

Управляемое спектральное просветление нанопористого $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля при его заполнении аммиаком и ацетоном

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

⁺ Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, 634021 Томск, Россия

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

[×] Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2017 г.

Впервые зарегистрированы спектры пропускания нанопористого $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля в ближнем ИК-диапазоне при заполнении нанопор молекулами аммиака и ацетона. Обнаружено, что физическая адсорбция данных газов вызывает увеличение пропускания образцов ксерогеля на частотах колебаний поверхностных ОН-групп, носящее обратимый характер.

DOI: 10.7868/S0370274X17090065

Введение. Исследование спектров поглощения молекул, находящихся в объеме различных нанопористых материалов, представляет интерес для изучения процессов физической адсорбции, взаимодействия молекул с поверхностью, формирования молекулярных комплексов на поверхности, разработки оптических сенсоров [1–9].

Высокая удельная внутренняя поверхность и оптическая прозрачность пористых материалов на основе диоксида кремния, полученных золь-гель методом, делают их перспективными для фундаментальных исследований методами оптической спектроскопии взаимодействия газов с поверхностью. Физическая адсорбция приводит к трансформации спектров адсорбированных молекул, но в большинстве случаев не оказывает существенного влияния на спектральные характеристики нанопористых материалов [5–9]. Однако, в некоторых случаях, возможно изменение оптических [1, 2], а также зарядовых [10] характеристик адсорбента и структуры его пор [11, 12].

Поверхностные гидроксильные группы нанопористых материалов способны образовывать с некоторыми молекулами, заполняющими поры, водородные связи. В случае сорбции аммиака и ацетона образование водородных связей приводит к увеличению пропускания в спектральных интервалах, соответствующих энергии колебательного возбуждения поверхностных групп [1, 2]. В данной работе мы исследуем возможность использования этого эффекта для управления спектральными свойствами $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля.

Эксперимент. Образцы $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля получали золь-гель методом с применением докритической сушки и прокаливания [9]. В качестве источника золя оксида кремния использовали тетраэтоксисилан, для получения золя бемита электро-взрывной порошок AlN/Al окисляли в воде. Золи смешивали при мольном отношении $8\text{Si}/1\text{Al}$. Гидрогель, полученный после гелирования смеси золь помещали в изопропиловый спирт и сушили в докритических условиях при 70°C в течение 5 сут. Сухой гель прокаливали при 600°C в течение 2 ч.

Измерения спектров поглощения паров ацетона и аммиака в ксерогеле проводили на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR при комнатной температуре в спектральном диапазоне $3500\text{--}8000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Спектрометр был укомплектован галогеновой лампой мощностью 50 Вт в качестве источника излучения, CaF_2 -светоделителем и InSb -приемником излучения, охлаждаемым жидким азотом. Перед началом измерений образцы ксерогеля длиной 6 и 8 мм поочередно помещались в вакуумную кювету длиной 9 мм и откачивались в течение часа форвакуумным насосом. Кювета была подключена к балластной емкости объемом 3000 см^3 , в которую поочередно напускали аммиак и пары ацетона до давлений 50 и 30 мбар соответственно. Спектры пропускания каждого из образцов записывались 4 раза: до начала напуска газа, через 0.5 мин и 30 мин после напуска, после откачки образца в течение двух часов. Для повышения отношения сигнал/шум было выполнено 500 сканирований при регистрации каждого спектра.

