

03

Получение газовых гидратов неравновесной конденсацией молекулярных пучков

© М.З. Файзуллин, А.В. Виноградов, В.П. Коверда

Институт теплофизики УрО РАН, Екатеринбург
E-mail: faizullin@itp.uran.ru

Поступило в Редакцию 6 февраля 2013 г.

Слои аморфного льда, насыщенного диоксидом углерода, получали осаждением молекулярных пучков воды и газа на охлажденную жидким азотом подложку. Их нагревание сопровождается стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией. Температуры стеклования и кристаллизации определялись по изменению диэлектрических свойств при нагревании. Тепловые эффекты превращений регистрировались методом дифференциального термического анализа. Кристаллизация аморфных слоев в условиях глубокой метастабильности приводит к образованию кристаллогидратов. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа, поэтому не происходит их вытеснения движением фронта кристаллизации.

Метод получения тонких пленок твердых веществ осаждением молекулярных пучков широко применяется как в исследовательской практике, так и для промышленного изготовления защитных покрытий и элементов микроэлектроники, оптики, СВЧ-техники. Этот метод позволяет достигать высоких скоростей конденсации и оказался эффективен для получения в стеклообразном состоянии таких веществ, которые не удается застекловать охлаждением расплава. Сформированные в условиях неравновесной конденсации стекла металлических и полупроводниковых веществ обладают ценными в практическом отношении электрическими и магнитными свойствами. Аморфные пленки воды и простых органических соединений, полученные конденсацией молекулярных пучков на охлажденную жидким азотом подложку, оказались удобны для экспериментального исследования процессов образования аморфных слоев и их устойчивости по отношению к кристаллизации [1,2]. При их нагревании четко проявляются эффекты стеклова-

ния. Стеклообразные конденсаты также служат удобными модельными объектами для экспериментального изучения кинетики зарождения и роста кристаллов в условиях, далеких от термодинамического равновесия. При низких температурах устойчивость таких конденсатов, которые представляют собой глубоко переохлажденную замороженную жидкость, обеспечивается высокой вязкостью и малой величиной частоты зародышеобразования кристаллической фазы. Их нагревание сопровождается стеклованием (размягчением) и последующей спонтанной кристаллизацией. Температуры стеклования и кристаллизации, T_g и T_c соответственно, зависят от скорости изменения температуры. Например, для воды $T_g = 134–136$ К, $T_c = 160–170$ К в зависимости от скорости нагревания образца [3–6]. Кристаллизация аморфного льда приводит к образованию кубической алмазоподобной структуры [7,8]. Эта фаза льда является метастабильной, она отсутствует на фазовой диаграмме воды. При дальнейшем нагревании происходит превращение кубического льда в гексагональный. Этот переход происходит в широком температурном диапазоне 170–190 К без заметного изменения в теплофизических свойствах из-за низкой скорости процесса.

Конденсацией молекулярных пучков удается получить аморфные слои водных растворов органических жидкостей [6,9] и газов [10–12]. Кристаллизация водно-газовых конденсатов может приводить к образованию газовых гидратов. Формированию гидрата способствует слабое химическое сродство гидратообразующего вещества, а также размеры и формы его молекул, соответствующие геометрии полостей образующегося клатратного каркаса. К числу таких веществ относятся компоненты природного газа. Опыты с низкотемпературными конденсатами водно-метановой и водно-пропановой смесей показали возможность получения массивных образцов кристаллогидратов с высоким содержанием газа, которое достигает массовой доли 0.15 [13–15].

Интерес к газовым гидратам обусловлен существованием огромных запасов углеводородного сырья на Земле в газогидратном виде, перспективностью его использования как источника топлива, возможностью хранения и транспортировки газа в газогидратном состоянии. Актуальными являются разработки новых способов получения газовых гидратов и исследование границ их устойчивости [16]. Известные в настоящее время способы получения газовых гидратов связаны с использованием высоких давлений в лабораторном или технологическом оборудовании. Например, давление, соответствующее условиям образования гидрата

метана при температурах, близких 0°C , составляет десятки бар. Формирование кристаллогидрата в таких условиях требует длительного и интенсивного перемешивания водно-газовой смеси. Полученный таким образом гидрат метана имеет рыхлую зернистую структуру. При нормальном давлении он разлагается вблизи равновесной температуры диссоциации, равной $\sim 195\text{ K}$. Цель настоящей работы — исследование условий формирования гидрата диоксида углерода в аморфных слоях водно-газовой смеси, полученных неравновесной конденсацией молекулярных пучков. В этом случае образец газового гидрата представляет собой пластинку льда, сохраняющуюся в метастабильном состоянии до температуры плавления льда, т. е. до 273 K .

