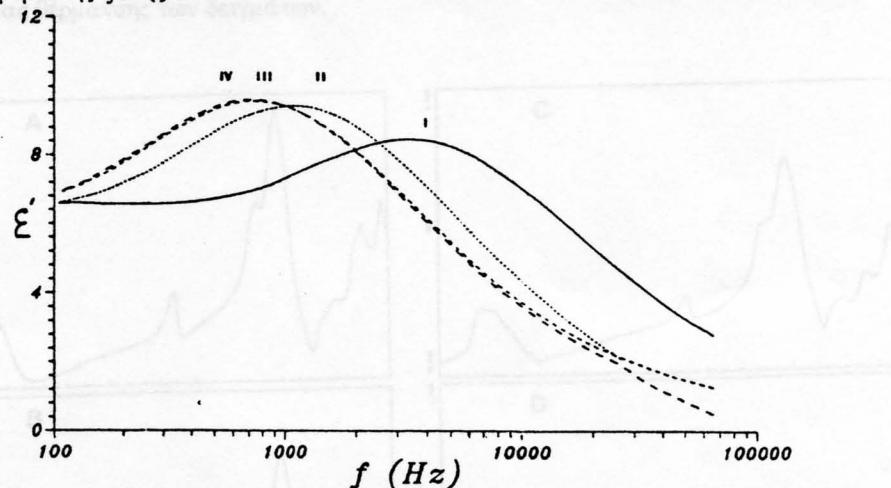
Η ελάττωση του μεγίστου κορυφής στις MISIM, MSIM/MSIM και MISIM διαμορφώσεις ηλεκτροδίων δεν είναι ασυνεπής με ένα διπολικό χαρακτηρισμό [2] και γενικά σχετίζεται με την ελάττωση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου πόλωσης, μερικώς από τη διαμόρφωση φορτισμένων επιπέδων στην επιφάνεια επαφής ηλεκτροδίων-δείγματος. Οι μέσες τιμές των παραμέτρων διηλεκτρικής χαλάρωσης της εξίσωσης Arrhenius [$\tau(T) = \tau_0 \exp(W/kT)$] για την κορυφή B έχουν υπολογιστεί, για την ενέργεια ενεργοποίησης $W = 0.55\text{eV}$ και τον προεκθετικό παράγοντα $\tau_0 = 2.49 \times 10^{-12}\text{s}$. Η κορυφή διηλεκτρικών απωλειών εντοπισμένη στην συχνότητα των 0.2kHz (Σχήμα 2) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αντιστοιχεί σε μηχανισμό με παραμέτρους $W = 0.59\text{eV}$ και $\tau_0 = 0.1 \times 10^{-12}\text{s}$ και μπορεί να αποδωθεί στη χαλάρωση ιοντικού διπόλου μέσω άλματος κατιόντων, εκτίμηση που υποστηρίζεται από ανάλογες έρευνες σε πλήθος άλλων ζεολιθικών δομών που αναδεικνύουν την ζώνη των kHz ως την κύρια περιοχή χαλάρωσης των ιοντικών διπόλων.

Η εκτίμηση οτι η TSDC κορυφή B και ο μηχανισμός στην περιοχή των kHz είναι κοινής προέλευσης, και συγκεκριμένα μηχανισμός χαλάρωσης ιόντων Na⁺ με άλματα σε κενές μεσοπλεγματικές θέσεις κατιόντων, υποστηρίζεται από (i) την καλή συμφωνία στις παραμέτρους χαλάρωσης, (ii) την συγκρίση συνεισφορά τους στην διηλεκτρική σταθερά ($\Delta\varepsilon = 20.8 \pm 3.6$ για την ζώνη B των θερμορεύμάτων και $\Delta\varepsilon = 23.5 \pm 3.9$ για την DRS ζώνη απορρόφησης χαμηλών συχνοτήτων), και (iii) τους αμφίδρομους υπολογισμούς της ισοδύναμης κρίσιμης συχνότητας (f_C)

και θερμοκρασίας μεγίστου (T_M) [3]. Στην βιβλιογραφία των διηλεκτρικών ερευνών σε ζεόλιθους ανάλογοι μηχανισμοί ισοδυναμούν με την χαλάρωση διπόλων που προκύπτουν από το "νέφος" των ομάδων ενδοπλεγματικών κατιόντων και του αρνητικά φορτισμένου (λόγω της αντικατάστασης του τετραεδρικού Si^{4+} από Al^{3+}) πλέγματος [5,6].



Σχήμα 1: Αντιπροσωπευτικές TSDC καμπύλες μονοκρυστάλλων φυσικού στιλβίτη στην περιοχή (140-260)K με χρήση μονωτικών φύλλων Teflon μεταξύ των ηλεκτροδίων και του δείγματος, σε διαφορετικές διαμορφώσεις. Οι καμπύλες I, II, και III αντιστοιχούν στις MSM, MISIM/MSIM και MISIM διαμορφώσεις (M: υλικό ηλεκτροδίων-πλατίνα, S: δείγμα και I: μονωτικό υλικό). Δύο διαφορετικές καμπύλες (a και b) δίνονται για διαφορετικά δείγματα σημειώνοντας την ασυνεπή συμπεριφορά της ζώνης C.



