

03

Фазовые переходы воды в порах цеолита

© Г.С. Бордонский, А.О. Орлов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

E-mail: lgc255@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2018 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2018 г.

Принято к публикации 11 декабря 2018 г.

Экспериментально определены температуры фазовых переходов воды при плавлении льда в порах природного минерала цеолита с размерами пор 0.2–2 нм. Установлены три температуры с резким изменением теплоемкости и экстремумами низкочастотных электрических флуктуаций при нагревании увлажненного материала от –150 до 100°C: –20, 43 и 86°C. Эти значения связываются с плавлением полигональных структур, содержащих от 7 до 5 молекул воды.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47391.17265

Как известно, вода, находящаяся в поровом пространстве твердых материалов, замерзает при температурах ниже 0°C. В случае пор нанометровых размеров переохлаждение воды может достигать –90°C для размеров полостей ~ 2 нм [1,2].

Вместе с тем для пор с размерами менее 2 нм температура переохлаждения воды в них экспериментально практически не исследована. Поэтому неожиданными оказались результаты работ [3,4]. В [3] при компьютерном моделировании состояния воды в углеродных нанотрубках обнаружено девять фаз льда, которые определялись диаметром нанотрубок в интервале 0.9–1.7 нм и существовали при температурах от –113 до 17°C. В [4] при рентгеноструктурных исследованиях воды в однослойных углеродных нанотрубках были найдены различные полигональные структуры с числом молекул в них от 5 до 8 в зависимости от диаметра нанотрубок в интервале 1.1–1.7 нм. При этом было установлено, что температура таяния ледяных структур составляла –83, –53, 7, 27°C по мере убывания числа молекул в полигональных структурах (в сечении трубок) от 8 к 5. Этот эффект определялся чисто геометрическими размерами пор при возникновении в них замкнутых кластеров воды в виде полигонов и трансляционным повторением их структуры вдоль оси трубки. Диаметр колец (D), в которые вписаны полигоны, составлял $D = d_0 / \sin(\pi/n)$, где n — кратность полигона, d_0 — 0.28 нм (расстояние между атомами кислорода). При этом разность между диаметрами нанотрубок и D составляла 0.35 нм.

Эти результаты противоречат общей, ранее установленной тенденции понижения температуры замерзания воды в порах по мере уменьшения их размеров. Исследованные в [3,4] синтезированные пористые материалы имели фиксированные размеры диаметра цилиндрических пор. Возникает вопрос: наблюдается ли многообразие ледяных структур и фазовых переходов в порах природных материалов с широким распределением размеров и формы пор, особенно, при температурах выше 0°C в пористых средах с размерами полостей меньше 2 нм?

В настоящей работе выполнено исследование температуры фазовых превращений воды в природном минерале цеолите, имеющем поры с размерами 0.2–2 нм, в интервале от –150 до 100°C. Для измерений использовались два метода: метод измерений собственных низкочастотных электрических флуктуаций и термометрии при равномерном нагревании (охлаждении) образцов [5]. Кроме того, для определения состояния воды в порах с размерами больше 2 нм измерялось затухание микроволнового излучения в среде аналогично [6]. Схема установки для одновременного проведения тепловых и электрических измерений приведена на рис. 1. Исследовался порошкообразный цеолит из Шивытуйского месторождения, расположенного в Забайкальском крае. Размер гранул материала ~ 70 мкм. Состав минералов в образцах был следующим: ~ 90% клиноптилолит, остальные ~ 10% — монтмориллонит с примесью кварца, полевых шпатов и слоистых силикатов. Удельная поверхность пор ~ 100 м²/г, объем пор ~ 0.1 см³/г, размеры мелких пор составляли от 0.2 до 2 нм [7]. Весовая влажность исследованных образцов имела значение около 10%.

Термометрия образцов проводилась путем их нагревания от комнатной температуры до 100°C с последующим охлаждением до –150°C. Холодные образцы вторично нагревались до 100°C. Нагрев и охлаждение проводились при фиксированных значениях подвода (отвода) тепла от нагревателя и охлаждающего газа из сосуда Дьюара с жидким азотом. Время нагревания и охлаждения в интервале от 100 до –150°C около 2 ч. Точность определения температуры 1°C.

Результаты температурных измерений в виде зависимости производной температуры цеолита (T) по времени (t) для одного из исследованных образцов при его нагревании приведены на рис. 2, а. На рис. 2, б представлены результаты измерений амплитуды шумов на выходе усилителя для того же образца.