¹⁾e-mail: yupon@iao.ru

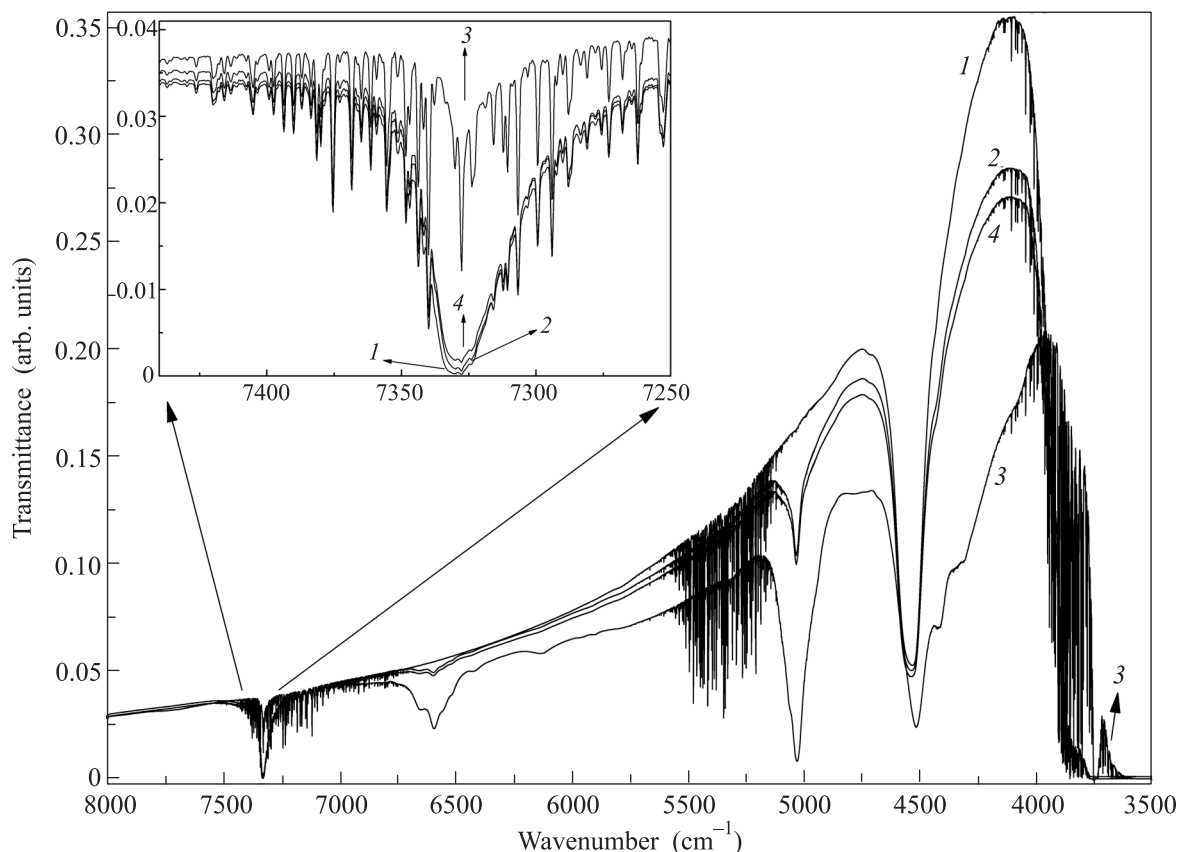


Рис. 1. Спектры пропускания ксерогеля, зарегистрированные до напуска аммиака (1), через 0.5 мин после напуска (2), через 30 мин после напуска (3), через 2 ч после откачки (4)

Результаты и обсуждение. Зарегистрированные спектры пропускания образцов ксерогелей до и после напуска аммиака и паров ацетона показаны на рис. 1 и 2. Присутствующие в спектре тонкие спектральные линии соответствуют атмосферному водяному пару. Вклад газовой фазы молекул ацетона и аммиака в зарегистрированные спектры незначительный.

В диапазонах около 3500 и 7330 см^{-1} в спектре образцов ксерогеля присутствуют две полосы, полностью поглощающие излучение. Они соответствуют основному и обертоному колебанию поверхностных OH -групп [13, 14]. Видно, что в процессе адсорбции газов интегральные интенсивности этих полос уменьшаются. Это связано с образованием водородных связей гидроксильных групп с карбонильными функциональными группами в ацетоне, имеющими пару несвязанных электронов, которые могут действовать как основание Льюиса, или с атомами азота в аммиаке, приводящее к формированию NH_4^+ [1, 2].