Аморфные конденсаты водно-газовой смеси получали в вакуумном криостате осаждением молекулярных пучков на охлаждаемую жидким азотом медную подложку. Откачка паров азота из криостата позволяла понизить температуру подложки до 65 K . В камере криостата поддерживался вакуум не хуже 10^{-5} mm Hg . Молекулярные пучки компонентов одновременно поступали в зону распыления по отдельным паропроводам. Условия осаждения двухкомпонентных конденсатов при фиксированных расходах воды и газа позволяли получать образцы постоянного состава и обеспечивали отвод теплоты конденсации. Скорость осаждения определялась интенсивностью молекулярного пучка и его начальной температурой $T \sim 280\text{--}290\text{ K}$. Толщина образцов для диэлектрических измерений составляла $50\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$, скорость осаждения — $200\text{ }\mu\text{m/h}$. В опытах использовалась дважды дистиллированная вода. Чистота диоксида углерода составляла — $99.8\text{ vol.}\%$. Температура образца измерялась медь-константовой термопарой, которая позволяла наблюдать за температурным режимом конденсации. Погрешность измерения температуры не превышала $\pm 0.5\text{ K}$.

Для наблюдения за образцом использовался емкостный датчик, который закреплялся на подложке и позволял определять температуры стеклования и кристаллизации по изменению диэлектрических свойств образца при нагревании. Метод исследования низкотемпературных аморфных конденсатов, основанный на измерении диэлектрических свойств при нагревании, успешно зарекомендовал себя при изучении стеклования воды и водных растворов органических жидкостей. Подробное описание методики измерения и конструкции датчика приводится в работе [6]. Датчик представлял собой пленочный конденсатор, изготовленный методом термического напыления.

Обкладками конденсатора служили тонкие медные полоски (шириной $100\ \mu\text{m}$, высотой $50\ \mu\text{m}$), нанесенные на диэлектрическую пластинку с поверхностью $20 \times 20\ \text{mm}$, толщиной $0.2\ \text{mm}$. В опыте наблюдали изменение емкости датчика и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\ \delta$ образца, осажденного на поверхность конденсатора. Измерения проводили в режиме непрерывного нагревания с постоянной скоростью на частоте электрического поля $10\ \text{kHz}$. Температура на поверхности датчика при конденсации двухкомпонентной смеси не превышала $70\ \text{K}$ при ее значении на медной подложке $65\ \text{K}$. По изменению диэлектрических свойств при изменении температуры судили о превращениях в образце. Тепловые эффекты, связанные с превращениями, регистрировались дифференциальной термопарой. Точность определения температур стеклования и кристаллизации составляла $\pm 1\ \text{K}$. Выделение газа при нагревании конденсата регистрировалось ионизационным датчиком давления.

На рис. 1, 2 представлены результаты диэлектрических измерений, дифференциально-термического анализа и показания датчика газовой выделенности при нагревании конденсата смеси вода–диоксид углерода в диапазоне $80\text{--}200\ \text{K}$ со скоростью $0.03\ \text{K/s}$. Массовая доля газа в образце составляет 0.1 . На рис. 1 показаны поведение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (*a*) и температурная зависимость разности емкости датчика с осажденным образцом и без него (*b*). При температуре выше $138\ \text{K}$ наблюдается заметное возрастание тангенса угла потерь и емкости конденсатора, связанное со структурной релаксацией в области стеклования. Резкое уменьшение показаний датчика при температуре $164\ \text{K}$ обусловлено кристаллизацией образца. Поведение кривых $\text{tg}\ \delta$ и емкости после кристаллизации характерно для кристаллического состояния. Штриховые участки температурных зависимостей $\text{tg}\ \delta$ и емкости соответствуют повторному охлаждению и нагреванию образца после кристаллизации. Последующие циклы охлаждения-нагревания конденсата показывают воспроизводимость хода этих участков кривых.

