

Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля

Т. М. Петрова⁺, Ю. Н. Пономарев^{+*1)}, А. А. Солодов^{+*}, А. М. Солодов⁺, А. Ф. Данилюк[×]

⁺Институт оптики атмосферы им. Зюева СО РАН, 634021 Томск, Россия

^{*}Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

[×]Институт катализа им. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 21 октября 2014 г.

Представлены результаты определения размеров нанопор аэрогеля из измеренных уширений колебательно-вращательных линий CO, обусловленных столкновениями со стенками нанопор. Показано, что размеры нанопор диаметром 15–25 нм надежно восстанавливаются из значений полуширин спектральных линий, измеренных на фурье-спектрометре высокого разрешения, и хорошо согласуются с данными измерений по методу низкотемпературной адсорбции азота.

DOI: 10.7868/S0370274X15010142

Введение. Исследования и приложения природных и, особенно, синтезируемых нанопористых структур становятся все более актуальными. Определение распределения нанопор по размерам в матрицах, свойств поверхности нанопор, особенностей сорбции газов и жидкостей нанопористыми структурами необходимо при разработке новых видов объемных и поверхностных сенсоров, фильтров, катализаторов. Для контроля размеров нанопор в различных структурах применяется целый ряд методов порометрии, основанных, например, на адсорбции газа [1, 2], электронной микроскопии [3], рассеянии рентгеновского излучения и нейтронов [4].

Исследования спектров поглощения молекул, находящихся в газовой фазе внутри объема нанопор, начались недавно [5–8]. Данной тематике посвящено значительно меньше работ, чем спектрам адсорбированных молекул. Одним из интересных приложений этих исследований является возможность определения размеров нанопор из измерений столкновительных полуширин линий поглощения газов, находящихся в их объеме. В работе [5] были рассмотрены возможности метода диодной лазерной спектроскопии для оценки размеров нанопор в циркониевой керамике по уширению спектральных линий кислорода. Минимальный размер пор наноструктурных материалов, исследуемых в [5], составлял более 50 нм, по размеру пор образцы отличались между собой на десятки нм.

В настоящей работе мы впервые определили размер нанопор в аэрогелях, характеризующихся их

квазиоднородным распределением по размерам и их малым диаметром (15–25 нм). Значения диаметра нанопор определялись по измеренным с высоким разрешением полуширинам спектральных линий полосы поглощения 0–2 оксида углерода методом фурье-спектроскопии. Полученные результаты были сопоставлены с данными независимых измерений размеров нанопор в том же образце по методу низкотемпературной адсорбции азота.

Спектроскопическое определение размеров нанопор. При диаметре нанопор, сравнимом с длиной пробега молекул газа, уширение спектральных линий Γ определяется столкновениями молекул с поверхностью нанопор (Γ_{wall}) и их столкновениями между собой (Γ_{mol}). Полная ширина линии Γ является аддитивной величиной [5, 8]:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{wall}} + \Gamma_{\text{mol}}. \quad (1)$$

Величина Γ_{mol} формируется так же, как и в свободном газе. Величина Γ_{wall} вносит тем больший вклад в общую полуширину линии, чем меньше размер нанопор и ниже давление газа. Согласно [5] она определяется как

$$\Gamma_{\text{wall}} = \frac{1}{2\pi c} \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}, \quad (2)$$

где c – скорость света, A – площадь поверхности нанопоры, V – объем нанопоры, k_B – постоянная Больцмана, T – температура газа, m – масса молекулы газа.

Таким образом, восстановив из полуширины линии Γ значение Γ_{wall} , можно определить размер нанопор материала.

¹⁾e-mail: yupon@iao.ru

Параметры аэрогеля, определенные по методу низкотемпературной адсорбции азота и из спектроскопических измерений*

	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность (по БЭТ), м ² /г	Диаметр пор, определенный по адсорбции азота, нм	Полуширина линий, см ⁻¹	Размер пор, определенный спектроскопически, нм
1	0.245	740	19.6	0.155(2)– 0.171(2)	22.0(3)–24.3(3)
2	0.250	940	16.5	0.173(2)– 0.204(3)	18.4(3)–21.7(3)

*В скобках указана погрешность в последнем значащем знаке.

