

УДК 533.583.2

Сорбция молекул воды нанопорами кремниевого (SiO_2) аэрогеля

А.А. Луговской, К.Ю. Осипов, Б.А. Тихомиров*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 18.10.2016 г.

Предложены методика подготовки нанопористых образцов с адсорбированным газом для спектрометрических опытов, при реализации которой применение буферной камеры большого объема в составе вакуумной установки позволяет определять концентрацию адсорбированных образцом молекул газа, и способ подготовки образца, при реализации которого время очистки образца от адсорбированных молекул уменьшается на порядок, по сравнению со временем очистки образцов комнатной температуры, в результате одновременно с откачкой газа бесконтактного подогрева образца излучением галогенной лампы.

Методика и способ апробированы в простых лабораторных исследованиях сорбции водяного пара кремниевым (SiO_2) аэрогелем.

Ключевые слова: кремниевый аэрогель, водяной пар, адсорбция, десорбция, буферная камера, галогенная лампа; silica aerogel, water vapor, adsorption, desorption, buffer chamber, halogen lamp.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям спектров поглощения молекулярных газов, помещенных в нанопоры кремниевых (SiO_2) аэрогелей (см., например, работы [1–4] и список цитируемой литературы в них). Недостатком этих работ является то, что процедура подготовки исследуемых образцов представлена весьма скупо. Не изучены процессы сорбции газов образцами аэрогеля; не определены моменты времени, когда наступает равновесие в системе «свободный газ – газ в аэрогеле». Так, например, в работе [1] запись спектра поглощения молекул воды в нанопорах с помощью Фурье-спектрометра производится через 4 ч после напуска водяного пара в аэрогель. В то же время в наших предварительных экспериментах [5] было установлено, что для достижения равновесия между водой в газовой фазе вокруг аэрогеля и водой в аэрогеле требуется время порядка суток.

Необходимо отметить, что подготовка образца аэрогеля перед напуском в него газа также требует продолжительного времени. Например, в [1, 2] откачка кювет с аэрогелем производилась в течение 36 ч сначала форвакуумным и затем диффузионным насосами. Процесс подготовки образца ускоряют путем нагревания («прокаливания») [6]. Хорошо известно, что аэрогели обладают низкой теплопроводностью [6] и сильными полосами поглощения в ИК-области спектра [5–7]. Поэтому эффективную очистку образца аэрогеля, находящегося под откачкой,

т.е. в вакууме, следует ожидать при его бесконтактном нагревании оптическим излучением, например излучением галогенной лампы.

Наконец, по утверждению самих авторов [1–4], концентрации молекул исследуемых газов в аэрогелях им неизвестны, полученные результаты привязываются к давлению молекул в газовой фазе при комнатной температуре.

В задачи настоящей работы входят: исследование временных процессов сорбции (адсорбции и десорбции) водяного пара нанопорами SiO_2 -аэрогеля, отработка методики измерений концентрации молекул H_2O , адсорбированных в аэрогеле, и изучение влияния излучения галогенной лампы на время откачки водяного пара из аэрогеля.

В экспериментах использовался образец аэрогеля из SiO_2 , изготовленный в Институте катализа СО РАН [8], в форме параллелепипеда объемом $V_0 = 1,32 \times 1,28 \times 6,00 \text{ см}^3 = (10,14 \pm 0,17) \text{ см}^3$. Плотность аэрогеля составляла $0,25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, средний размер пор 20 нм, т.е. эти параметры были точно такими же, как и в работах [1, 2].

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Образец аэрогеля помещался в цилиндрическую кювету 1 длиной 6 см и объемом $V_1 = 1,20,8 \text{ см}^3$, которая посредством фторопластовой трубки длиной 1 м и короткой трубки из вакуумной резины связана с цилиндрической буферной камерой 2 объемом $V_{\text{бк}} = (9424,8 \pm 110,0) \text{ см}^3$. Объемы образца и кюветы определялись в результате простых геометрических измерений линейных размеров штангельциркулем с погрешностью $\pm 0,01 \text{ см}$, объем камеры определялся из измерений металлической

* Алексей Александрович Луговской (hotmail@vtomske.ru); Константин Юрьевич Осипов (osipov@iao.ru); Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

