

Экспериментальное исследование взаимодействия этилена с нанопорами аэрогелей различной плотности методом ИК-спектроскопии

Ю.Н. Пономарев¹, Т.М. Петрова¹, А.М. Солодов¹, А.А. Солодов¹,
А.Ф. Данилюк^{2*}

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика М.А. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 18.12.2009 г.

Впервые в области 5700–6300 см⁻¹ исследовались составные колебательные полосы $\nu_5 + \nu_9$ и $\nu_1 + \nu_{11}$ поглощения этилена, адсорбированного нанопорами аэрогелей из диоксида кремния различной плотности. Проведенные измерения показывают значительные отличия в спектрах поглощения газообразного этилена и этилена, находящегося в нанопористой структуре аэрогеля, заключающиеся в изменении формы контуров полос поглощения, их частотном сдвиге и увеличении интенсивности поглощения. Сделан вывод, что в исследуемой области давлений от 88 до 952 мбар адсорбированный этилен находится в одном и том же связанном состоянии.

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия ИК-диапазона, этилен, аэрогель; FTIR spectrum, ethylene, aerogel.

Введение

Исследование спектров поглощения молекул в микро- и нанобъемах, таких как нанопористые структуры, привлекает в последние годы все возрастающее внимание исследователей. В таких структурах за счет проявления эффектов физической и химической адсорбции спектр поглощения молекул может сильно изменяться, а наличие достаточно сильного электрического поля внутри нанопор может приводить к появлению полос, запрещенных в ИК-поглощении. Также при физической адсорбции происходят изменения в спектре, аналогичные тем, что наблюдаются при переходе от газовой фазы к жидкой, — тонкая вращательная структура спектра газовой фазы исчезает за счет потери или ограничения свободы вращения [1].

Кроме того, спектры адсорбированных газов могут изменяться в зависимости от размера пор материала и от размеров его структурных элементов (частиц, кристаллитов, зерен). Наиболее четко размерные эффекты проявляются, когда величина структурных элементов не превышает 10 нм — наблюдается немотонная зависимость свойств структурных элементов от числа образующих их атомов [2]; следовательно, возможны и изменения спектров адсорбируемых

молекул в зависимости от размеров структурных элементов.

Интересной молекулой для исследования спектров поглощения в наноразмерных структурах является молекула этилена. Этилен сравнительно легко кластеризуется и имеет относительно простую структуру по сравнению с другими углеводородами [3–5]. На данный момент спектры поглощения этилена в газовой фазе в ближней ИК-области исследовались в ряде работ [6–8], кроме того, имеются данные об адсорбции этилена различными поверхностями [9–11], что может оказаться полезным при анализе закономерностей трансформации спектров поглощения этилена при заполнении им нанопористых структур. С этой точки зрения, наиболее интересной является работа [12], в которой в области 400–4000 см⁻¹ проведены экспериментальные и теоретические исследования спектров поглощения C₂H₄, адсорбированного поверхностью нанопор цеолита ZMS-5. В [12] измерен сдвиг нескольких основных колебательных полос в низкочастотную область спектра, а также обнаружена новая полоса поглощения, которая не принадлежит известным полосам C₂H₄ или собственному поглощению цеолита.

Основной сложностью спектроскопических исследований газов во многих цеолитах является сильное поглощение излучения веществом цеолита. Вследствие этого приходится использовать малые оптические пути, меньше 1 мм, что ведет к снижению точности измерений спектров поглощения. Этого недостатка лишен аэрогель из диоксида кремния — он имеет

*Юрий Николаевич Пономарев (yuron@iao.ru); Татьяна Михайловна Петрова (tanja@iao.ru); Александр Михайлович Солодов (solodov@asd.iao.ru); Александр Александрович Солодов; Александр Федорович Данилюк.

очень высокое пропускание в ближней ИК-области, в которую попадает ряд полос поглощения этилена и других углеводородов.

