

Измерения концентрации углекислого газа в нанопорах диоксида кремния

Б.Г. Агеев, Ю.Н. Пономарев*

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

Поступила в редакцию 12.04.2012 г.

Представлены результаты измерения концентрации углекислого газа, адсорбированного нанопорами диоксида кремния. Измерения проведены методом лазерного оптико-акустического газоанализа. Полученная величина хорошо соответствует значению концентрации, определенному с использованием стандартной вакуумной техники.

Ключевые слова: концентрация, углекислый газ, нанопоры; concentration, carbon dioxide, nanopores.

Введение

Резко возросший интерес к наноматериалам вызван их фундаментальным значением в физике, химии, материаловедении. Перспектива применения этих материалов актуальна для многих отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины, специальной техники. Вещества, адсорбированные нанополостями, показывают специфические характеристики. Например, могут измениться температура замерзания и плавления, структура молекулярных кластеров [1, 2]. В связи с этим возникает необходимость исследования физико-химических механизмов взаимодействия различных наноструктур с окружающими частицами, в частности с молекулами атмосферных и загрязняющих газов.

В ряде работ исследована трансформация спектров поглощения газов в ИК-диапазоне при заполнении ими нанопористых структур. В [3] был исследован спектр этилена, адсорбированного поверхностью нанопор цеолита ZMS-5. В области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ измерен сдвиг основной колебательной полосы и обнаружена новая полоса поглощения. В [4, 5] исследованы спектры поглощения этилена и водяного пара, адсорбированных в нанопорах аэрогеля из диоксида кремния. Для этилена, в спектральном диапазоне от 5700 до 6300 см^{-1} , и водяного пара, в интервале $5000\text{--}5600\text{ см}^{-1}$, зарегистрированы значительные изменения формы полос и линий поглощения, а также сдвиг их центров по сравнению с газообразной фазой.

Представляет интерес исследование взаимодействия с наноматериалами углекислого газа, как одного из компонентов атмосферы и основного парникового газа. В [1], например, исследована зави-

симость ЯМР-спектра CO_2 , обогащенного изотопом ^{13}C , адсорбированного некоторыми пористыми материалами (углеродное волокно, цеолит, кремний), от давления газа и температуры. В результате обнаружены разная степень взаимодействия молекул CO_2 с поверхностью микропор, а для углеродного волокна — наличие молекул CO_2 с различными скоростями движения.

В настоящей статье представлены результаты оптико-акустических измерений концентрации углекислого газа, адсорбируемого аэрогелем из диоксида кремния. Надо особо отметить, что спектроскопические исследования [3–5] выполнены для газов, находящихся непосредственно в объеме наноструктурного материала. В нашем случае исследовался газ, десорбированный из используемого образца путем вакуумной экстракции.

Материалы и методика измерений

Аэрогель из диоксида кремния представляет собой прозрачное в видимой и ИК-областях спектра, легкое ($0,03\text{--}0,3\text{ г/см}^3$), высокопористое (пористость может составлять $80\text{--}99\%$) вещество, структуру которого образуют небольшие сферические кластеры из SiO_2 размерами до 10 нм . Кластеры из SiO_2 соединены между собой в цепочки, формирующие трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом. Размеры пор могут достигать величины от нескольких десятков до сотен нм [6]. Нами использовался образец аэрогеля размером $50\times 50\times 25\text{ мм}$, удельной плотностью $0,25\text{ г/см}^3$ и средним размером пор 20 нм .

Измерения адсорбции углекислого газа образцом аэрогеля выполнены с использованием оптико-акустического (ОА) спектрометра-газоанализатора на базе волноводного, перестраиваемого по частоте CO_2 -лазера по методике, апробированной нами при

* Борис Григорьевич Агеев (ageev@asd.iao.ru); Юрий Николаевич Пономарев (yurpon@iao.ru).

измерении содержания CO_2 в древесине годичных колец [7, 8].

Принцип ОА-метода заключается в том, что молекулы газовой пробы, имеющие линии поглощения на длине волны излучения лазера, поглощают модулированное по амплитуде излучение лазера, при этом внутри ячейки фотоакустического детектора формируются акустические колебания на частоте модуляции, которые регистрируются микрофоном. Величина измеренного акустического сигнала, нормированная на величину мощности лазерного излучения, пропорциональна величине поглощения молекул при данной концентрации поглощающего газа в пробе. Путем проведения калибровки детектора, т.е. при измерении поглощения газа с известной концентрацией, находится калибровочный коэффициент, позволяющий определять концентрацию поглощающей компоненты в исследуемой газовой пробе.

Схема спектрометра (рис. 1) и процедура измерений были стандартными для фотоакустических измерений поглощения газовой средой.