Измерения спектров поглощения CO, находящегося в объеме нанопор аэрогелей, были выполнены в области частот 4100–4400 см⁻¹ при комнатной температуре на фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR с разрешением 0.008 см⁻¹. Перед началом измерений образец аэрогеля помещался в вакуумную кювету длиной 65 мм и откачивался в течение 6 ч форвакуумным насосом при температуре 100 °С. Затем проводилась регистрация спектра пропускания откаченного образца, используемого в дальнейшем в качестве базовой линии. После этого кювета с образцом заполнялась газом до давления 50 мбар и выдерживалась в течение часа для достижения адсорбционного равновесия. Давление определялось с помощью датчика MKS Baratron. Спектр пропускания образцов аэрогеля с газом регистрировался и усреднялся по серии из 2000 сканов.

Зарегистрированный спектр полосы поглощения 0–2 оксида углерода, находящегося в нанопорах аэрогеля, показан на рис. 1. Он состоит из изолированных

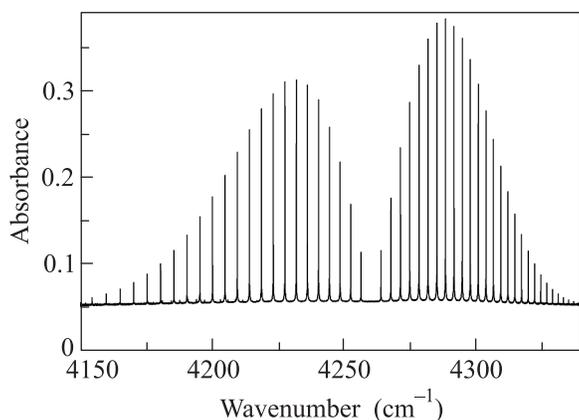


Рис. 1. Колебательно-вращательный спектр поглощения CO

линий поглощения газовой фазы CO, расположенных на широкой бесструктурной подложке, соответ-

ствующей поглощению адсорбированного на поверхности нанопор оксида углерода.

Длина кюветы была больше длины образцов аэрогеля. Поэтому необходимо учитывать вклад газа, находящегося в промежутке между окнами кюветы и образцом. На рис. 2 показан фрагмент спектра

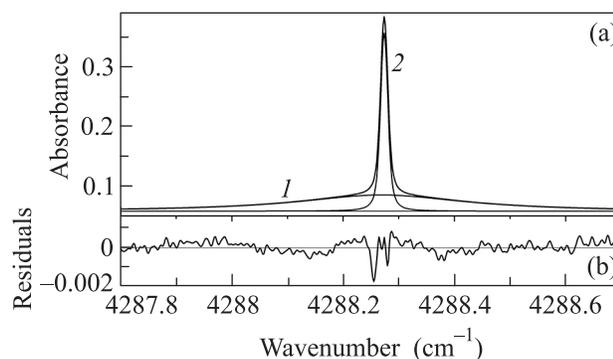


Рис. 2. Обработка спектральных линий оксида углерода. (а) Подгонка контуров Лоренца (1) и контура Фойгта (2) к экспериментальным данным. (б) Невязка между экспериментом и подгонкой

поглощения CO. Видно, что линии, отвечающие газовой фазе, состоят из двух контуров: узкого (2), соответствующего газу, который находится между образцом аэрогеля и окнами кюветы, и более широкого (1), соответствующего поглощению CO в нанопорах. Обработка спектральных линий осуществлялась путем одновременной подгонки контура Фойгта и Лоренца к экспериментально зарегистрированным.

Контур линии поглощения молекул, находящихся внутри нанопор, формируется за счет столкновений молекул с поверхностью наноразмерного материала (Γ_{wall}) и столкновений молекул между собой в объеме нанопор (Γ_{mol} ; см. (1)). Значения полуширин Γ_{mol} для вышеуказанных экспериментальных условий были рассчитаны с использованием коэффициентов самоуширения для молекулы CO из базы данных HITRAN [9]. В таблице представлены получен-

ные значения полуширин Γ_{wall} и соответствующие им значения размеров нанопор, рассчитанные с помощью формулы (2).