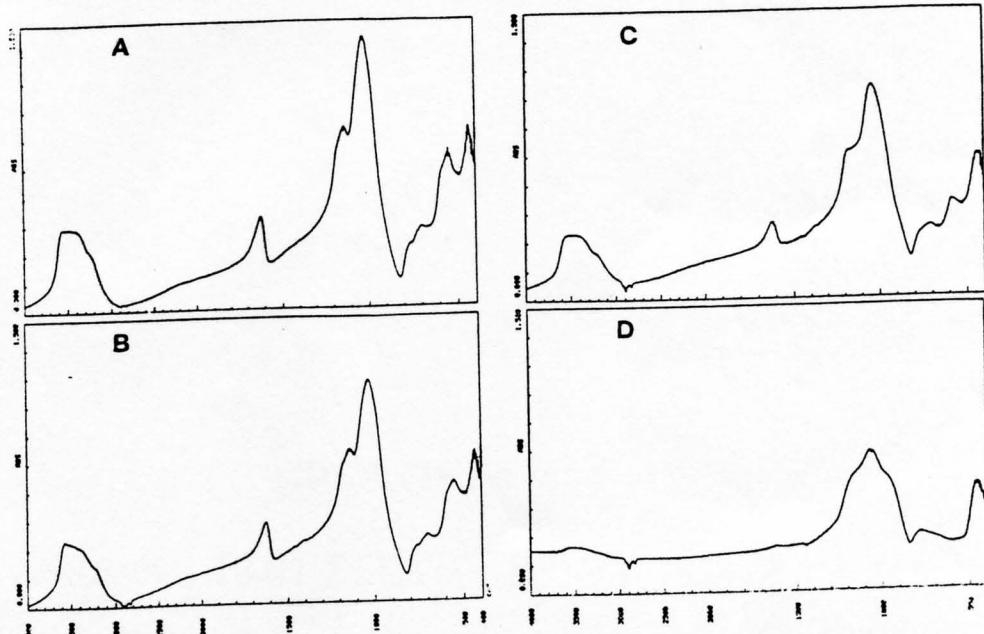
Σχήμα 2: Μεταβολή του DRS μηχανισμού χαμηλών συχνοτήτων του μονοκρυστάλλου στιλβίτη. Τα φάσματα διηλεκτρικής χαλάρωσης έχουν ληφθεί στους 343K, στο κενό και με τη χρήση μονωτικών FEP ηλεκτροδίων. Η ζώνη I έχει ληφθεί μετά από δύο ώρες σε συνθήκες κενού, και οι II, III, και IV μετά 1, 2, και 3 ημέρες αντίστοιχα.

Η ύπαρξη κατανομής στους χρόνους χαλάρωσης σε ανάλογους μηχανισμούς διηλεκτρικού εφησυχασμού ζεόλιθικών συστημάτων είναι συνήθης και σχετίζεται με πλήθος παραγόντων. Οι φραγμοί δυναμικού των κατιόντων στις θέσεις τους εξαρτώνται από τον αριθμό των τετραέδρων $[\text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}]O_4$ που περιβάλλουν την θέση, το βαθμό και το είδος σύνδεσης του κατιόντος, καθώς και την κατάληψη γειτονικών θέσεων. Η χημική και δομική ανομοιογένεια του

στιλβίτη, με την έλλειψη τάξης στην κατανομή των τετραέδρων $[Si^{4+}, Al^{3+}]O_4$, τις διαφοροποιήσεις στην σύνδεση των Na^+ με τετραεδρικά οξυγόνα και μόρια απορροφητή [7] συνιστούν σοβαρά αίτια διαφοροποίησης της ιοντικής διάχυσης μεταξύ των διαφόρων θέσεων Na στα κανάλια και έχουν ως αποτέλεσμα μηχανισμούς με διασπορά στην ενέργεια ενέργοποίησης (W) και/ή τον προεκθετικό παράγοντα (τ_0).

