

УДК 539. 534.539.194

## Влияние текстуры аэрогеля на параметры спектральных линий CO, находящегося в объеме его пор

А.А. Солодов<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Пономарев<sup>1,2</sup>, Т.М. Петрова<sup>1</sup>,  
А.М. Солодов<sup>1</sup>, Е.А. Глазкова<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

<sup>3</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4

Поступила в редакцию 27.11.2018 г.

Впервые проведено исследование влияния прокаливания образца аэрогеля на параметры спектральных линий оксида углерода, находящегося в объеме его пор. Измерения проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральном диапазоне 4000–4400 см<sup>-1</sup>. Показано, что прокаливание привело к увеличению значений полуширин, но на зависимости полуширин линий CO от вращательных квантовых чисел влияния не оказали.

*Ключевые слова:* CO, аэрогель, Фурье-спектроскопия; CO, aerogel, FTIR spectroscopy.

### Введение

В последние годы начались исследования спектров поглощения газовой фазы молекул, находящихся в объеме нанопористых материалов [1–12]. Интерес к спектрам газов в объеме нанопор вызван особыми условиями столкновений, отличными от условий в свободном газе. Стенки нанопор ограничивают длину свободного пробега молекул, что приводит к увеличению частоты столкновений, причем со стенками молекулы сталкиваются чаще, чем друг с другом. Такие столкновения оказывают доминирующее воздействие на уширение, сдвиг и форму спектральных линий.

Ранее в работах [1–4, 9–11] было показано, что полуширины спектральных линий газов в нанопорах и в свободном состоянии имеют разные зависимости от вращательных квантовых чисел. Также отличия в зависимостях полуширин спектральных линий от вращательных квантовых чисел (вращательные зависимости) были обнаружены для оксида углерода, находящегося в нанопорах различных материалов — аэрогелях и ксерогелях [2–4, 11]. Известно, что размер пор определяет значения полуширин, но на вращательные зависимости влияния не оказывает [4, 11]. Связь между другими характеристиками нанопористых материалов и вращательными зависимостями на данный момент не определена.

В этой работе мы исследуем влияние структуры и свойств поверхности аэрогеля из диоксида кремния на параметры линий CO. Изменения текстуры достигались за счет прокаливания образца аэрогеля.

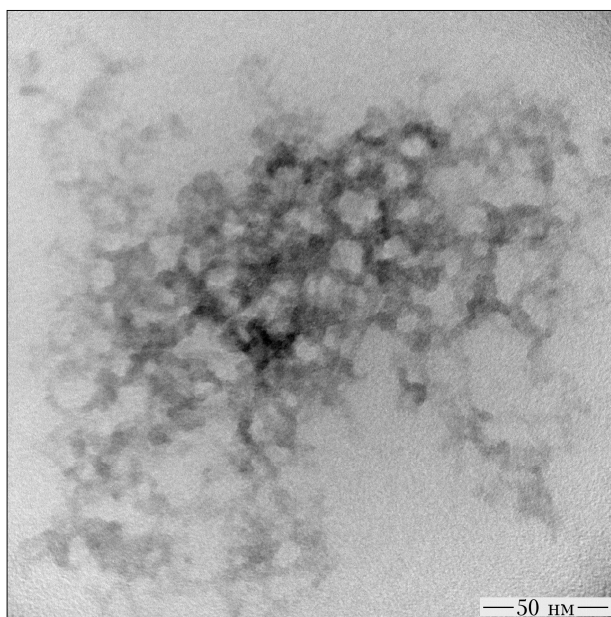
### Прокаливание образца аэрогеля и определение его характеристик

Образец аэрогеля был изготовлен в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Прокаливание образца проводили при температуре 1000 °C в течение часа.

