

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ H_2O В НИЗКОПОРИСТЫХ МОНОЛИТАХ МЕТОДОМ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2008 г. И. А. Чернов, А. Д. Червонный, Г. Ф. Новиков, Н. А. Червонная

Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова 1, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию: 28.04.2008 г.

Аннотация. Изучено влияние H_2O на диэлектрические свойства ряда синтетических низкопористых монолитов в области температур $T = -100 \div +150$ °С. На основании анализа зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(T, f)$ от частоты приложенного электрического поля $f = 10^{-2} \div 10^5$ Гц и температуры установлено протекание реакций гидратации в поровом объеме. Установлен вид зависимости радиуса пор образца от температуры, при которой наблюдается максимум ε' . Показано, что метод широкополосной диэлектрической спектроскопии может быть эффективным при исследованиях свойств порового объема низкопористых тел.

Ключевые слова: сорбция-десорбция, низкопористые тела, метод широкополосной диэлектрической спектроскопии

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектроскопия в последнее десятилетие в силу сравнительной простоты и оперативности стала привлекать все большее число исследователей не только при изучении электро-физических свойств готовых материалов, но и при изучении трансформационных переходов, через которые проходят различные системы при формировании конечного продукта. Однако, наибольшее количество работ в данной области посвящено изучению гомогенных систем, в частности, модельных полимерных смесей [1—3]. В то же время для изучения гетерогенных систем, систем с фазовым разделением, композитов и подобных им диэлектроскопия стала активно применяться лишь в последние годы [4]. Поэтому многие вопросы формирования и модификации, например, широкого класса объектов — дисперсных сред (ДС), как искусственных, так и природных — пока еще остаются мало изученными [5]. Хотя можно ожидать, например, что измерения диэлектрических характеристик твердых пористых тел могут быть интересны с точки зрения геофизических и гидрологических исследований, в том числе, для оценки влажности [6—9].

В данной работе широкополосная диэлектрическая спектроскопия применена для исследования процессов физической сорбции-десорбции H_2O в

поровом объеме керамик, изготовленных из синтетического кальциевого алюмосиликата (СКАС). Предполагается, что такие керамики могут быть использованы в качестве матриц-иммобилизаторов опасных отходов (в том числе и радиоактивных).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались образцы монолитов СКАС, представляющие собой полиминеральную стекло-керамику, отвержденную гелем гидросиликата кальция в различных условиях [10—12], в зависимости от которых монолиты различались по своей общей пористости и характерному размеру пор (см. табл. 1). В [4] СКАС-керамики характеризуются бимодальным распределением размера пор. С одной стороны — это внутричастичные микропоры с радиусом $r = 7\text{—}8$ Å, имеющиеся во всех ее разновидностях, с другой стороны — в каждом из образцов установлено наличие мезопор с различающимися в 2—4 раза радиусом.

Образцы готовились либо в виде цилиндров диаметром 10 мм и толщиной 5 мм, либо в виде параллелепипедов толщиной 2—5 мм и площадью поверхности 150—400 мм². Их обработка осуществлялась деминерализованной водой в течение 24 часов с последующей 12-часовой сушкой при комнатной температуре. Воду, используемую в

Таблица 1

Общая пористость и характерный размер микро- и мезопор образцов [13]

Образец	Пористость, %	Радиус микропор, Å	Радиус мезопор, Å
СКАС-1	9.1	7—8	17, 40, 100
СКАС-2	5.0	7—8	100
СКАС-3	3.0	7—8	17, 100

экспериментах, очищали на установке Milli Q Water Standard System (Millipore, France) до электропроводности не ниже $1.82 \cdot 10^7$ ом·см (электрическая проводимость — $5.5 \cdot 10^{-8}$ ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$).