Η παρατήρηση οτι το μέγεθος της DRS ζώνης χαμηλών συχνοτήτων αυξάνει κατά το χρονικό διάστημα δύο ημερών παραμονής του δείγματος σε συνθήκες κενού και στην συνέχεια σταθεροποιείται, μπορεί να σχετιστεί με τη διαδικασία απώλειας μικρού ποσοστού μορίων H_2O (στους 343K) που ολοκληρώνεται έως το τέλος της δεύτερης ημέρας. Η πτώση της f_c του μηχανισμού πιθανώς αντανακλά αύξηση στην ενέργεια ενέργοποίησης, υπό το πρίσμα της θεώρησης των πολικών μορίων H_2O ως ηλεκτροστατικής ασπίδας που ελαττώνει την αλληλεπίδραση κατιόντων-κρυσταλλικού πεδίου. Μεταβάλλοντας το ποσοστό του κρυσταλλικού νερού είναι αναμενόμενο να διαφοροποιήσουμε τον παράγοντα $N_t f(1+f)$ που καθορίζει την ισχύ του μηχανισμού (N_t είναι η συγκέντρωση παγίδων και f η πιθανότητα κατάληψης τους από ένα ιόν). Κατά συνέπεια, όπως παρατηρείται στο σχήμα 2, η απομάκρυνση μορίων H_2O που καταλαμβάνουν θέσεις μεσοπλεγματικών κατιόντων οδηγεί στην αύξηση της ισχύος του μηχανισμού.

Η παρουσία απορροφητών μεταβάλλει αισθητά την διηλεκτρική απόκριση, αλλά και την γενικότερη φυσικοχημική συμπεριφορά των ζεολιθικών δομών [6,8]. Σημαντικός αριθμός μορίων H_2O και ιόντων OH^- στις κοιλότητες του πλέγματος του στιλβίτη δίνει ισχυρές ζώνες απορρόφησης στα φάσματα υπερύθρου και οι οποίες παραμένουν έντονες σε όλα τα προιόντα της ισόθερμης αποσύνθεσης του στιλβίτη. Ανάλογα συμπεράσματα έχουν αναφερθεί από τους Rykl και Pechar [9] σε δείγματα στιλβίτη από την περιοχή Rozsinka (Moravia Chechoslovakia) και IR για μετρήσεις ως και την θερμοκρασία των $1000^\circ C$. Στις IR μετρήσεις του στιλβίτη μας από την Poona (Maharastra State, India), έως θερμοκρασία $600^\circ C$ (Σχήμα 3), οι ταλαντώσεις ιόντων OH^- ($3680-3220\text{cm}^{-1}$) και μορίων H_2O [bending μορίων H_2O στην περιοχή $1650-1640\text{cm}^{-1}$ και libration στην περιοχή $530-600\text{cm}^{-1}$] δίνουν ζώνες με ένταση αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας θέρμανσης των δειγμάτων.



Σχήμα 3: IR φάσματα στιλβίτη (Poona, Maharashtra State, India) σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, (A) RT, (B) $200^\circ C$, (C) $400^\circ C$ και (D) $600^\circ C$.

Η παραπάνω ζώνη των δεσμών OH^- είναι συνδιασμός του αντισυμμετρικού κανονικού τρόπου ταλάντωσης (stretching) στην περιοχή ($3660-3360\text{cm}^{-1}$) και του κανονικού συμμετρικού τρόπου ταλάντωσης στην περιοχή ($3270-3150\text{cm}^{-1}$) [9].

Η αφυδάτωση του στιλβίτη πραγματοποιείται σε στάδια και δεν είναι πλήρης, ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ως αποτέλεσμα δομικών αλλαγών και χημικών αντιδράσεων στην τριπλέτα "μόρια. H_2O -μεσοπλεγματικά ιόντα-τετραεδρικό πλέγμα". Αξίζει να προσθέσουμε ότι οι ζώνες ταλάντωσης των δεσμών $(\text{Si},\text{Al})-\text{O}$ ($1110-760\text{cm}^{-1}$) [9] και οι εξωτερικές ταλαντώσεις μεταξύ τετραεδρων $[\text{Si}^{4+},\text{Al}^{3+}]\text{O}_4$ ($1310-1110\text{cm}^{-1}$) [9] παρουσιάζουν μικρές μεταβολές, κάτι που ενισχύει την άποψη ότι κατά την διαδικασία αφυδάτωσης και δομικών μετασχηματισμών του κρυσταλλικού πλέγματος του στιλβίτη, στοιχεία της δομής μικρής εμβέλειας διατηρούνται.

4. Αναφορές

1. Glazun B. A. and Khasanov B. G., *Zh. Fiz. Khim.* **60**, 2299 (1986).
2. Pissis P. and Daoukaki - Diamanti D., *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 701 (1993).
3. Kalogeras J. M., Vitoyianni E., Vassilikou - Dova A. and Bone S., *J. Phys. Chem. Solids* **55**, 545 (1994).
4. Kalogeras J. M. and Vassilikou - Dova A., *Eurodim 94, Abstracts*, p. 111 (1994).
5. Schoonheydt R. A., *J. Physique C6-216*, 41 (1980).
6. Jones G., *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 887 (1976); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **71**, 2085 (1975).
7. Akizuki M. and Konno H., *Am. Mineralogist* **70**, 814 (1985).
8. Stamires D. N., *J. Chem. Phys.* **36**, 3174 (1962).
9. Rukl D. and Pechar F., *Zeolites* **5**, 389 (1985).

ΠΡΑΚΤΙΚΑ
ΔΕΛΦΟΙ 18-21 ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΥ 1994