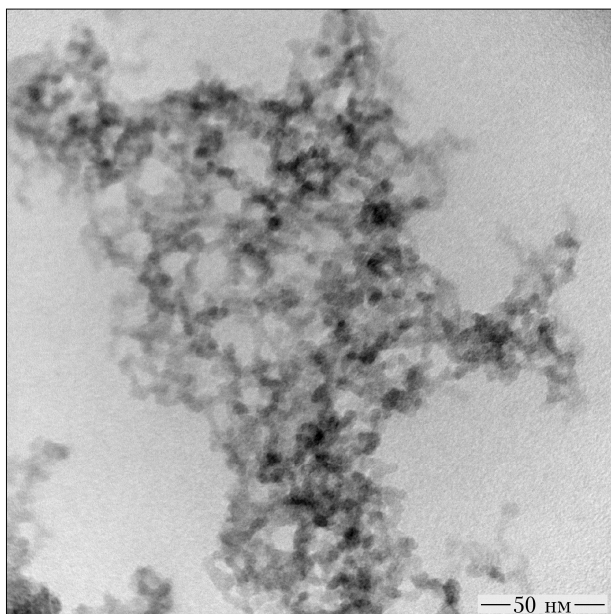
Величину удельной поверхности образцов аэрогеля до и после прокаливания определяли методом тепловой десорбции азота с использованием анализатора Сорбтометр-М (Катакон, Россия) и рассчитывали методом BET (Brunauer–Emmett–Teller). Микрофотографии образцов получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100, JEOL (Japan). На рис. 1 показано ТЕМ-изображение (Transmission electron microscopy) аэрогеля до и после прокаливания. Аэрогель (рис. 1, а) представлен первичными частицами размером около 5 нм и имеет трехмерную пористую структуру. Прокаливание образца при 1000 °C (рис. 1, б) приводит к значительному увеличению размера частиц до 5–7 нм. При этом на ТЕМ-изображении заметны изменения каркаса аэрогеля — уплотнение образца после прокаливания и уменьшение размера пор. В работе [12] было показано, что при 1000 °C первичные частицы расширяются и в то же время начинаются спекание и усадка аэрогеля. Это подтверждается уменьшением удельной поверхности прокаленных образцов.

\* Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurion@iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Елена Алексеевна Глазкова (eagl@ispms.tsc.ru).

Удельная поверхность исходного образца составила  $714 \text{ м}^2/\text{г}$ , прокаленного –  $402 \text{ м}^2/\text{г}$ .



*a*



*б*

Рис. 1. ТЕМ-изображения исходного образца аэрогеля до (*a*) и после прокаливания (*б*)

Инфракрасный спектроскопический анализ образцов проводили с использованием Фурье-спектрометра Nicolet 5700 (ThermoElectron, USA) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Спектрометр оснащен приставкой для исследования твердых образцов методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) (attenuated total reflection infrared spectroscopy) с кристаллом из германия. Образцы для исследования измельчали до мелкодисперсного состояния. Спектры образцов регистрировали в интервале  $500\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ .

Инфракрасные спектры исходного и прокаленного образцов аэрогеля представлены на рис. 2.

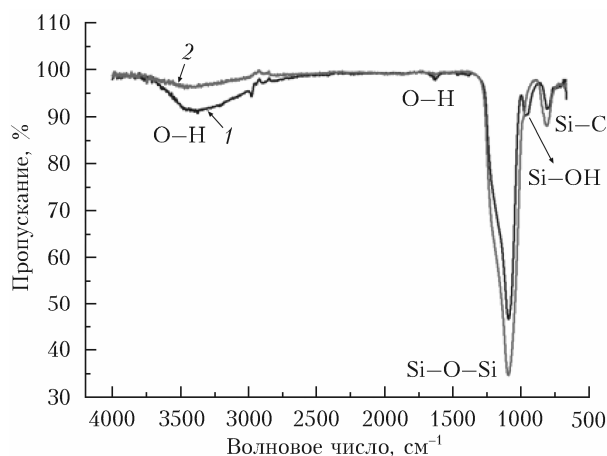


Рис. 2. ИК-спектры исходного образца аэрогеля до (1) и после прокаливания (2)

Для обоих образцов аэрогеля характерны полосы поглощения около  $1100$  и  $812 \text{ см}^{-1}$ , которые принадлежат Si–O–Si- и Si–C-группам. Однако полосы поглощения при  $1630$  и  $3375 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащие O–H-группам на поверхности аэрогеля, исчезают при прокаливании образца [12]. Таким образом, прокалывание аэрогеля при  $1000 \text{ °C}$  приводит к снижению удельной поверхности, потере гидроксильных групп и увеличению количества Si–O–Si- и Si–C-связей на поверхности.