Ключевым параметром в диэлектрических измерениях является диэлектрический спектр $\varepsilon^*(f, T, t)$ ($\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ — комплексная диэлектрическая проницаемость, ε' — действительная часть, ε'' — мнимая часть, $i = \sqrt{-1}$, f — частота электрического поля, T — температура, t — время реакции) в широком диапазоне частот (см., например, [14—16]). В данной работе измерения проводили широкополосным диэлектрическим спектрометром «Broadband Dielectric Spectrometer — concept eight» фирмы «Novocontrol» в частотном диапазоне 10^{-2} – 10^5 Гц и в диапазоне температур от -100 до $+150$ °C. Точность температурной стабилизации $\pm 0.15^\circ$, скорость нагрева и охлаждения не превышала 1.0 °C/мин. Анализ экспериментальных данных проводился с использованием пакета программ WinFIT 2.90 (1996) фирмы «Novocontrol GmbH» [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Присутствие H_2O в поровом объеме керамики СКАС-1 демонстрируется зависимостью $\varepsilon'(f, T)$, показанной на рис. 1. При $T \approx 100$ °C наблюдается выраженный максимум. Положение этого максимума не зависит от частоты. Максимум исчезает после прогрева. Повторная обработка СКАС-1 в деминерализованной воде приводит к его восстановлению при более низкой температуре ($T \approx 85$ °C), а прогрев — к исчезновению. При этом вновь наблюдается появление его в том же самом диапазоне частот и исчезновение в процессе прогрева.

Наблюдаемое обратимое влияние воды на диэлектрическую проницаемость естественно отнести к процессам физической сорбции-десорбции в поровом объеме монолита. Это предположение не противоречит результатам изучения диэлектрических свойств различных H_2O -содержащих веществ в [18], где показано, что «связанная» (например,

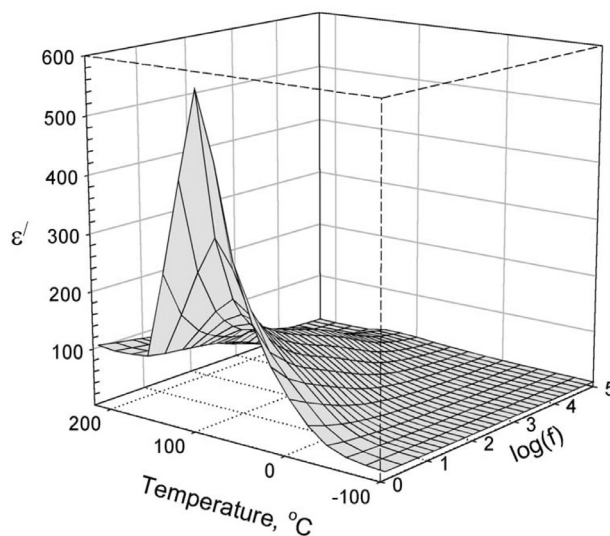


Рис. 1. Зависимость ε' от температуры и частоты для СКАС-1.

кристаллогидратная) вода проявляется в более высокочастотном (>500 кГц) диапазоне. Предположение согласуется также с результатами [10, 11], что СКАС-1 — это керамика, которая лишь в начальные сроки выдержки отверждается за счет образования тоберморитоподобного геля гидросиликата кальция при необходимом количестве воды для ее взаимодействия с β -двухкальциевым силикатом (β - Ca_2SiO_4). В последующие сроки заполнение порового объема осуществляется кристаллами полиморфных модификаций карбоната кальция (арагонита и кальцита) путем внутривидовой атмосферной карбонизации вышеупомянутого гидросиликата кальция. Отсюда следует, что основная часть воды в поровом объеме является физически адсорбированной. Кроме того, сделанное предположение согласуется также с результатами ИК-спектроскопических и дериватографических измерений [19].

Что касается снижения температуры максимума на кривой зависимости ε' после выдержки в деминерализованной воде, то это явление, вероятно, связано с трансформацией структуры порового объема. В [13], например, было установлено, что после 28-суточной выдержки в деминерализованной воде при 90 °C доля 17Å -мезопор в СКАС-1 сильно падает, а 40Å -мезопоры уменьшаются в размере. Их радиус становится равным 32Å .