Как видно из рис. 2, а, выявляются три наиболее выраженных фазовых перехода первого рода с поглощением тепла в процессе нагревания цеолита при

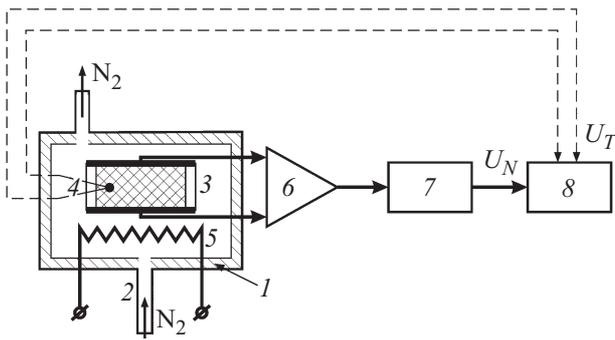


Рис. 1. Схема установки для исследования фазовых переходов воды в цеолите. 1 — термостат, 2 — трубка для подачи холодных паров азота, 3 — ячейка с порошком цеолита, 4 — термопара для измерения температуры среды, 5 — нагреватель термостата, 6 — низкочастотный усилитель с полосой 100 Hz–1 kHz, входным сопротивлением 4.7 MΩ и коэффициентом усиления 10^3 , 7 — детектор амплитуды и интегратор с постоянной времени 1 s, 8 — система сбора информации Agilent. U_T — напряжение термопары, U_N — напряжение, пропорциональное среднему значению амплитуды шума в полосе частот усилителя.

температурах -20 , 43 и 86°C . Следует отметить, что при измерении затухания микроволнового излучения на частоте 34 GHz при охлаждении цеолита, помещенного в волновод, было установлено плавное его уменьшение при температурах ниже -40°C . Это указывает на непрерывное замерзание кластеров воды в порах и пространстве между гранулами с размерами более 2 nm при температурах от 0 до -90°C . Такое же плавное изменение фазового состояния наблюдалось при нагревании образца, что приводило к отсутствию резких изменений dT/dt в области от -150 до -40°C . При оценках температур таяния воды в порах с размерами более 2 nm использованы результаты [1,2], которые представляли собой непрерывное распределение в интервале от -90 до -5°C .

При измерениях амплитуды низкочастотных шумов были выявлены области температур с резким их возрастанием, совпадающие с минимумами dT/dt при 43 и 86°C . Экстремум шумов при 43°C наблюдался при первоначальном нагревании образца от комнатной температуры до 100°C , при последующем нагревании от -150°C экстремум имел место при 86°C (рис. 2, b). Наличие выраженных экстремумов электрических флуктуаций, а также их гистерезис можно связать с фазовыми переходами при образовании (разрушении) сегнетоэлектрических фаз воды (льда) [5,8]. Обнаружение трех значений температур фазовых переходов, как представляется, связано с образованием полигональных структур в порах подходящих для них размеров при изменении температуры воды. Предполагаемые значения размеров пор и температур, при которых происходит разрушение кластеров с n -полигонами, по аналогии с данными работы [4] представлены на рис. 3. В [4] эти полигональные структуры, состоящие из молекул воды

с числом от 8 до 5, были обнаружены в углеродных нанотрубках при рентгеноструктурных исследованиях.

Таким образом, в природном цеолите, имеющем набор пор малого размера от 0.2 до 2 nm, наблюдалось несколько фазовых переходов в интервале температур от -20 до 86°C в отличие от одного фазового перехода в порах с размерами более 2 nm [1,2] в случае их фиксированных значений.

По данным термометрии в исследуемом цеолите обнаружены температуры фазовых переходов с поглощением тепла при нагревании образцов (после их предварительного охлаждения до -150°C) при -20 , 43 и 86°C . По данным электрических низкочастотных шумовых измерений экстремумы шумов наблюдались при температурах 43 и 86°C , что может быть связано с появлением сегнетоэлектрических фаз, т.е. фазовым переходом второго рода. Таким образом, переходы при 43 и 86°C являются фазовыми переходами смешанного типа.

Наличие фазовых переходов при положительных температурах соответствует результатам ранее выполненных рентгеноструктурных исследований воды в однослойных углеродных нанотрубках с фиксированным значением диаметра в интервале 1.1–1.7 nm [4]. В случае цеолита можно предположить аналогичную ситуацию с некоторым сдвигом температур фазовых переходов из-за другой геометрии порового пространства.