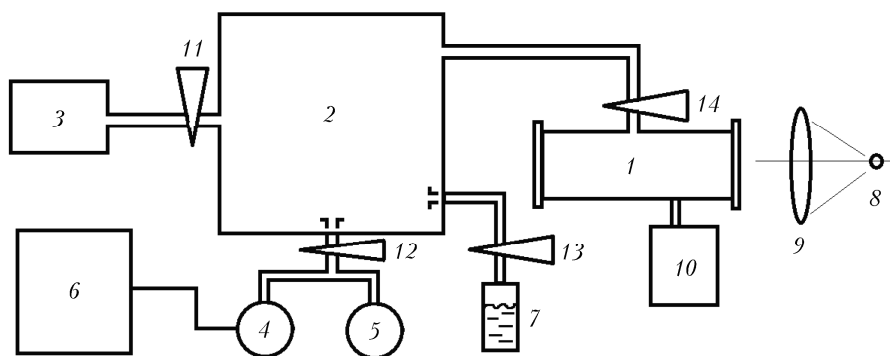


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

линейкой с погрешностью $\pm 0,05$ см. Кювета с кварцевыми оптическими окнами была изготовлена из латуни, а буферная камера — из нержавеющей стали. Для откачки газов использовался форвакуумный насос 2НВР-5Д 3. Давление газов в буферной камере контролировалось вакуумметрами DVR-5 4 и ВИТ-2 5. Показания датчика DVR-5 автоматически считывались в компьютер 6 через задаваемый интервал времени. Напуск паров воды в вакуумизированную буферную камеру осуществлялся путем испарения дистиллированной воды из ампулы 7.

При исследовании влияния излучения галогенной лампы на десорбцию водяного пара и скорость откачки водяного пара из аэрогеля использовались лампа КГМ 24-250 8 и фокусирующая линза 9. В измерениях зависимости давления водяного пара в буферной камере от температуры образца аэрогеля, содержащего воду, использовался термостат У4 10.

Буферная камера выполняла следующие функции:

- позволяла получать водяной пар в газовой фазе при заданном давлении перед напуском его в кювету с аэрогелем;
- определять концентрацию молекул, адсорбированных аэрогелем, по изменению давления газа в камере;
- служила затвором для паров вакуумного масла между форвакуумным насосом и кюветой с аэрогелем на конечной стадии откачки.

Манипуляции с газами осуществлялись с помощью трех вакуумных кранов 11, 12, 13 и короткой трубки из вакуумной резины с зажимом 14. В исследованиях процессов адсорбции вакуумная система сначала откачивалась при открытых кранах 11, 12 и зажиме и закрытом кране 13 до остаточного давления $4 \cdot 10^{-2}$ мбар (показания термопарного датчика ВИТ-2). Затем краны 11 и зажим закрывались, открывался кран 13, и водяной пар напускался в буферную камеру до давления $P = 20$ мбар, несколько меньшего давления насыщенного водяного пара при комнатной температуре $T = 293$ К. Затем закрывался кран 13, открывался зажим, и пар поступал в кювету с аэрогелем. Процесс десорбции регистрировался при обратном натекании водяного пара из кюветы с аэрогелем в предварительно вакуумизированную буферную камеру.

Необходимо отметить, что объем вакуумной системы V_2 , не включающий в себя объем кюветы V_1 , несколько превышает объем камеры $V_{\text{бк}}$. При напуске атмосферного воздуха из камеры 2 в откачанные дополнительные объемы кранов, датчиков давления и соединительных фторопластовых трубок давление воздуха падает от $(999,9 \pm 0,1)$ до $(967,1 \pm 0,1)$ мбар. По изменению давления воздуха легко установить, что $V_2 = (9739,5 \pm 115,7)$ см³. Большая величина отношения объемов $V_2/V_1 = 468,2$ позволяет полагать, что в измерениях давления газов в буферной камере в области $(0 \div 20)$ мбар прибор DVR-5 с паспортной чувствительностью $\delta P = 0,1$ мбар не будет менять свои показания после напуска газа из буферной камеры в вакуумизированную кювету, а также при изменении температуры кюветы в пределах от 293 до 383 К, что и наблюдалось в наших подготовительных опытах.

Результаты экспериментальных исследований сорбции молекул воды аэрогелем из SiO₂ представлены на рис. 2.

Кривая 1 на рис. 2, а демонстрирует изменение давления водяного пара P в буферной камере со временем t . Примерно в течение получаса происходит испарение жидкой воды из ампулы и напуск водяного пара в буферную камеру до давления $P = 20$ мбар (область отрицательных значений t). С момента открытия зажима давление в камере резко падает до $P = 13,5$ мбар из-за адсорбции молекул воды приповерхностными слоями пор. Затем давление уменьшается до $P = 7,5$ мбар значительно медленнее в результате насыщения приповерхностных пор водой и медленной диффузии молекул H₂O из насыщенных пор к центру образца до выравнивания концентрации H₂O по объему аэрогеля. Процесс адсорбции до наступления равновесного состояния в целом занимает примерно 15 ч, что не согласуется с данными работ [1, 2], в которых для параллелепипеда с минимальным геометрическим размером 2 см равновесие достигалось через 4 ч.