Более сложные зависимости наблюдались для СКАС-2. Возможно, это связано с тем, что эту керамику получали, используя качественно другие технологические приемы [12]. Начальное отверж-

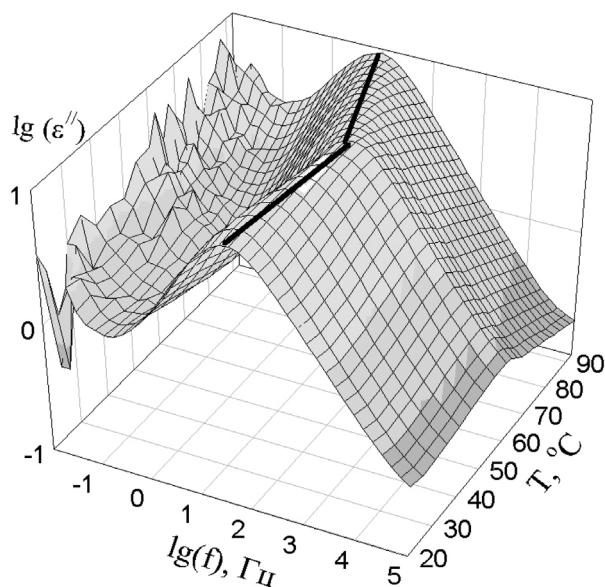


Рис. 2. Зависимости $\varepsilon''(f, T)$ от температуры и частоты для СКАС-2.

дение воздушно сухого СКАС проведено холодным прессованием. А дальнейший набор прочности проходил при всасывании воды в поровое пространство за счет капиллярных сил. В этих условиях внутрипоровое образование гидросиликата кальция проходило при неполном реагировании $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, а сам гидросиликат кальция недонасыщен по содержанию воды. Согласно данным [20], связующий гель гидросиликата кальция в такого рода условиях в одной своей структурной единице содержит $(0.68\text{—}1.21)\text{H}_2\text{O}$, тогда как в различных гидравлических вяжущих (цементях) наблюдается образование гелей, содержащих в несколько раз большее количество H_2O [18].

Процесс гидратации в монолитах продолжительный, он может быть активирован при возникновении таких стимулирующих факторов, как, например, тепловое воздействие. Это явление нами и наблюдалось при анализе зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от f и T . На кривой зависимости $\varepsilon''(T, f)$, показанной на рис. 2, наблюдается максимум в районе 50 Гц, смещающийся в сторону высоких частот до температур порядка 60 °С. Дальнейший прогрев приводит к изменению направления смещения в сторону низких частот. Такой характер изменения наблюдаемого параметра связан с ростом «вязкости» системы. Среди возможных процессов, протекающих при тепловом воздействии и наличии воды в поровом объеме, могут быть следующие: (а) реакция

образования дополнительного количества геля гидросиликата, но уже при более высокой температуре и, следовательно, с отличающимися структурными характеристиками; (б) процесс водонасыщения ранее сформированного геля; (в) полимеризация силикатных цепей геля гидросиликата, о протекании которой уже упоминалось в [19] при интерпретации ИК-спектров СКАС-1.

Процессы последовательного нагрева/охлаждения СКАС-1 в интервале 20—90 °С и наблюдение за положением максимума ε'' , показало воспроизводимое его смещение по частоте, что указывает на релаксационный характер наблюдаемого явления. Это позволило рассчитать спектры времен диэлектрической релаксации $G(\tau)$ при разных температурах. На рис. 3 представлены зависимости времен релаксации τ_m в максимумах спектров $G(\tau)$ от температуры, в процессах первичного и вторичного (после выдержки в деминерализованной воде) нагрева/охлаждения. Видно, что в первичном нагреве до температуры 60 °С наблюдается релаксационный процесс, описываемый уравнением Аррениуса с энергией активации $E_a = 0.2$ эВ. Дальнейшее повышение температуры приводит к росту времен релаксации. При последующем охлаждении от 90 °С до 20 °С наблюдаются релаксационные процессы с $\tau_m(T)$, подчиняющиеся Аррениусовской зависимости с $E_a = 0.72$ эВ. Обработка деминерализованной водой привела к росту τ_m с ростом T до 150 °С (кривые ($\blacktriangle$) на рис. 3), при $T > 40$ °С. Такое поведение $\tau_m(T)$, вероятнее всего, обусловлено протеканием реакций гидратации. Последующее