В настоящей статье впервые проведены исследования спектра поглощения этилена, адсорбированного в нанопористой структуре аэрогеля из диоксида кремния в спектральном диапазоне от 5700 до 6300 см^{-1} . В этом диапазоне расположены комбинационные полосы поглощения C_2H_4 $\nu_5 + \nu_9$ с центром 6151 см^{-1} и $\nu_1 + \nu_{11}$ с центром 5995 см^{-1} [13].

Цель этих исследований — проследить закономерности трансформации спектра поглощения адсорбированного этилена при переходе в более высокочастотную область спектра, а также его изменения в зависимости от размеров нанопор.

Эксперимент

Измерения спектров поглощения этилена (99,9% чистоты) в газовой фазе и этилена в нанопорах проводились на Фурье-спектрометре IFS 125HR в области 5700–6300 см^{-1} при комнатной температуре с разрешением 1 см^{-1} и в диапазоне давлений этилена от 88 до 952 мбар. Выбор данного спектрального диапазона обусловлен тем, что в этой области спектра расположены интенсивные обертоновые и комбинационные полосы поглощения углеводородов и аэрогель из диоксида кремния в этой области имеет очень слабое собственное поглощение.

Аэрогель из диоксида кремния представляет собой прозрачное легкое (0,03–0,3 $\text{г}/\text{см}^3$) высокопористое (пористость может составлять 80–99%) вещество, структуру которого образуют небольшие сферические кластеры из SiO_2 размерами до нескольких нанометров. Кластеры из SiO_2 соединены между собой в цепочки, формирующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом. Размеры пор могут варьироваться от нескольких десятков до сотен нанометров [14].

Нами использовались аэрогели, изготовленные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Синтез гелей был проведен в две стадии. На первой стадии тетраэтоксисилан в водно-спиртовом растворе был подвергнут частичному гидролизу и олигомеризации при недостатке воды в условиях кислотного катализа. Образовавшийся олигомерный продукт гелировался в щелочных условиях при избытке воды. После сверхкритической сушки из спирта (температура 270 $^{\circ}\text{C}$, давление $1,2 \cdot 10^5$ мбар) были получены блоки аэрогелей. Плотность аэрогелей определяется концентрацией олигомера в растворе на стадии гелирования. Блоки аэрогелей были прокалены в печи при температуре 600 $^{\circ}\text{C}$ на воздухе с целью удаления органических примесей. Для измерений использовались образцы, плотность которых составляла 0,04; 0,15 и 0,25 $\text{г}/\text{см}^3$, а длины равнялись соответственно 20, 40 и 58 мм. Величина удельной поверхности аэрогеля составляла 600–800 $\text{м}^2/\text{г}$ по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Перед проведением измерений спектра поглощения этилена в аэрогеле из его пор удалялась атмо-

сферная вода. Для этого образцы аэрогелей поочередно помещались в вакуумную кювету и откачивались в течение 36 ч сначала форвакуумным, а затем диффузионным насосами. Контроль за уменьшением количества воды осуществлялся по регистрируемым спектрам пропускания образца (рис. 1).

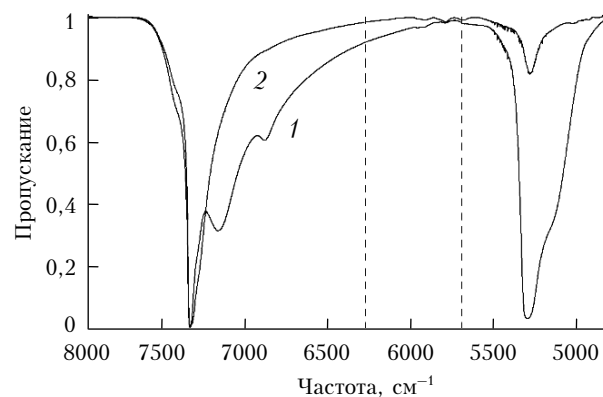


Рис. 1. Спектр пропускания аэрогеля до (1) и после (2) откачки атмосферного воздуха. Пунктирными линиями показан диапазон, в котором проводились измерения спектра поглощения этилена

После откачки образцы поочередно помещались в вакуумную кювету длиной 60 мм. Так как длина измерительной кюветы была больше длины каждого из образцов аэрогеля, то измерения проводилось в два этапа. На первом этапе измерялся суммарный спектр поглощения газообразного этилена и этилена, адсорбированного поверхностью нанопор аэрогеля.