По кривой 1 легко определить количество воды, адсорбированной аэрогелем. В соответствии с уравнением состояния идеального газа Клайперона–Менделеева давлению водяного пара $P = 20$ мбар при температуре $T = 293$ К соответствует плотность водяного пара $\rho = 15,0$ мкг · см⁻³. Общая масса молекул воды в объеме V_2 до адсорбции составляет величину

$M_1 = (146,1 \pm 1,7)$ мг, а после адсорбции и достижения состояния равновесия $M_2 = (54,8 \pm 0,6)$ мг. Таким образом, масса воды в аэрогеле равна $\Delta M = M_1 - M_2 = (91,3 \pm 1,8)$ мг. Плотность молекул воды в аэрогеле без учета пористости образца составляет величину $\rho = \Delta M/V_0 = (9,0 \pm 0,2)$ мг · см⁻³, что в 520 раз превышает плотность насыщенного водяного пара $\rho = 17,3 \cdot 10^{-3}$ мг · см⁻³. Вода в таком большом количестве в основной своей массе должна находиться в конденсированном состоянии.

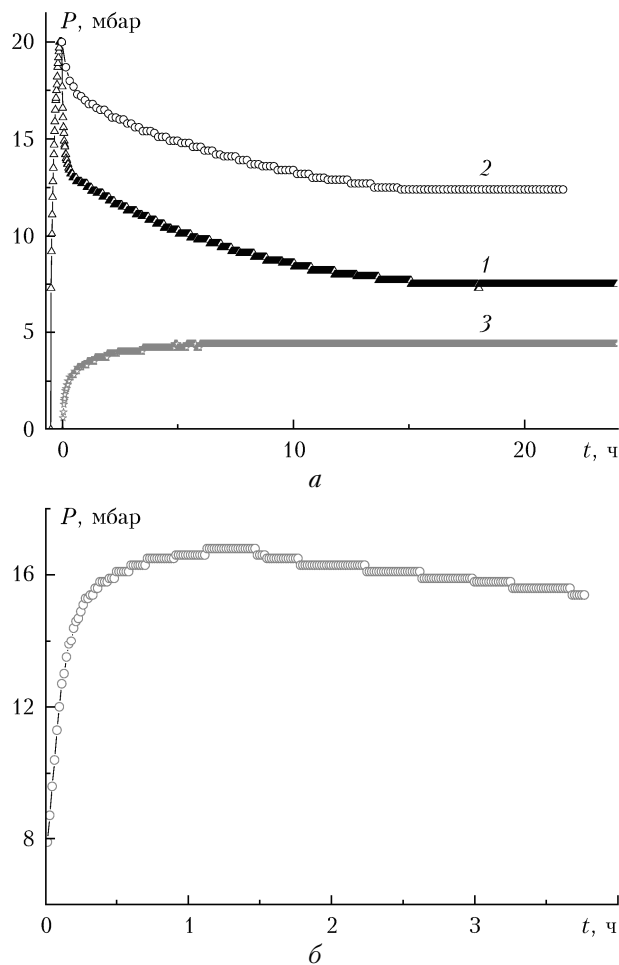


Рис. 2. Временные зависимости изменения давления в буферной камере. Погрешность измерений давления составляет $\pm 0,1$ мбар, что меньше размеров используемых символов

Для сравнения кривая 2 на рис. 2, а показывает поведение давления водяного пара в буферной камере, когда процессы напуска и адсорбции молекул воды аэрогелем идут одновременно. В этом случае крутой спад давления в начале адсорбции выражен менее ярко. Давление достигает своего равновесного значения $P = 12,4$ мбар также примерно через 15 ч. Определить содержание воды в аэрогеле при такой процедуре подготовки образцов, используемой авторами работ [1–4], не удастся.

Кривая 3 на рис. 2, а характеризует обратный процесс десорбции воды из аэрогеля в буферную камеру. Давление водяного пара в камере растет от

нулевого уровня и достигает своего равновесного значения $P = 4,4$ мбар намного быстрее, чем при адсорбции, а именно примерно через 6 ч. Легко подсчитать, что такому равновесному значению давления будет соответствовать плотность молекул воды в аэрогеле $\rho = (5,8 \pm 0,4)$ мг · см⁻³.