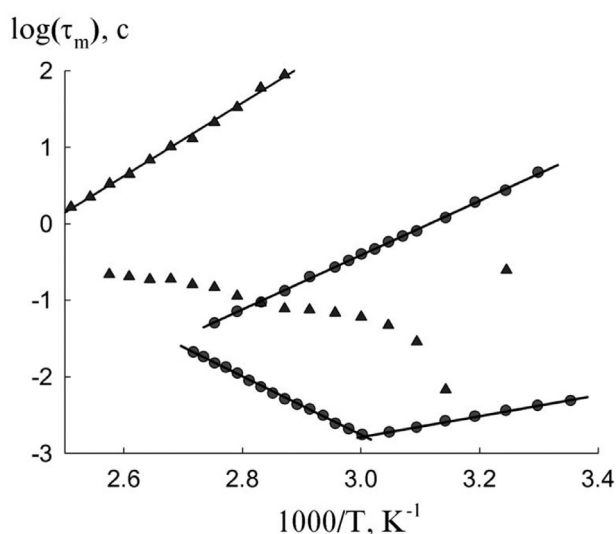


Рис. 3. Зависимость времен релаксации τ_m от температуры для СКАС-1 до ($\bullet$) и после ($\blacktriangle$) обработки водой.

охлаждение, как и повторный прогрев образцов, вновь позволило наблюдать картину, характерную для релаксационных процессов, описываемую уравнением Аррениуса с $E_a = 1.09$ эВ. Дополнительная обработка деминерализованной водой в дальнейшем показала отсутствие изменений в спектрах $G(\tau)$ в данном температурном диапазоне. Времена $\tau_m(T)$, наблюдаемые в процессе прогрева до 90°C , полностью совпали с $\tau_m(T)$ охлаждения. Это свидетельствует о прекращении химических превращений в данном диапазоне температур.

Близкие к СКАС-1 результаты были получены для образца СКАС-3, который как следует из данных табл. 1, имеет более низкое значение общей пористости и отличающийся размер мезопор. Эти параметры были получены после обработки образца СКАС-3 в выщелачивающем растворе (демине- рализованной воде) в течение 28-суток при 90°C [13].

Дегидратация в низкопористых материалах — это многофакторный процесс, в котором, как правило, сложно получить данные, зависящие от одного параметра, тем более в условиях протекания побочных реакций. Однако в поисках закономерностей в рассматриваемом случае можно отталкиваться от результатов изучения поведения цеолитов [22, 23], многие из которых являются примерами материалов с совершенной структурой и порами, как правило, однородными по своим размерам. В частности, оказалось, что проявление эндотермических эффектов на термограммах зависит от размера пор цеолитов. При большем их размере эти эффекты проявляются в низкотемпературной области в виде широких пиков. Переход к цеолитам с меньшим размером пор приводит к более узким пикам, наблюдающимся уже в высокотемпературной области. Поэтому естественно было ожидать, что условия десорбции (дегидратации) в них зависят от размера пор.

Если предположить аналогию между цеолитами и изучаемыми образцами СКАС, то можно найти взаимосвязь между радиусом пор СКАС и температурой максимума, $T_{\text{макс}}$, действительной части проницаемости, опираясь на результаты табл. 1. Оказалось, что полученные значения $T_{\text{макс}}$ и значения радиусов пор удовлетворительно с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.996$ укладываются на экспоненциальную кривую

$$r(T_{\text{макс}}) = r_1 \exp\{-T_{\text{макс}}/T_0\} + r_2$$

с параметрами: $r_1 = 1194 \pm 371$, $T_0 = 19.8 \pm 2.6$, $r_2 = 5.1 \pm 4.3$.