На втором этапе аэрогель в кювете замещался прозрачной стеклянной пластиной, длина которой равнялась длине образца аэрогеля, и производилось измерение спектра поглощения этилена в газовой фазе. Спектр поглощения этилена, адсорбированного в аэрогеле, получался после вычитания поглощения газообразной фракции этилена из суммарного спектра поглощения. Подобная процедура измерений была проделана для всех трех образцов аэрогелей в диапазоне давлений этилена от 88 до 952 мбар.

Результаты и обсуждение

Проведенные измерения показывают значительные отличия в спектрах поглощения газообразного этилена и этилена, адсорбированного поверхностью нанопор аэрогеля. Эти отличия заключаются в изменении формы полос поглощения и сдвиге их центров. Зарегистрированные в диапазоне 5700–6300 см^{-1} полосы сдвигаются на разную величину: полоса $\nu_5 + \nu_9$ сдвигается на 12 см^{-1} , полоса $\nu_1 + \nu_{11}$ — на 28 см^{-1} . Интересно, что форма полосы $\nu_5 + \nu_9$ претерпевает большую трансформацию по сравнению с полосой $\nu_1 + \nu_{11}$ (рис. 2).

Такое поведение комбинационных полос, составленных из разных колебательных мод, может быть связано с преимущественной пространственной ориентацией молекул этилена относительно поверхности нанопор аэрогеля.

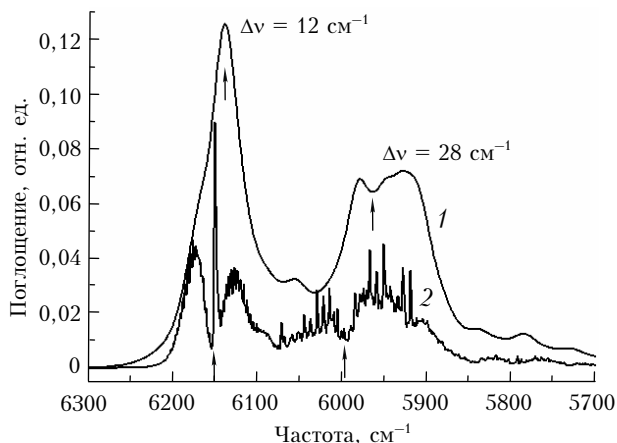


Рис. 2. Спектры поглощения этилена в аэрогеле плотностью $0,25 \text{ г/см}^3$ (1) и в газовой фазе (2) при давлении 716 мбар. Стрелками показаны центры полос

Анализ полученных данных показывает, что форма полос поглощения этилена в аэрогеле в области давлений от 88 до 952 мбар остается без изменений и происходит значительное увеличение интенсивности поглощения этилена в аэрогеле. Как следует из табл. 1, нормированное на единицу длины поглощение этилена в аэрогеле плотностью $0,25 \text{ г/см}^3$ в среднем в 4,2 раза превышает поглощение этилена в газовой фазе и носит слабо выраженный нелинейный характер. Такая высокая адсорбционная способность обусловлена большой внутренней поверхностью аэрогеля.

Таблица 1

Зависимость интенсивности поглощения этилена в аэрогеле и газовой фазе от давления

Давление, мбар	Интенсивность поглощения адсорбированного C_2H_4 , нормированная на единицу длины, отн. ед.	Интенсивность поглощения C_2H_4 в газовой фазе, нормированная на единицу длины, отн. ед.	Отношение интенсивностей
88	14,9	2,9	5,1
220	36,2	7,6	4,7
320	50,0	10,9	4,6
460	69,6	16,4	4,2
624	90,7	23,1	3,9
716	102,2	27,7	3,7
952	128,4	39,0	3,3

Неизменность формы полос поглощения адсорбированного этилена при изменении давления этилена от 88 до 952 мбар свидетельствует о том, что адсорбированный этилен находится в одном и том же связанном состоянии, т.е. отсутствует процесс образования более сложных кластеров этилена или же их вклад в поглощение очень мал. Для сравнения: форма полос поглощения адсорбированного водяного пара претерпевает сильные изменения даже при незначительной вариации его равновесного значения давления от 1 до 9 мбар за счет образования комплексов с одной и более водородными связями [15–17].

