

Спектр пропускания нанопористого аэрогеля при заполнении нанопор SO_2 и смесью паров H_2O и SO_2

Ю.Н. Пономарев, А.А. Солодов, А.М. Солодов,
Т.Е. Кураева✉*

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

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.;
после доработки 1.08.2023 г.;
принята к печати 17.08.2023 г.

В работе исследуются спектры пропускания аэрогеля при заполнении его нанопор SO_2 и смесью молекулярных газов H_2O и SO_2 . Измерения проведены на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральном диапазоне $3500\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Обнаружено, что заполнение нанопор образца аэрогеля как SO_2 , так и бинарной смесью молекул H_2O и SO_2 влияет на полосы поглощения аэрогеля. Это изменение носит обратимый характер: при откачке газов из кюветы с образцом спектр пропускания аэрогеля восстанавливается.

Ключевые слова: нанопористый аэрогель, двуокись серы, пары воды, ИК-спектр пропускания; nanopore aerogel, SiO_2 , water vapor, IR spectrum.

Введение

Исследование спектров пропускания нанопористых материалов при заполнении нанопор молекулярными газами представляет интерес для исследований процессов взаимодействия молекул с поверхностью материала, их адсорбции и формирования молекулярных комплексов на поверхности, а также при создании оптических фильтров и сенсоров [1–3]. Большая внутренняя поверхность и оптическая прозрачность нанопористых структур на основе диоксида кремния делают их перспективными для фундаментальных исследований спектров поглощения молекул в условиях доминирующей роли их столкновений со стенками нанопор, разработки приложений для нанопорометрии и управления оптическими характеристиками материалов [2, 4, 9]. В серии работ [1–9] рассмотрены спектры поглощения отдельных молекулярных газов в нанопористых матрицах; изучены особенности уширения и сдвигов линий поглощения колебательно-вращательного спектра, характеристики поглощения молекул,

адсорбированных на внутренней поверхности нанопор, и влияния типа молекул на пропускание нанопористых структур. Спектры поглощения бинарных газовых смесей в нанопорах аэрогеля в этих статьях практически не рассматривались.

Такие исследования представляют особый интерес в случае, когда молекулы одного типа активно взаимодействуют с другими молекулами. В нанопористом аэрогеле молекулы SO_2 могут взаимодействовать с поверхностными гидроксильными группами OH [10–12] (рис. 1) или молекулами H_2O ,

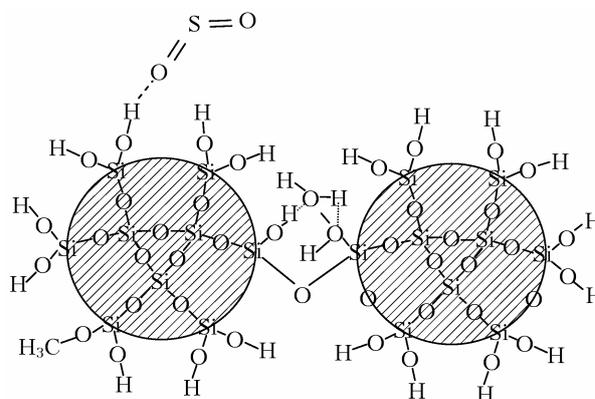


Рис. 1. Структура поверхности нанопоры аэрогеля SiO_2 [12]

* Юрий Николаевич Пономарев (yupon@iao.ru); Александр Александрович Солодов (asolodov@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@iao.ru); Татьяна Еремеевна Кураева (kte@iao.ru).

адсорбированными на поверхности нанопор аэрогеля [2] (рис. 2). В результате такого взаимодействия на поверхности нанопор могут образовываться комплексы молекул SO_2 , что приводит к изменению спектра пропускания образца, как это происходит, например, в случае заполнения нанопор ксерогеля парами аммиака и ацетона [9].

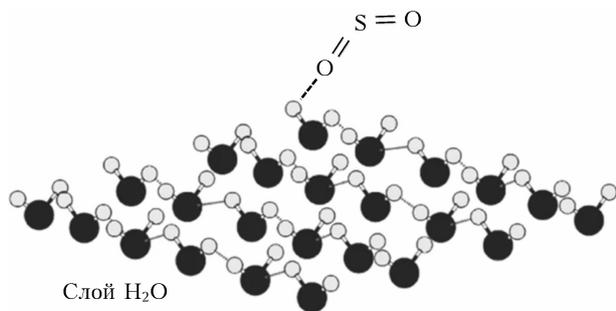


Рис. 2. Взаимодействие свободной молекулы SO_2 с молекулами H_2O в слое на поверхности нанопоры аэрогеля при упорядоченной ориентации молекул [2]

Цель настоящей работы — исследование изменения спектров пропускания аэрогеля SiO_2 при заполнении его нанопор молекулярным SO_2 и парами H_2O в смеси с SO_2 в спектральной области $3500\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ методом Фурье-спектроскопии.