В спектре ксерогеля после адсорбции паров ацетона наблюдается увеличение пропускания в диапазоне около 4540 см^{-1} , куда попадает полоса, соответ-

ствующая комбинационному колебанию силанольных групп $\equiv \text{Si-OH}$ [13, 14]. Перекрытие этой полосы с полосами поглощения ацетона затрудняет анализ зарегистрированных спектров. Из рис. 2 следует, что в процессе адсорбции ацетона одновременно с ослаблением данной полосы происходит сильное увеличение поглощения в диапазоне около 4400 см^{-1} . Оно не характерно ни для газовой фазы ацетона, ни для ацетона, растворенного в CCl_4 , где между его молекулами образуются водородные связи [15, 16]. Таким образом, можно предположить, что при адсорбции ацетона происходит сильный, соответствующий $\equiv \text{Si-OH}$ колебанию, сдвиг полосы, составляющий около 140 см^{-1} . В отличие от свободного газа, сдвиг в данном случае носит ступенчатый характер: частоты колебаний поверхностных групп, на которых произошла адсорбция молекул ацетона, сильно изменяются, в результате, в процессе заполнения поверхности молекулами происходит уменьшение интегральной интенсивности в одном спектральном интервале и нарастание в другом. При адсорбции аммиака сдвиг данной полосы значительно меньше и составляет около 25 см^{-1} .

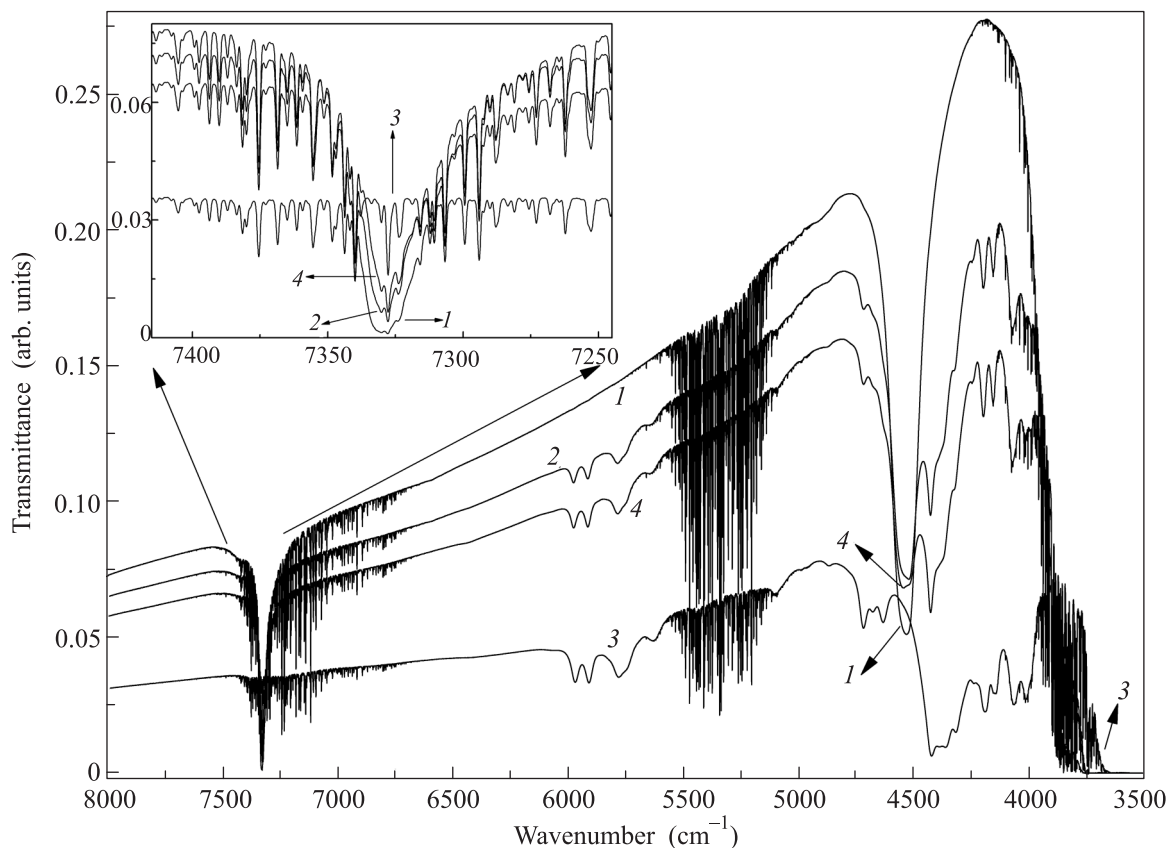


Рис. 2. Спектры пропускания ксерогеля, зарегистрированные до напуска паров ацетона (1), через 0.5 мин после напуска (2), через 30 мин после напуска (3), через 2 ч после откачки (4)

Из рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что в процессе откачки ацетона и аммиака, образцы ксерогеля восстанавливают исходный спектр, что свидетельствует об отсутствии в них структурных изменений. Таким образом, показано, что адсорбция аммиака и ацетона на поверхности нанопор $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля приводит к появлению дополнительного окна прозрачности с управляемым коэффициентом пропускания.