### Исследование спектров СО в нанопорах аэрогелей

Измерения спектров поглощения СО в нанопорах аэрогелей проводились на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в диапазоне  $4000\text{--}4400 \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре со спектральным разрешением  $0,007 \text{ см}^{-1}$ . В данный диапазон попадает первый обертон полосы поглощения оксида углерода [13]. Спектрометр был укомплектован галогеновой лампой в качестве источника излучения,  $\text{CaF}_2$ -светоделителем и InSb-приемником, охлаждаемым жидким азотом. Перед началом измерений образец аэрогеля длиной около  $7 \text{ мм}$  помещался в вакуумную кювету длиной  $9 \text{ мм}$ , которая откачивалась в течение  $4 \text{ ч}$  форвакуумным насосом. После этого через вакуумный пост в кювету напускался СО. Заполненная газом кювета с образцом выдерживалась в течение часа для достижения адсорбционного равновесия. Для стабилизации давления во время измерений вакуумная кювета была соединена с балластной емкостью объемом  $3000 \text{ см}^3$ . Измерения проводились при давлении СО  $155 \text{ мбар}$ , определяемом с помощью датчика DVR 5 (Vacuubrand Co., Germany). Для улучшения отношения сигнала к шуму при измерении спектров поглощения каждого из газов проводилось  $3000$  сканирований.

Обработка спектральных линий была выполнена по методике, описанной в [2]. Известно, что вклады столкновений молекул со стенками и между

собой в полуширину линий являются аддитивными [2, 7, 9]. Для учета межмолекулярных столкновений с целью определения значений уширений, вызванных столкновениями со стенками нанопор, значения самоуширений линий CO были взяты из базы данных HITRAN [13].

## Результаты и обсуждение

Полученные значения полуширин линий оксида углерода, находящегося в нанопорах аэрогелей, в зависимости от вращательных квантовых чисел показаны на рис. 3. Диаметр пор аэрогелей был оценен из полученных значений с помощью формулы

$$\Gamma_{\text{wall}} = \frac{1}{2\pi c} \frac{A}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_{\text{mol}}}},$$

где  $\Gamma_{\text{wall}}$  — полуширина линий CO;  $c$  — скорость света;  $A$  и  $V$  — площадь и объем нанопоры соответственно;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура газа;  $m_{\text{mol}}$  — масса молекулы [5, 7]. Таким образом, диаметр пор аэрогелей до и после прокаливания составляет 70 и 38 нм соответственно.

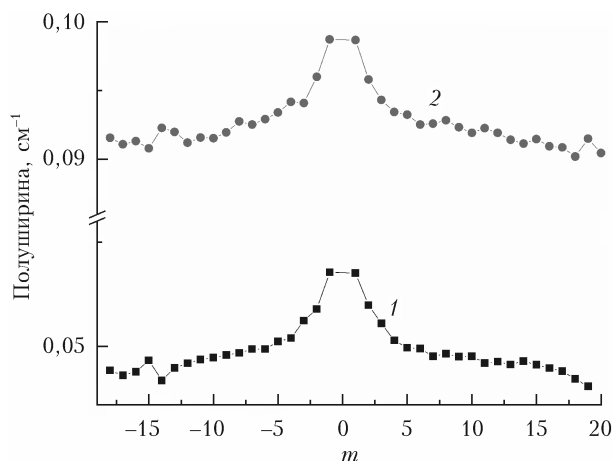


Рис. 3. Зависимость полуширин линий оксида углерода от вращательного квантового числа ( $m = -J$  для  $P$ -ветви и  $m = J + 1$  для  $R$ -ветви), находящегося в порах образцов аэрогеля до (1) и после (2) прокаливания

В работах [4, 11] было показано, что в данном диапазоне размер пор не влияет на вращательные зависимости для газов, находящихся в нанопористых материалах одного типа. Это делает возможным оценить влияние структуры и свойств поверхности аэрогеля на вращательные зависимости. Из рис. 3 видно, что изменения образца, вызванные прокаливанием, влияния на них не оказали. Полученные зависимости полуширин линий CO от вращательного квантового числа  $m$  находятся в хорошем согласии с нашими предыдущими результатами расчетов. Их сравнение с вращательными зависимостями для CO, находящегося в ксерогеле и свободном состоянии, ранее проводилось в [2–4].

Уменьшение размера пор аэрогеля, вызванное прокаливанием, привело к повышению частоты

столкновений молекул со стенками и, как следствие, к увеличению сдвига между линиями CO, находящегося в нанопорах и в свободном состоянии. Средние значения сдвига линий CO, находящегося в аэрогеле, до и после прокаливания составляют  $-0,0009$  и  $-0,0015 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Интересным фактом является то, что в случае аэрогеля с размером пор 43 нм среднее значение сдвига линий CO составляет  $-0,0021 \text{ см}^{-1}$  [4], т.е. в 1,4 раза больше, несмотря на достаточно близкий размер пор.