Эксперимент

В эксперименте использовался образец аэрогеля SiO_2 плотностью $0,15\text{ г/см}^3$ и длиной 18 мм . Он помещался в вакуумную кювету; расстояние между поверхностями образца и окнами кюветы составляло $0,5\text{ мм}$. Кювета была подключена к форвакуумному насосу, емкости с дистиллированной водой и баллону с SO_2 . Спектры пропускания образца измерялись на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR в спектральном диапазоне $3500\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением $0,1\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре.

Спектры регистрировались в следующем порядке: до начала напуска газа в течение 2 ч после откачки воздуха из кюветы, через 30 мин после напуска газа и через 2 ч после откачки газа из кюветы. Заполнение кюветы с образцом смесью паров H_2O и SO_2 проходило в два этапа. Сначала кювета с образцом заполнялась водяным паром до появления в спектре полос поглощения адсорбированной воды. Примерно через 3 ч напускался SO_2 до давления 600 мбар и измерялся спектр пропускания образца с двумя заполнителями. Для измерения давления использовался датчик Vacuubrand DVR-5 с погрешностью 1 мбар .

Результаты и обсуждение

Зарегистрированные спектры пропускания образца аэрогеля до и после напуска SO_2 и смеси SO_2 с парами H_2O приведены на рис. 3–5. Присутст-

вующие в спектре узкие линии относятся к остаточному поглощению атмосферного водяного пара в корпусе Фурье-спектрометра. Линии поглощения SO_2 в газовой фазе в рассматриваемом диапазоне спектра не регистрируются.

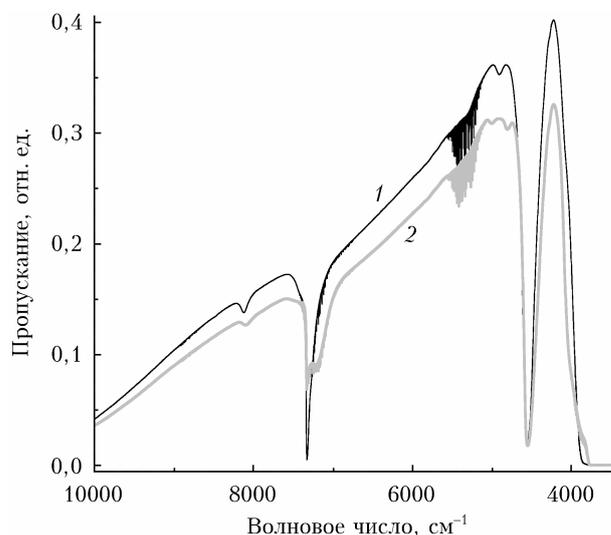


Рис. 3. Спектр пропускания аэрогеля в вакуумизированной кювете (1) и после напуска в кювету SO_2 при давлении 600 мбар (2)

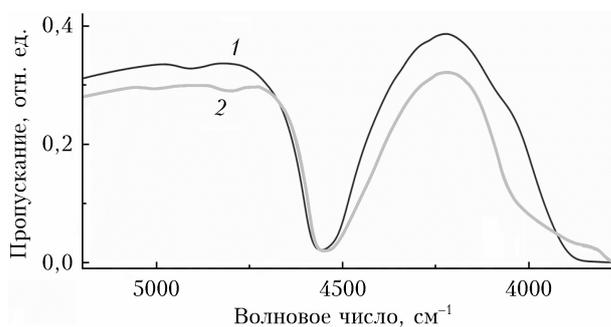


Рис. 4. Спектры пропускания аэрогеля до (1) и после (2) напуска SO_2

Вблизи 3500 , 7330 и 4600 см^{-1} в спектре пропускания аэрогеля в кювете с откачанным воздухом наблюдается частичное или полное поглощение излучения (рис. 3). Первые две полосы соответствуют основному и обертоному колебаниям поверхностных OH -групп, а полоса 4600 см^{-1} относится к комбинационному колебанию силанольных групп $=\text{Si}-\text{OH}$ [13]. Видно, что после заполнения образца аэрогеля SO_2 при давлении 600 мбар его пропускание в диапазонах, куда попадают полосы OH -групп, значительно увеличивается. Около обертоной полосы OH появляется новая полоса, смещенная примерно на 30 см^{-1} в длинноволновую область, что является результатом формирования водородных связей между молекулами SO_2 и гидроксильными группами. Подобное поведение ранее наблюдалось при адсорбции SO_2 на различных материалах,

имеющих на поверхности ОН-группы [14–16], однако в этих работах исследования проводились в диапазоне, в который попадает фундаментальная полоса поглощения аэрозоля.