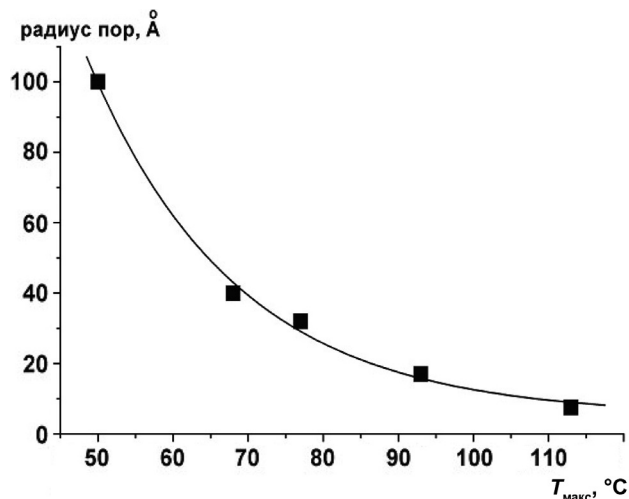


Рис. 4. Зависимость размера пор от температуры максимума ϵ' .

Таким образом, наблюдение за процессами физической сорбции/десорбции H_2O в исследуемых образцах указывает на возможность установить наличие химических реакций в поровом объеме и, таким образом, использовать диэлектрический метод для экспрессного анализа порового объема.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН (Программа РАН «Органические и гибридные наноструктурные материалы для фотоники»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johari G.P. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Ed. by Ellis B. London: Blackie and Sons, 1993.
2. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В., Богданова Л.Н. и др. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42 № 7. С. 1228.
3. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42 № 8. С. 1288.
4. Чернов И.А., Новиков Г.Ф., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Диэлектрическая спектроскопия in situ. Термическая полимеризация акрилатов кобальта (II) и никеля (II) Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 428-437.
5. Филиппова Т.Г. Диэлектрические свойства увлажненных природных и искусственных дисперсных сред при криогенных температурах. Автореф. дисс. канд. наук, Москва, 2003.
6. Dirksen C., Dasberg S. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1993. V. 57. P. 660.
7. Kraszewski A.W. in: Kraszewski A.W. (Ed.), Microwave Aquametry Electromagnetic Wave Interaction with Water-Containing Materials, IEEE, Piscataway, NJ, 1996.
8. Hilfer R. // Phys. Rev. Ser. B. 1991. V. 44. № 1. P. 60.
9. Robinson D.A., Friedman S.P. // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 305. P. 261.
10. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Синтез иммобилизирующей гидрокерамики методом сверхadiaбаты-

ческого горения. XIV Российское совещание по экспериментальной минералогии, 2—4 октября 2001 г, Черноголовка. Тезисы докладов. 2001. С. 311.

11. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Формирование высокопрочного композита внутриводной карбонизацией гидросиликата кальция, VIII Всероссийское совещание по высокотемпературной химии силикатов и оксидов, Санкт-Петербург, 19—21 ноября 2002. С. 240.

12. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Там же, Сверхадиабатическое горение и холодное прессование — главные стадии синтеза кальциевой алюмосиликатной керамики. С. 219.

13. Червонный А.Д., Червонная Н.А. // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 2. С. 176.

14. Jonscher A.K. // Dielectric relaxation in solid. London: Chelsea Dielectric Press, 1996.

15. Mijovik // J. Dielectrics Newsletter. 1995. № 3. P. 5.

16. Новиков Г.Ф., Чернов И.А., Дебердеев Т.Р. и др. Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 92.

17. WinFit 2.9. Owner's Manual. Germany: Novocontrol GmbH, 2000.

18. Robinson D.A., Friedman S.P. // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. B2. P. 2076.

19. Червонный А.Д., Червонная Н.А., Чуканов Н.В. // Неорган. Материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 469.

20. Li S., Roy D.M. // J. Mater. Res. 1988. V. 3. № 2. С. 380.

21. Richardson I.G. // Cement Concr. Res. 2008. V. 38. P. 137.

22. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. С. 781.

23. Цицивили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты.. М.: Химия, 1985. С. 224.