Установлено, что форма полос поглощения этилена, адсорбированного во всех трех образцах аэрогелей, остается неизменной, меняется только интенсивность поглощения (рис. 3), обусловленная различием площади внутренней поверхности.

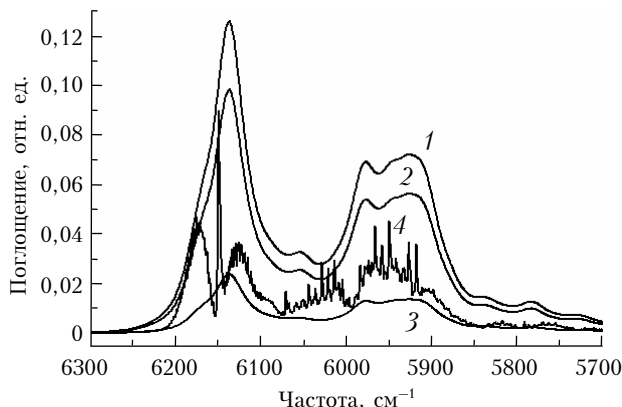


Рис. 3. Спектры поглощения этилена в аэрогелях различной плотности: 1 – $0,25 \text{ г/см}^3$; 2 – $0,15 \text{ г/см}^3$; 3 – $0,04 \text{ г/см}^3$ и в газовой фазе (4) при давлении 716 мбар

В табл. 2 приведены отношения интенсивностей поглощения адсорбированного этилена и этилена в газовой фазе, нормированные на единицу длины для аэрогелей различной плотности при давлении 716 мбар.

Таблица 2

Отношение интенсивностей поглощения адсорбированного этилена и этилена в газовой фазе для аэрогелей различной плотности при давлении 716 мбар

Плотность аэрогеля, г/см^3	Отношение интенсивностей
0,04	0,7
0,15	2,9
0,25	3,7

Видно, что максимальное значение отношения интенсивностей соответствует аэрогелю с наибольшей плотностью и, как следствие, с наибольшей внутренней поверхностью нанопор. Неизменность формы контура спектра поглощения говорит о том, что во всех трех аэрогелях взаимодействие этилена с поверхностью нанопор происходит одинаковым образом. Для обнаружения размерных эффектов, возможно, необходимо провести исследования спектров поглощения в аэрогелях большей плотности, когда размер нанопор будет приближаться к размерам молекулы.

Полученные результаты находятся в качественном согласии с данными работы [12]. В обоих случаях наблюдаются сдвиги полос в длинноволновую область спектра. В нашем случае величины сдвига достигают больших значений, что указывает на довольно сильную колебательную зависимость сдвигов полос, поскольку в исследуемом нами спектральном диапазоне наблюдаются не основные, а комбинационные полосы этилена.

Заключение

Впервые были проведены исследования спектра поглощения этилена в нанопорах аэрогеля в ближней ИК-области. Спектр поглощения адсорбированного этилена претерпевает сильные изменения по сравнению с газовой фазой. Сделан вывод, что в исследуемой области давлений адсорбированный этилен во всех трех образцах аэрогелей находится в одном и том же связанном состоянии и взаимодействие его с поверхностью нанопор во всех случаях одинаково.

Полученные нами результаты по спектрам поглощения составных полос в сочетании с результатами работы [12] могут быть использованы для построения более точной модели процесса адсорбции этилена.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 07-0392210.