На рис. 4 более детально показаны спектры пропускания аэрогеля до и после напуска SO_2 . Видно, что адсорбция SO_2 приводит к сдвигу полосы силанольных групп примерно на 15 см^{-1} . Около 4050 см^{-1} появляется полоса, поглощение которой может быть обусловлено водородными связями между SO_2 и гидроксильными группами. Поглощение спектральных линий SO_2 в данном диапазоне $< 2,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2/\text{мол}$. [17], и при заданных длине образца и давлении газа их вклад в наблюдаемую полосу незначительный. Аэрогель имеет сложную структуру, поэтому возможны различные пространственные ориентации адсорбированных молекул, в частности приводящие к сдвигу полос поглощения гидроксильных групп в коротковолновую область. Процентное соотношение таких случаев невелико, и их удалось обнаружить благодаря относительно большой длине образца. В области обертона ОН-групп, где поглощение на порядки меньше, подобное смещение не наблюдается.

На рис. 5 представлены спектры пропускания образца аэрогеля до и после напуска смеси H_2O и SO_2 . В спектрах видны полосы адсорбированной воды вблизи 5270 см^{-1} и слабое широкодиапазонное поглощение, но принципиальных изменений нет. Это может говорить как об отсутствии молекулярных комплексов $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2$ и конкуренции этих молекул за кислотные центры, так и о том, что SO_2 образует водородные связи с молекулами воды таким же образом, что и с гидроксильными группами.

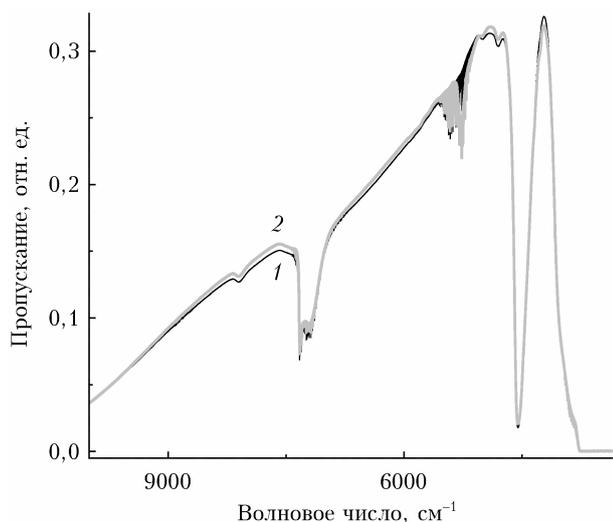


Рис. 5. Спектры пропускания аэрогеля в кювете с SO_2 (1) и со смесью $\text{SO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ (2) при давлении 600 мбар

При откачке спектр пропускания исследуемого образца аэрогеля полностью восстанавливался (рис. 6).

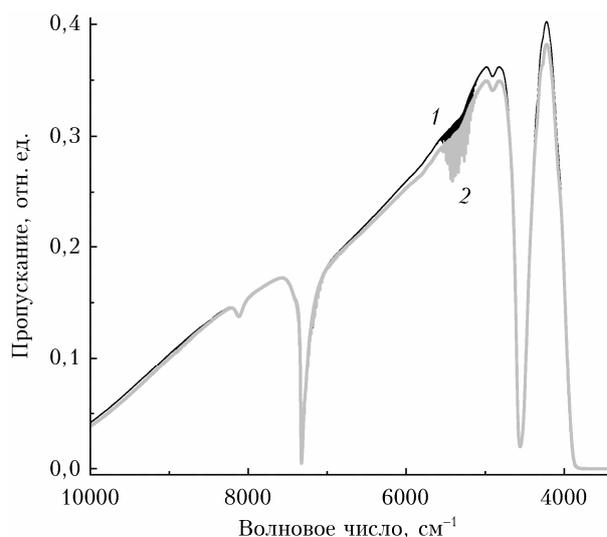


Рис. 6. Спектры пропускания аэрогеля в вакуумизированной кювете до напуска SO_2 (1) и после его откачки (2)

Удаление SO_2 происходит на порядки быстрее, чем водяного пара.

