Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 1, с. 68 – 70

Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля

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

[+]*Институт оптики атмосферы им. Зуева 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]:

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

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

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

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 °C. 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

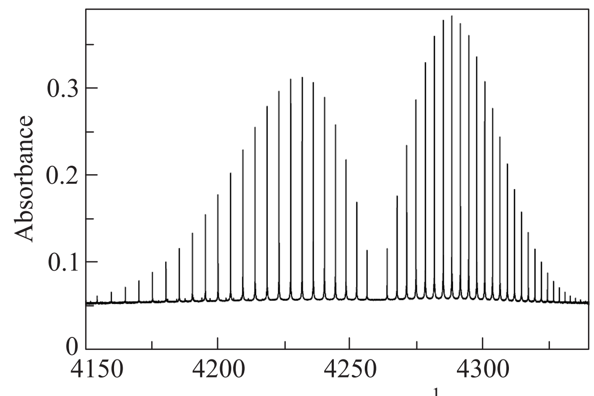

Рис. 1. Колебательно-вращательный спектр поглощения CO

линий поглощения газовой фазы CO, расположенных на широкой бесструктурной подложке, соответствующей 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

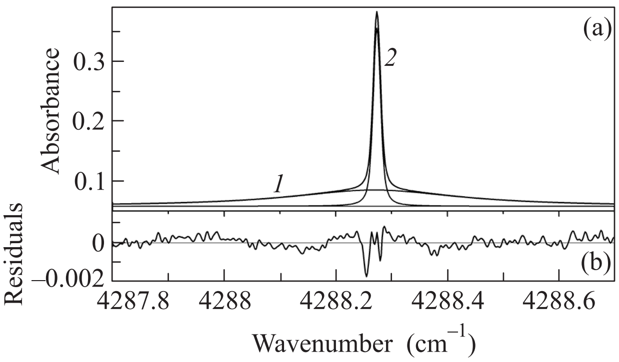

Рис. 2. Обработка спектральных линий оксида углерода. (a) Подгонка контуров Лоренца (1) и контура Фойгта (2) к экспериментальным данным. (b) Невязка между экспериментом и подгонкой

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 полученные 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, $T = 260\,^{\circ}$C). Полученный аэрогель прокаливался на воздухе при $600\,^{\circ}$C для удаления остатков органических соединений и адсорбированной воды.

Адсорбционные исследования проводились по изотермам адсорбции N_2 при 77 K, которые измерялись на установке ASAP-240 фирмы Micromeritics (США) после тренировки образцов при 423 K. 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 BJH [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/см^3. 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. Kanellopoulos, *Nanoporous Materials: Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing*, Taylor and Francis, N.Y. (2011).
5. T. Svensson, E. Adolfsson, M. Burresi, 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.