1. *Луттл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 516 с.
2. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
3. *Scheele L., Conjusteau A., Callegari C., Schmiel R., Lehmann K.K., Scoles G.* Near-infrared spectroscopy of ethylene and ethylene dimer in superfluid helium droplets // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. N 3. P. 104307-1–104307-4.
4. *Buck U., Schmidta B.* Frequency shifts in infrared spectra of ethylene clusters // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. N 7. P. 6365–6366.
5. *Zhou W., Yildirim T., Durgun E., Ciraci S.* Hydrogen absorption properties of metal-ethylene complexes // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. N 8. P. 085434-1–085434-9.
6. *Platz T., Demtröder W.* Sub-Doppler optothermal overtone spectroscopy of ethylene and dichloroethylene // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 294. N 4–5. P. 397–405.
7. *Bach M., Georges R., Herman M., Perrin A.* Investigation of the fine structure in overtone absorption bands of $^{12}\text{C}_2\text{H}_4$ // *Mol. Phys.* 1999. V. 97. N 1. P. 265–277.
8. *Ponomarev Yu.N., Kapitanov V.A.* High resolution ethylene absorption spectrum between 6035 and 6210 cm^{-1} // *Appl. Phys. B.* 2008. V. 90. N 2. P. 235–241.
9. *Liu H., Hamers R.J.* Stereoselectivity in Molecule-Surface Reactions: Adsorption of Ethylene on the Silicon (001) Surface // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. N 32. P. 7593–7594.
10. *Namuangruk S., Pantu P., Limtrakul J.* Investigation of Ethylene Dimerization over Faujasite Zeolite by the ONIOM Method // *Chem. Phys. Chem.* 2005. V. 6. N 7. P. 1333–1339.
11. *Huang Y.-Y.* Ethylene complexes in Copper (I) and Silver (I) Y Zeolites // *J. of Catal.* 1980. V. 61. N 2. P. 461–476.
12. *Bernardet V., Decrette A., Simon J.M., Bertrand O., Weber G., Bellat J.P.* Experimental and simulated infrared spectroscopic studies of the interaction of ethylene on a MFI zeolite // *Mol. Phys.* 2004. V. 102. N 16–17. P. 1859–1870.
13. *Georges R., Bach M., Herman M.* The vibrational energy pattern in ethylene ($^{12}\text{C}_2\text{H}_4$) // *Mol. Phys.* 1999. V. 97. N 1. P. 279–292.
14. *Харжеев Ю.Н.* Использование аэрогеля диоксида кремния в черенковских счетчиках // *Физ. элементар. частиц и атом. ядра.* 2008. Т. 39. № 1. С. 271–325.
15. *Inagaki T., Yonenobu H., Tsuchikawa S.* Near-Infrared Spectroscopic Monitoring of the Water Adsorption/Desorption Process in Modern and Archaeological Wood // *Appl. Spectrosc.* 2008. V. 62. N 8. P. 860–865.
16. *Tsuchikawa S., Tsutsumi S.* Adsorptive and capillary condensed water in biological material // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. V. 17. N 8. P. 661–663.
17. *Ponomarev Yu.N., Petrova T.M., Solodov A.M., Solodov A.A.* Spectroscopic Properties of Some Atmospheric Gases in Aerogel Nanopores // XVI Междунар. симпоз. по молекулярной спектроскопии высокого разрешения. Пос. Листвянка, июль, 2009 г. С. 171.

Yu.N. Ponomarev, T.M. Petrova, A.M. Solodov, A.A. Solodov, A.F. Danilyuk. **Experimental study of ethylene interaction with aerogel nanopores of different densities by IR spectroscopy method.**

Combination absorption bands $\nu_3 + \nu_9$ and $\nu_1 + \nu_{11}$ of the ethylene adsorbed in the silica aerogels nanopores of different densities have been studied for the first time in 5700–6300 cm^{-1} spectral region. The comparison between spectra of the ethylene in aerogels and ethylene in gas phase shows significant difference. The changes in the band shape, band shift and increasing of absorption intensity have been observed for ethylene in aerogel nanopores. In the pressure range under investigation the ethylene adsorbed is in the same structural state.