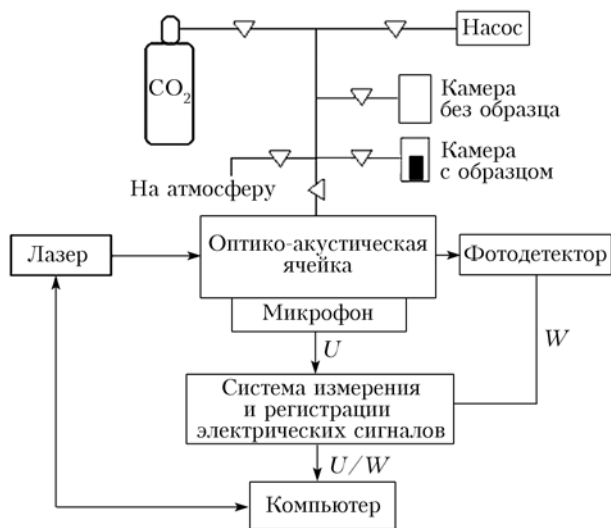


Рис. 1. Блок-схема лазерного оптико-акустического спектрометра-газоанализатора

Использован оппаянный волоноднный CO_2 -лазер с высокочастотным (ВЧ) возбуждением [9]. Перестройка длины волны излучения осуществлялась поворотом дифракционной решетки (150 штр/мм), установленной в прецизионном поворотном узле. Поворот решетки производился серийным линейным толкателем (модель 8MS00-25, «EKSMА Со.») с приводом от шагового двигателя. Лазер излучал в полосах 10 и 9 мкм более чем на 70 линиях P - и R -ветвей при выходной мощности генерации до 3 Вт на сильных линиях и до 0,5 Вт на слабых. Излучение модулировалось по амплитуде и перед направлением в ячейку ОА-детектора ослаблялось ИК-ослабителями (Ge, BaF_2) до мощности ~ 70 мВт. Режим модуляции определяется амплитудной модуляцией мощности накачки ВЧ-генератора лазера.

Поглощение излучения CO_2 -лазера углекислым газом регистрировалось ОА-детектором нерезонансного типа, изготовленным из нержавеющей стали и состоящим из микрофонной камеры, в которой размещался самодельный конденсаторный микрофон, и присоединенной к ней цилиндрической газовой ячейки ($\text{Ø}10 \times 100$ мм). Для прохождения лазерного излучения через ячейку на ее торцах монтировались окна из BaF_2 . Повышение отношения сигнал-шум детектора обеспечивалось выбором низкой частоты модуляции излучения — 123 Гц [10].

Для измерения мощности излучения использовался фотодетектор также на основе ОА-регистрации. Его конструкция идентична вышеприведенной, но вместо газовой ячейки использовалась камера, содержащая неселективный поглотитель — зачерненную металлическую фольгу.

Сигналы микрофонов ОА- и фотодетектора подавались сначала на широкополосные предусилители, затем на систему измерения и регистрации созданной на базе звуковой карты персонального компьютера.

Перестройка длины волны излучения, измерение сигналов детекторов, их предварительная обработка (усреднение, определение отношений) осуществлялись с помощью специально разработанной компьютерной программы. Результатом измерения являлся файл с записью значений $A = U/W$, где U — величина ОА-сигнала; W — величина сигнала фотодетектора, на соответствующих линиях генерации, т.е. аналог спектра поглощения пробы. Информация о зарегистрированном спектре отображалась также на мониторе персонального компьютера, с помощью которого происходило управление спектрометром.

Перед измерениями с помощью поверочной смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ (5000 млн^{-1} , производитель Томский нефтехимический комбинат) осуществлялась калибровка всей системы. Ячейка детектора заполнялась поверочной смесью с известными концентрациями CO_2 , и на выбранных линиях генерации сопоставлялись значения A и концентрации CO_2 используемой смеси.

Для подготовки газовых проб использовался вакуумный пост — система из вакуумных кранов, трубопроводов, экспозиционных камер, вакуумметров и насоса.

Образец аэрогеля помещался в экспозиционную камеру объемом 0,5 л. В камере создавался кратковременный (~ 1 мин) вакуум для выхода сорбированного аэрогелем газа. Через 20 мин проба газа из экспозиционной камеры (давление ~ 8 торр) запускалась в вакууммированную ОА-ячейку и добавлялся воздух для создания общего давления 100 торр в ячейке, при котором достигалась оптимальная чувствительность ОА-детектора и проводились измерения. Каждая серия измерений A_{aer} от анализируемой пробы из аэрогеля сопровождалась измерениями величин A_{air} фонового поглощения воздуха из аналогичной камеры без аэрогеля. Информационной являлась величина $\Delta A = A_{aer} - A_{air}$, по которой с помощью калибровочного графика

находилось относительное содержание CO_2 в пробе. Измерения проводились на 4 линиях генерации 10-микронной полосы перестраиваемого CO_2 -лазера: $P(20, 16, 14)$ (частоты 944,47; 947,96 и 949,76 см^{-1} соответственно) и $R(20)$ (976,18 см^{-1}). Линия $10P(14)$ совпадает также с линией поглощения этилена, а $10R(20)$ – с линией поглощения паров H_2O .