На рис. 2 представлены показания дифференциальной термопары (*a*) и датчика газовой выделенности (*b*) при нагревании водно-газового конденсата. Превращениям в образце соответствует характерное поведение термограммы ДТА в области стеклования и при кристаллизации, которая сопровождалась выделением тепла, указывающим на спонтанный, лавинообразный режим фазового перехода. Температура T_c ,

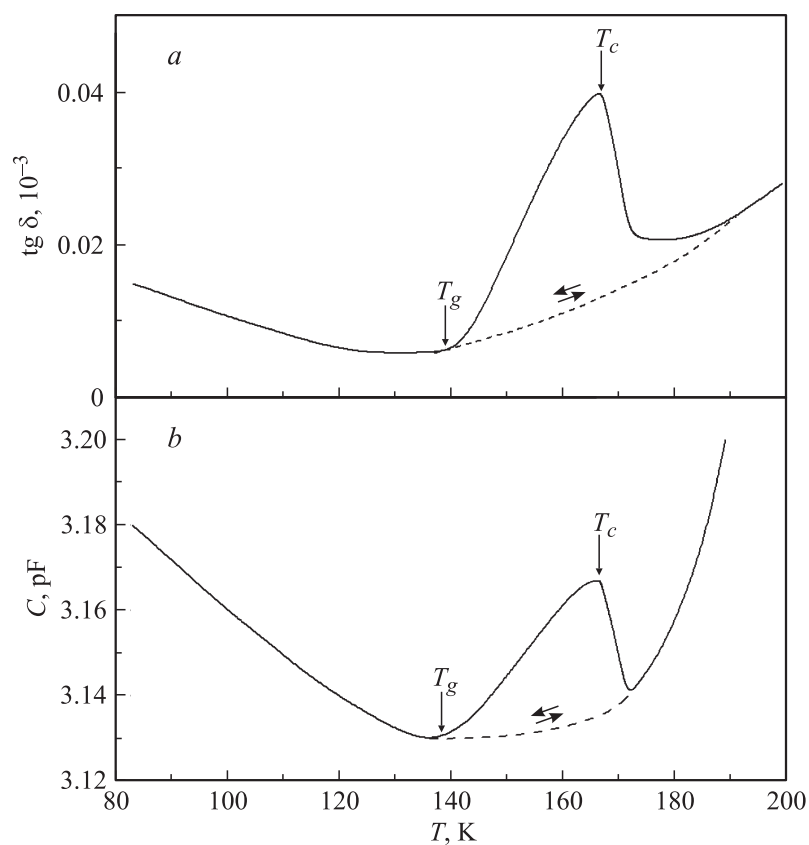


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь (а) и емкости датчика (b) при нагревании конденсата смеси вода–диоксид углерода. Массовая доля газа в образце составляет 0.1.

соответствующая пику тепловыделения, совпадает с началом падения показаний емкостного датчика при кристаллизации. Поглощение тепла при стекловании представляет собой суммарный эффект, связанный со структурной релаксацией в образце и выделением газа, которое сопровождает релаксацию. Начало газовыделения в области стеклова-