Заключение. Впервые зарегистрированы спектры пропускания молекул ацетона и аммиака, находящихся в нанопорах $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ксерогеля, в ближнем ИК-диапазоне. Показано изменение спектральных свойств ксерогеля после адсорбции данных газов, носящее обратимый характер. Гидроксильные группы на поверхности ксерогеля действуют как слабые кислотные центры и взаимодействуют с молекулами ацетона и аммиака, в результате чего пропускание образцов на частотах, соответствующих их колебаниям существенно возрастает. При взаимодействии ряда других молекул – CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O , H_2 – с поверхностью нанопористых материалов, полученных золь-гель методом [5–9], значительного

изменения интенсивности полос поглощения данных материалов не наблюдалось.

Обнаруженный эффект управляемого просветления нанопористых материалов открывает новые перспективы для создания на их основе оптических фильтров с варьируемыми параметрами.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2016–2020 гг. (Проекты 23.2.5. и П.2П/П.10-31) и гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2861.2017.2.

1. R. Valentin, R. Horga, B. Bonelli, E. Garrone, and F. Renzo, *Biomacromolecules*. **7**, 877 (2006).
2. A. G. Okunev, E. A. Paukshtis, and Y. L. Aristov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **65**, 161 (1998).
3. T. Xiao, X.-Y. Wang, Z.-H. Zhao, L. Li, L. Zhang, H.-C. Yao, J.-S. Wang, and Z.-J. Li, *Sensors and Actuators B* **199**, 210 (2014).
4. C. Balamurugan and D.-W. Lee, *Sensors and Actuators B* **192**, 414 (2014).

5. A. A. Solodov, T. M. Petrova, Yu. N. Ponomarev, and A. M. Solodov, *Chem. Phys. Lett.* **637**, 18 (2015).
6. Yu. N. Ponomarev, T. M. Petrova, A. M. Solodov, and A. A. Solodov, *Optics Express*. **18**, 26062 (2010).
7. Ю. Н. Пономарев, Т. М. Петрова, А. М. Солодов, А. А. Солодов, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 721 (2014).
8. Ю. Н. Пономарев, Т. М. Петрова, А. М. Солодов, А. А. Солодов, А. Ф. Данилюк, *Оптика атмосферы и океана* **23**, 270 (2010).
9. Т. М. Петрова, Ю. Н. Пономарев, А. А. Солодов, А. М. Солодов, Е. А. Глазкова, О. В. Бакина, М. И. Лернер, *Опт. атмосферы и океана* **29**, 380 (2016).
10. Z. Chen, P. Darancet, L. Wang, A. C. Crowther, Y. Gao, C. R. Dean, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Hone, C. A. Marianetti, and L. E. Brus, *ASC Nano*. **8**, 2943 (2014).
11. M. Folman and D. J. C. Yates, *Proc. R. Soc. Lond. A* **246**, 32 (1958).
12. J. A. Muller and Wm. C. Conner, *J. Phys. Chem.* **97**, 1451 (1993).
13. T. Woignier and J. Phalippou, *J. Mater. Sci.* **25**, 3118 (1990).
14. R. F. Bartholomew, B. L. Butler, H. L. Hoover, and C. K. Wu, *J. Am. Cer. Soc.* **63**, 481 (1980).
15. D. A. Burns and E. W. Ciurczak, *Handbook of Near-Infrared Analysis, Third Edition*. CRC Press. (2007), 834 p.
16. Г. Д. Чукин, *Химия поверхности кремнезема*, Типография Паладин, ООО "Принта", М. (2008), 172 с.