На рис. 2, б представлены результаты наблюдений десорбции молекул H₂O из образца аэрогеля в буферную камеру в результате нагревания образца излучением галогенной лампы. Интенсивность излучения галогенной лампы на входном окне кюветы составляла ~ 10 Вт/см². Кривая на рисунке показывает, что после включения галогенной лампы давление водяного пара в буферной камере почти сразу же начинает увеличиваться от своего равновесного значения $P = 7,5$ мбар для образца при комнатной температуре до равновесного значения $P = 16,8$ мбар для нагретого образца с неизвестной температурой. Необходимо отметить, что температура корпуса кюветы при таком способе подогрева образца увеличивается лишь на несколько градусов. После выключения лампы образец медленно остывает и водяной пар снова адсорбируется аэрогелем.

Дополнительные измерения с термостатом U4 и контактный подогрев корпуса кюветы водой с использованием змеевика позволили определить температуру образца, нагретого излучением. Было установлено, что давлению водяного пара в буферной камере $P = 16,8$ мбар соответствует температура корпуса кюветы (образца аэрогеля в кювете) $T = 343$ К.

Также нами было установлено, что откачка вакуумной системы с равновесным давлением водяного пара $P = 7,5$ мбар до остаточного давления $P = 4 \cdot 10^{-2}$ мбар форвакуумным насосом 2НВР-5Д и очистка образца аэрогеля с комнатной температурой $T = 293$ К от воды происходят в течение ~ 12 ч. Бесконтактный подогрев образца аэрогеля излучением галогенной лампы сокращает время откачки до 1,5 ч.

Таким образом, в работе исследованы процессы сорбции водяного пара нанопорами SiO₂-аэрогеля при комнатной температуре и подогреве излучением галогенной лампы. Показано, что время установления равновесия в системе «свободный газ – газ в аэрогеле» значительно превышает значения, представленные в литературе. Апробирована методика подготовки образца, позволяющая определять и контролировать количество молекул H₂O, адсорбированных в аэрогеле. Подогрев аэрогеля с адсорбированными молекулами воды излучением галогенной лампы с интенсивностью $I \sim 10$ Вт/см² на порядок сокращает время откачки H₂O из аэрогеля.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-02-00802).

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, iss. 25. P. 26062–26067.
2. Солодов А.М., Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Стариков В.И. Фурье-спектроскопия водяного пара, находящегося в объеме нанопор аэрогеля. Часть 1. Измерения и моделирование // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 5. С. 378–386; Solodov A.M., Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A.,

- Starikov V.I.* Fourier spectroscopy of water vapor in the volume of aerogel nanopores. Part 1. Measurements and calculation // *Atmos. Ocean. Opt.* 2014. V. 27, N 5. P. 372–380.
3. *Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Глазкова Е.А., Бакина О.В., Лернер М.И.* ИК-спектры поглощения CO₂, C₂H₄, C₂H₆ в нанопорах SiO₂/Al₂O₃-аэрогеля // *Оптика атмосф. и океана.* 2016. Т. 29, № 5. С. 380–385; *Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I.* Infrared absorption spectra of CO₂, C₂H₄, C₂H₆ in nanopores of SiO₂/Al₂O₃ aerogel // *Atmos. Ocean. Opt.* 2016. V. 29, N 5. P. 404–409.
 4. *Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Данилюк А.Ф.* Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля // *Письма в ЖЭТФ.* 2015. Т. 101, вып. 1. С. 68–70.
 5. *Duchko A., Dudaryonok A., Lugovskoi A., Serdyukov V., Tikhomirov B.* The D₂O absorption spectra in SiO₂ airgel pores. Technical features of treatment // *Proc. SPIE.* 2016 (in press).
 6. *Смирнов Б.М.* Аэрогели // *Успехи физ. наук.* 1987. Т. 152, вып. 1. С. 133–157.
 7. *Синица Л.Н., Сердюков В.И., Данилюк А.Ф., Луговской А.А.* Наблюдение димеров воды в нанопорах кремниевое аэрогеля // *Письма в ЖЭТФ.* 2015. Т. 102, вып. 1. С. 36–39.
 8. *Kharzheev Yu.N.* Use of silica aerogels in Cherenkov counters // *Phys. Part. Nucl.* 2008. V. 39, iss. 1. P. 107–135.

A.A. Lugovskoi, K.Yu. Osipov, B.A. Tikhomirov. **Sorption of water molecules by silicon (SiO₂) airgel nanopores.**

We suggest a technique for preparing nanoporous samples with adsorbed gas for the spectrometric experiments, which allows one to determine the concentration of the absorbed sample gas molecules using a buffer chamber of a large volume in the vacuum system. We also suggest a method which allows a decrease in the sample cleaning time from the absorbed molecules by about an order of magnitude comparing with the sample cleaning time at a room temperature using simultaneous pumping and contactless gas sample heating by radiation of a halogen lamp.

The technique and the method tested in simple laboratory experiments of water vapor sorption by silicon (SiO₂) airgel.