На данном этапе исследований нельзя сделать вывод, какой из факторов оказал влияние на сдвиг линий CO: изменение структуры аэрогеля или свойств его поверхности. Для выяснения этого нужны дальнейшие исследования спектров газов в нанопорах образцов, обладающих различными характеристиками.

## Заключение

Впервые показано влияние прокаливания образца аэрогеля на параметры спектральных линий оксида углерода, находящегося в объеме его пор. Прокаливание привело к уменьшению размера пор, изменению структуры образца и дегидроксилированию поверхности. Эти изменения вызвали увеличение значений полуширин, но на вращательные зависимости влияния не оказали. Величина среднего сдвига линий CO, находящегося в прокаленном аэрогеле, относительно свободного газа оказалась в 1,4 раза меньше по сравнению с аэрогелем с близким размером пор, не подвергавшимся текстурным изменениям.

Авторы выражают благодарность д.ф.м.н. А.Ф. Данилюку за предоставленные образцы аэрогеля и инженеру Н.В. Рябовой за помощь в исследовании образцов методом НПВО.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-2861.2017.2.

1. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in nanoporous silica aerogel // Opt. Express. 2010. V. 18, N 25. P. 26062–26067.
2. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M. Influence of nanoconfinement on the rotational dependence of line half-widths for 2–0 band of carbon oxide // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 637. P. 18–21.
3. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Glazkova E.A. Rotational dependences of line half-widths for CO and CO<sub>2</sub> confined in SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogel // Mol. Phys. 2017. V. 115, N 14. P. 1708–1712.
4. Solodov A.A., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Danilyuk A.F. FTIR spectroscopy of 2–0 band of carbon monoxide confined in silica aerogels with different pore sizes // Mol. Phys. 2019. V. 117, N 1. P. 67–70.
5. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Данилюк А.Ф. Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101, № 1. С. 68–70.
6. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.А., Солодов А.М. Наблюдение запрещенной колебательной

- полосы  $H_2$  в нанопорах аэрогеля // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99, № 11. С. 721–723.
7. *Svensson T., Adolfsson E., Burrese M., Savo R., Xu Can, Wiersma D.S., Svanberg S.* Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: Experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes // *Appl. Phys. B*. 2013. V. 110, iss. 2. P. 147–154.
  8. *Svensson T., Lewander M., Svanberg S.* Laser absorption spectroscopy of water vapor confined in nanoporous alumina: Wall collision line broadening and gas diffusion dynamics // *Opt. Express*. 2010. V. 18, N 16. P. 16460–16473.
  9. *Hartmann J.-M., Boulet C., Vander Auwera J., El Hamzaoui H., Capoen B., Bouazaoui M.* Line broadening of confined CO gas: From molecule-wall to molecule-molecule collisions with pressure // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 140. P. 064302.
  10. *Hartmann J.-M., Sironneau V., Boulet C., Svensson T., Hodges J.T., Xu C.T.* Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule–surface collisions: Low-pressure results // *Phys. Rev. A*. 2013. V. 87. P. 032510.
  11. *Hartmann J.-M., Vander Auwera J., Boulet C., Birot M., Dourges M.-A., Toupance T., El Hamzaoui H., Auset P., Carre Y., Kocon L., Capoen B., Bouazaoui M.* Infrared absorption by molecular gases to probe porous materials and comparisons with other techniques // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017. V. 237. P. 31–37.
  12. *Huang D., Guo C., Zhang M., Shi L.* Characteristics of nanoporous silica aerogel under high temperature from 950 to 1200 °C // *Materials & Design*. 2017. V. 129. P. 82–90.
  13. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gamache R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J., Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Auwera J. Vander, Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2017. V. 203. P. 3–69.

*A.A. Solodov, Yu.N. Ponomarev, T.M. Petrova, A.M. Solodov, E.A. Glazkova.* **Influence of aerogel texture on spectral line parameters of CO confined inside its pores.**

The influence of sintering of an aerogel sample on spectral lines parameters of the carbon monoxide confined inside its pores was studied for the first time. The measurements were conducted using a Bruker IFS 125HR spectrometer in the 4000–4400  $cm^{-1}$  spectral region. It was shown that the sintering increased CO half-widths but did not affect rotational dependences of CO lines.