Определение размера нанопор по методу низкотемпературной адсорбции азота. Образец аэрогеля был изготовлен в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН по двухстадийной методике синтеза геля с последующей сверхкритической сушкой обжигом. На первой стадии готовились олигомеры тетраэтоксисилана посредством его частичного гидролиза и конденсации в кислых условиях в спиртовом растворе при стехиометрическом недостатке воды. На второй стадии готовился алкогель при гидролизе и конденсации олигомеров тетраэтоксисилана в щелочных условиях при избытке воды. Плотность геля варьировалась путем изменения концентрации олигомеров в растворителе. После удаления из геля избытка воды и щелочного катализатора промыванием изопропиловым спиртом проводилось удаление спирта из пор геля в автоклаве при давлении и температуре выше критических для спирта ($P = 10.0$ МПа, $T = 260$ °С). Полученный аэрогель прокаливался на воздухе при 600 °С для удаления остатков органических соединений и адсорбированной воды.

Адсорбционные исследования проводились по изотермам адсорбции N_2 при 77 К, которые измерялись на установке ASAP-240 фирмы Micromeritics (США) после тренировки образцов при 423 К. Эти изотермы были использованы для расчета суммарной доступной поверхности методом БЭТ, суммарного объема пор с эффективными размерами до 100 – 200 нм (по величине адсорбции при относительном давлении азота ~ 0.99), распределения объема пор по характерным размерам (по десорбционной ветви изотермы методом ВЈН [1, 2]).

Полученные значения плотности, удельной поверхности образцов и размера нанопор приведены в таблице.

Определенные спектроскопически размеры нанопор, приведенные в таблице, варьируются в интервале 2 – 3 нм. Это связано с различными значениями полуширин спектральных линий, имеющих разные вращательные квантовые числа J . То, которые из

них наиболее точно отображают размер нанопор, пока остается открытым вопросом. Средние размеры нанопор для разных образцов аэрогеля составляют 23.2 и 20.1 нм. Эти данные близки к величинам, определенным по методу низкотемпературной адсорбции азота.

Заключение. Нами впервые проведены измерения спектра поглощения CO , находящегося в объеме нанопор двух образцов аэрогелей, различающихся по плотности на 0.005 г/см³. Средний диаметр нанопор, определенный из полуширин линий поглощения, для исследованных образцов составил 23.2 и 20.1 нм. Найденные из спектроскопических измерений размеры нанопор и их изменение в зависимости от плотности образцов аэрогелей убедительно коррелируют с данными, полученными по низкотемпературной адсорбции азота. Дальнейшая разработка спектроскопической методики, возможно, позволит определять различия в размерах пор в одном типе наноматериалов с точностью лучше 1 нм.

Работа выполнена по проекту RFMEI 57814x0042.

1. С. Грег, К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*, Мир, М. (1984).
2. В. Б. Фенелонов, *Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов*, Изд. СО РАН, Новосибирск (2004).
3. Г. Томас, М. Дж. Гориндж, *Просвечивающая электронная микроскопия материалов*, Наука, М. (1983).
4. N. Kanelloupolous, *Nanoporous Materials: Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing*, Taylor and Francis, N.Y. (2011).
5. T. Svensson, E. Adolfsson, M. Burrese, R. Savo, C. Xu, D. S. Wiersma, and S. Svanberg, *Appl. Phys. B* **110**, 147 (2013).
6. Yu. N. Ponomarev, T. M. Petrova, A. M. Solodov, and A. A. Solodov, *Opt. Express* **18**, 26062 (2010).
7. Ю. Н. Пономарев, Т. М. Петрова, А. А. Солодов, А. М. Солодов, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 721 (2014).
8. J.-M. Hartmann, C. Boulet, J. Vander Auwera, H. El Hamzaoui, B. Capoen, and M. Bouazaoui, *J. Chem. Phys.* **140**, 064302 (2014).
9. <http://spectra.iao.ru>.