Заключение

Проведены первые измерения спектров пропускания аэрогеля SiO_2 при заполнении нанопор молекулярным SO_2 и его смесью с парами H_2O в ближнем ИК-диапазоне. Наблюдалось изменение спектральных характеристик образца вблизи частот 7330 и 4600 см^{-1} , носящее обратимый характер, как и в случае заполнения нанопор ксерогеля парами ацетона и аммиака. Изменение спектров пропускания связано с образованием водородных связей молекул SO_2 с гидроксильными группами на поверхности аэрогеля. Вклад H_2O и SO_2 в поглощение излучения, проходящего через образец, аддитивный, совместное действие газов не вызывает дополнительного изменения спектра образца аэрогеля.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А.Ф. Данилюку за предоставленный образец аэрогеля.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Список литературы

1. Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A. IR spectroscopy of water vapor confined in silica aerogel nanopores // Opt. Express. 2010. V. 18, N 25. P. 26062–26067.
2. Пономарев Ю.Н., Черепанов В.Н., Насибуллин Р.Т., Симонова А.А. Оценка типа ориентации молекул H_2O в адсорбированном слое на поверхности нанопор аэрогеля SiO_2 // Оптика атмосфер. и океана. 2022. Т. 35, № 8. С. 603–607; Ponomarev Yu.N., Cherepanov V.N., Nasibulin R.T., Simonova A.A. Estimation of H_2O molecule orientation type in the adsorbed layer on a SiO_2 aerogel nanopore surface // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35, N 6. P. 621–625.
3. Sinita L.N., Serdyukov V.I., Danilyuk A.F., Lugovskoi A.A. Observation of water dimers in nanopores

- of silicon aerogel // JETP Lett. 2015. V. 102, N 1. P. 32–35.
4. Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.A., Solodov A.M., Danilyuk A.F. Spectroscopic nanoporometry of aerogel // JETP Lett. 2015. V. 101, N 1. P. 65–67.
 5. Hartmann J.M., Boulet C., Vander Auwera J., Hamzaoui H.E.L., 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, N 6. P. 064302.
 6. Vander Auwera J., Ngo N.H., Hamzaoui H.E., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hartmann J.M. Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule-surface collisions: Low-pressure results // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. P. 042506.
 7. 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.
 8. 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.
 9. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Глазкова Е.А. Управляемое спектральное просветление нанопористого SiO₂/Al₂O₃-ксерогеля при его заполнении аммиаком и ацетоном // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105, № 9. С. 550–553.
 10. Tarbuck T.L., Richmond G.L. Adsorption and reaction of CO₂ and SO₂ at a water surface // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3256–3267.
 11. Tarbuck T.L., Richmond G.L. SO₂:H₂O surface complex found at the vapor water interface // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 16806–16807.
 12. Poelz G. Aerogel Cherenkov counters at DESY // Nucl. Instr. Meth. A. 1986. V. 248. P. 118–119.
 13. Bartholomew R.E., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K. Infrared spectra of a water-containing glass // J. Am. Cer. Soc. 1980. V. 63. P. 481–485.
 14. Marcu I.-C., Sandulescu I. Study of sulfur dioxide adsorption on Y zeolite // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V. 69, N 7. P. 563–569.
 15. Deo A.V., Dalla Lana I.G. Infrared studies of the adsorption and surface reactions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide on some aluminas and zeolites // J. Catal. 1971. V. 21. P. 270–281.
 16. Waqif M., Saad A.M., Bensitel M., Bachelier J., Saur O., Lavalley J.-C. Comparative study of SO₂ adsorption on metal oxides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 2931–2936.
 17. Информационная система «Спектроскопия атмосферных газов» SPECTRA [Электронный ресурс]. URL: <https://spectra.iao.ru/>.

Yu.N. Ponomarev, A.A. Solodov, A.M. Solodov, T.E. Kuraeva. Transmission spectrum of nanoporous aerogel filled with SO₂ and a mixture of H₂O and SO₂ vapors.

The transmission spectra of aerogel with nanopores filled with SO₂ and a mixture of H₂O and SO₂ are studied. The measurements were carried out using a Bruker IFS 125 HR Fourier spectrometer in the spectral range 4500–10000 cm⁻¹ at a room temperature. It is found that the filling of nanopores of a sample with SO₂ and with a binary mixture of H₂O and SO₂ molecules affects the absorption bands of the aerogel. This change is reversible: when gases are pumped out, the transmission spectrum of the aerogel sample is restored.