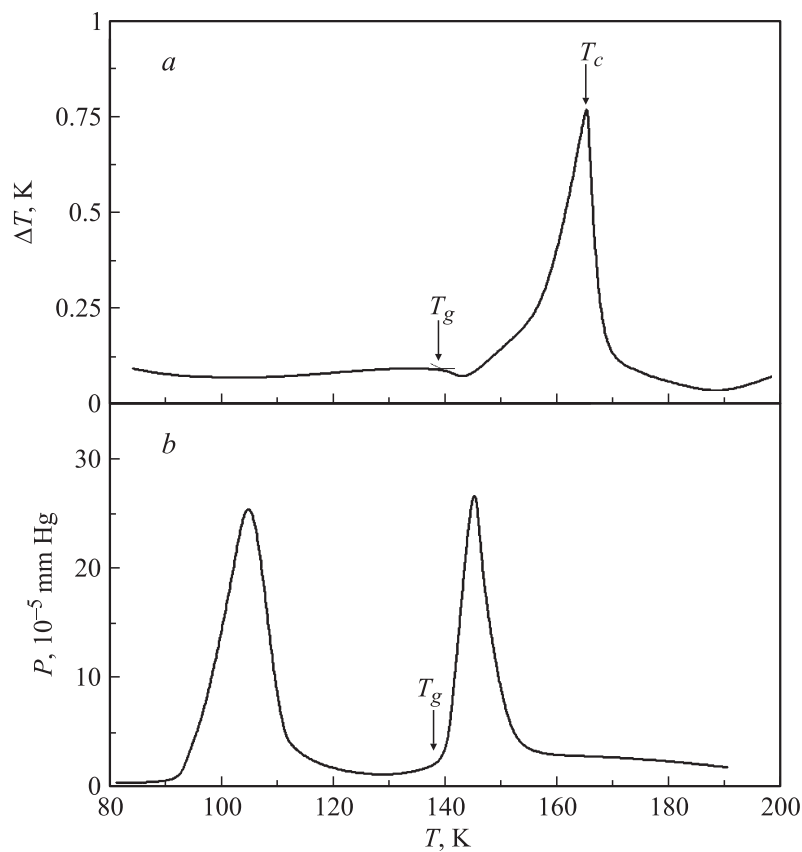


Рис. 2. Показания дифференциальной термопары (а) и датчика газовыделения (б) при нагревании конденсата смеси вода–диоксид углерода. Массовая доля газа в образце составляет 0.1.

ния совпадает с началом перехода из твердого аморфного состояния в жидкое вязкотекучее состояние. Выделение газа полностью прекращалось к моменту кристаллизации конденсата. Низкотемпературный пик газовыделения в диапазоне 90–110 К обусловлен сублимацией чистого диоксида углерода из пористой структуры стеклообразного

конденсата. Увеличение содержания газа в образцах в диапазоне от 0 до 0.2 массовых долей приводило к постепенному уменьшению высоты и „растягиванию“ теплового сигнала кристаллизации вдоль температурной оси. При более высоких концентрациях наблюдалось его полное вырождение за счет отвода тепловыделения медной подложкой. В этом случае о превращениях в конденсатах судили только по показаниям емкостного датчика. Осаждение молекулярных пучков при содержании диоксида углерода около 0.25 массовых долей вызывало существенное нарушение вакуума в криостате и образование кристаллического конденсата.

На рис. 3 показаны температурные зависимости $\text{tg } \delta$, полученные при нагревании конденсата чистой воды и двух водно-газовых конденсатов состава 0.10 и 0.18 массовых долей диоксида углерода. Как следует из рисунка, температура T_c , соответствующая пику на кривых $\text{tg } \delta$, увеличивается от 159 К при нулевом содержании диоксида углерода до 167 К при его содержании 0.18 массовых долей. Заметного влияния изменения концентрации газа в образце на температуру стеклования T_g не обнаружено. Увеличение скорости нагревания приводило к смещению сигналов стеклования и кристаллизации в сторону высоких температур. С учетом зависимости температур стеклования и кристаллизации от скорости нагревания значения температур T_g и T_c для чистой воды находятся в хорошем согласии с данными калориметрических измерений, полученными в работах [3,4].

Состав двухкомпонентного конденсата определялся после его извлечения из вакуумной камеры. Для измерения концентраций воды и газа использовались образцы толщиной 0.5 mm. Образец помещался в U-образную стеклянную мензурку с пентаном, одно из колен которой был наглухо запаяно и заполнено жидкостью. При нагревании и плавлении образца выделившийся газ собирался в запаянном колене мензурки. Объем газа определялся по повышению уровня пентана в открытом, более высоком колене. После определения объемов газа и воды, содержащихся в образце, оценивали его состав. Погрешность определения концентрации диоксида углерода в конденсатах водно-газовой смеси не превышала 3%.

При кристаллизации конденсата происходит образование гидрата диоксида углерода. Лавинообразное зарождение центров кристаллизации захватывает молекулы газа и не приводит к их вытеснению движением