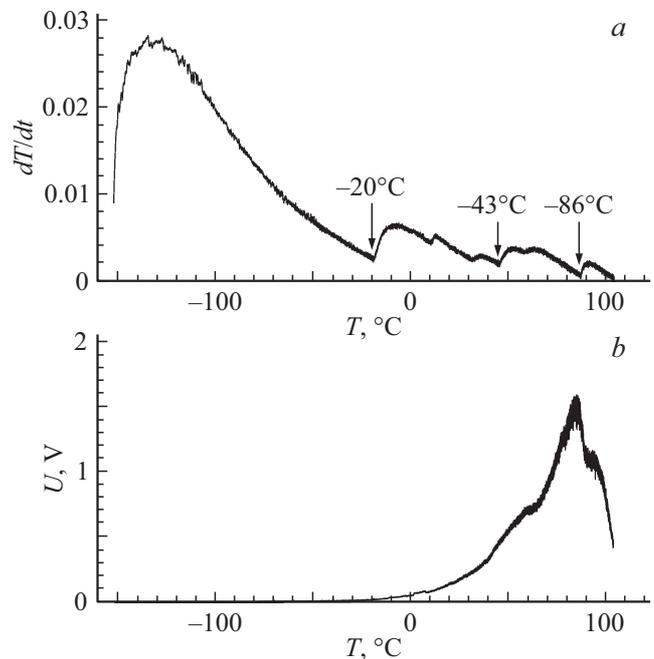


Рис. 2. Результаты измерений при нагревании ячейки с образцом цеолита с влажностью 3% от -150°C . a — температурная зависимость производной температуры по времени (dT/dt); b — температурная зависимость среднего значения амплитуды низкочастотных электрических шумов на выходе усилителя. Стрелками отмечены температуры, при которых наблюдались фазовые переходы воды с поглощением тепла.

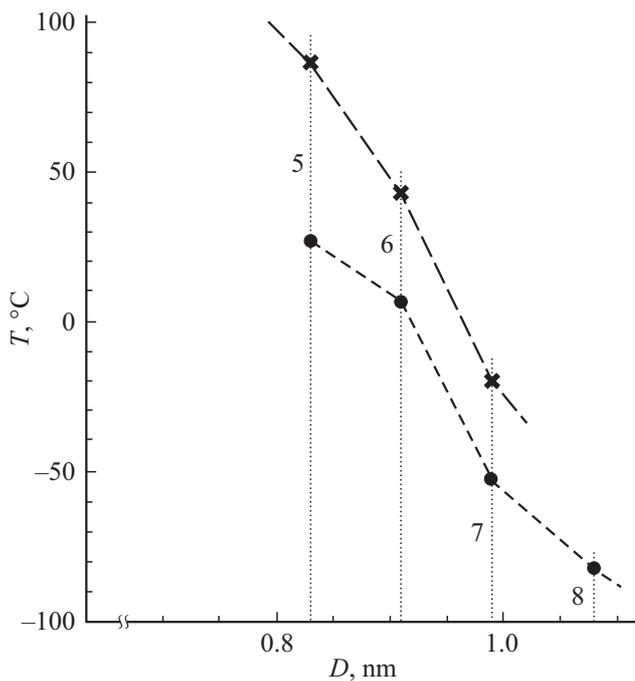


Рис. 3. Связь температур полигональных структур, при которых происходит их плавление, с размерами пор. Кружки — результаты, представленные в работе [4] для углеродных нанотрубок фиксированного диаметра. Крестики — предполагаемые значения связи обнаруженных температур фазовых переходов в цеолите с размером пор. Пунктирными линиями и цифрами около них отмечено число молекул в полигонах в области фазового перехода от ледяных структур к жидкости.

Как представлено в [4], кольцевые структуры трубчатого льда с числом молекул от 4 до 8 в сечении могут стабилизироваться из-за малого диаметра нанотрубок. В случае цеолита с широким распределением размеров и геометрией пор в виде полостей, соединенных каналами, наблюдаемый фазовый переход при -20°C можно соотнести с плавлением гептагона (т.е. колец с семью молекулами); для температуры 43°C — это разрушение гексагона; для 86°C — таяние структуры с пятью молекулами воды.

Общий вывод — свойства воды в порах с размерами менее 2 нм существенно отличаются от свойств воды в порах больших размеров. Обнаруживается несколько фазовых переходов ледяных структур до температур, достигающих $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$. Данная особенность проявилась в природном минерале с широким набором размеров пор (0.2–2 нм).

Список литературы

- [1] Limmer D.T., Chandler D. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. N 4. P. 044509.
- [2] Меньшиков Л.И., Меньшиков П.Л., Федичев П.О. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. В. 6. С. 1374–1392.
- [3] Takaiwa D., Hatano I., Koga K., Tanaka H. // PNAS. 2008. V. 105. N 1. P. 39–43.

- [4] Maniwa Y., Kataura H., Abe M., Udaka A., Suzuki Sh., Achiba Y., Kira H., Matsuda K., Kadowaki H., Okabe Y. // Chem. Phys. Lett. V. 401. N 4-6. P. 534–538.
- [5] Бордонский Г.С., Орлов А.О. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1575–1582.
- [6] Бордонский Г.С., Гурулев А.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 8. С. 34–40.
- [7] Эпова Е.С., Еремин О.В., Бычинский В.А. О возможности использования природных цеолитов для очистки питьевых вод // Всерос. конф. с международным участием „Эволюция биосферы и техногенез“. Чита: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. С. 137–139.
- [8] Бордонский Г.С., Орлов А.О. // Криосфера Земли. 2017. Т. XXI. № 6. С. 45–54.