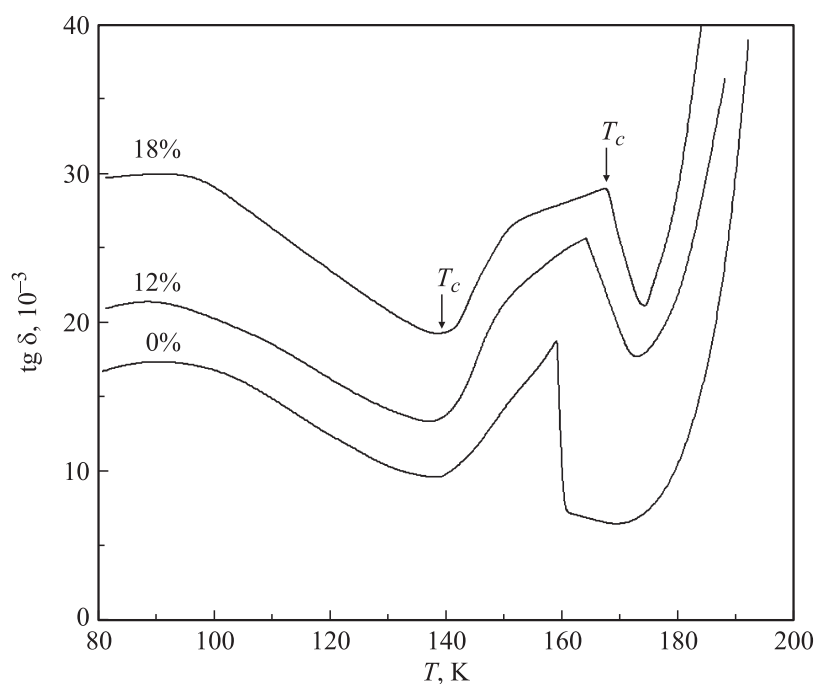


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для конденсата чистой воды и двух водно-газовых конденсатов при массовой доле диоксида углерода 0.12 и 0.18.

фронта кристаллизации. При атмосферном давлении сохранение газового гидрата наблюдали вплоть до ~ 270 К. Для этого образец извлекали из вакуумной камеры и погружали в пентан при температуре ~ 150 К. Его нагревание в температурном диапазоне 150–270 К происходило без выделения газа. Разложение начиналось при температуре плавления льда и сопровождалось интенсивным выделением диоксида углерода. Объем выделившегося газа при его содержании в образце 0.10 массовых долей в 50–60 раз превышает объем осажденного конденсата. Образцы, полученные при максимальном расходе диоксида углерода без нарушения вакуума в криостате при конденсации, содержали до 20–23 массовых долей газа. Это означает, что единичный объем обра-

зовавшейся при кристаллизации газогидратной фазы содержит 150–170 объемов газообразного диоксида углерода. Результаты исследования показывают успешность применения метода конденсации молекулярных пучков для получения газовых гидратов. В перспективе метод может быть использован при получении гидрата водорода для решения проблемы его хранения и транспорта в связи с развитием водородной энергетики.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-08-00017-а) и Программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-T-1002).

Список литературы

- [1] Школовский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. В. 2. С. 311–338.
- [2] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [3] Angel C.A. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2627–2650.
- [4] Johari G.P. // J. Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 9063–9070.
- [5] Debenedetti P.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. R1669–R1726.
- [6] Faizullin M.Z., Skokov V.N., Koverda V.P. // J. Non-Cryst. Solids. 2010. V. 356. N 23–24. P. 1153–1157.
- [7] Beament R.H., Chichara H., Morrison J.A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 1456–1457.
- [8] Богданов Н.М., Скоков В.Н., Коверда В.П., Скрипов В.П. // Фазовые превращения и неравновесные процессы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 110–117.
- [9] Hofer K., Astl G., Mayer E., Johari G.P. // J. Phys. Chem. 2003. V. 95. P. 10 777–10 781.
- [10] Bar-Nun A., Kleinfeld I., Kochavi E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 7749–7754.
- [11] Mayer E., Hallbrucker A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1989. N 12. P. 749–751.
- [12] Файзуллин М.З., Решетников А.В., Коверда В.П. // Доклады АН. 2010. Т. 433. № 5. С. 622–624 (Faizullin M.Z., Reshetnikov A.V., Koverda V.P. // Doklady Physics. 2010. V. 55(5). P. 388).
- [13] Файзуллин М.З., Коверда В.П. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 2. С. 286–291 (Faizullin M.Z., Koverda V.P. // Russian J. Physical Chemistry. A. 2012. V. 86. N 2. P. 229–234).

- [14] *Файзуллин М.З., Виноградов А.В., Коверда В.П.* // Доклады АН. 2012. Т. 442. № 3. С. 345–347 (*Faisullin M.Z., Vinogradov A.V., Koverda V.P.* // Doklady Physical Chemistry. 2012. N 442(1). P. 16).
- [15] *Коверда В.П., Решетников А.В., Файзуллин М.З.* Патент на изобретение „Способ получения газовых гидратов“ № 2457010. 27 июля 2012 г.
- [16] *Накоряков В.Е., Донцов В.Е., Чернов А.А.* // Доклады АН. 2006. Т. 411. № 2. С. 190–193 (*Nakoryakov V.E., Dontsov V.E., Chernov A.A.* // Doklady Physics. 2006. V. 51(2). P. 621).