Результаты измерений

Перед измерениями поглощения была исследована кинетика адсорбции CO_2 аэрогелем. Исследование проведено при заполнении камеры с аэрогелем углекислым газом при давлении, близком к атмосферному, и последующем контроле изменения давления в замкнутой системе. Измерение давления в системе осуществлялось вакуумметром модели 1227 (класс точности 0,25). Сначала вакуумная система заполнялась чистым CO_2 , затем в экспозиционную камеру помещался образец аэрогеля. Результаты представлены на рис. 2.

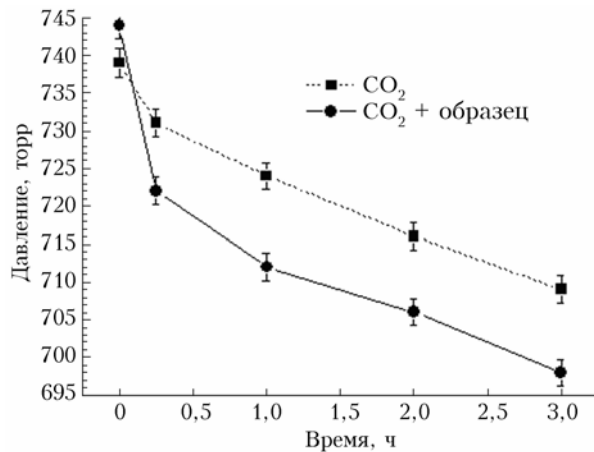


Рис. 2. Кинетика адсорбции углекислого газа вакуумным постом

Видно, что вакуумная система сама адсорбирует CO_2 , тем не менее присутствие аэрогеля существенно увеличивает адсорбцию. Можно отметить, что наиболее заметно это происходит в первые 30 мин.

Давление газа p можно определить следующим образом:

$$p = nkT, \quad (1)$$

где n – число молекул в единице объема; k – постоянная Больцмана; T – температура по шкале Кельвина.

Если произошло изменение давления, то это обусловлено изменением за счет адсорбции числа молекул газа, таким образом

$$\Delta n = \Delta p / kT \text{ [м}^{-3}\text{]}. \quad (2)$$

В нашем случае при идентичных условиях (температура, объем вакуумной системы) разница давления в системе для чистого CO_2 и CO_2 с аэрогелем составила:

а) при экспозиции 15 мин 9 торр, т.е. уменьшение числа молекул газа за счет присутствия аэрогеля составило $\Delta n = 2,95 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$;

б) при экспозиции 120 мин 10 торр, т.е. $\Delta n = 3,28 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

При проведении ОА-измерений сначала было измерено поглощение остаточных газов, десорбированных из образца аэрогеля путем вакуумной экстракции. Затем аэрогель подвергался воздействию CO_2 (начальное давление 744 торр, экспозиция 3 ч), после чего аналогичным способом находилось поглощение десорбированного CO_2 . Данные представлены на рис. 3.

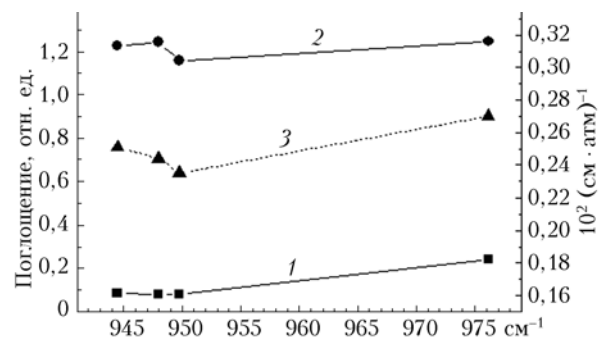


Рис. 3. Оптико-акустические измерения поглощения излучения CO_2 -лазера газовой пробой, экстрагированной из образца аэрогеля: 1 – до воздействия углекислым газом; 2 – после воздействия; 3 – коэффициент поглощения смеси $\text{CO}_2\text{--N}_2$ ($\text{см} \cdot \text{атм)}^{-1}$)

Для сравнения приведено значение расчетного коэффициента поглощения смеси $\text{CO}_2\text{--N}_2$ на соответствующих частотах генерации [11]. Видно хорошее согласие спектрального хода измеренных и рассчитанных параметров.

Оценка для линии $10P(20)$ (944,47 см^{-1}) по разнице значений ОА-сигналов от образца аэрогеля после и до воздействия CO_2 и с учетом калибровочного коэффициента ОА-системы дает концентрацию CO_2 $C \sim 121,3 \cdot 10^2 \text{ млн}^{-1}$. Счетную концентрацию N [см^{-3}] можно определить из соотношения $N = C_i N_0$ (C_i – концентрация в объемных долях, N_0 – число Лошмидта) [12]. Так как C [млн^{-1}] – $10^6 C_i$, то $N = 3,26 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что хорошо согласуется с оценкой, проведенной по изменению давления.

Заключение

Проведенные исследования взаимодействия аэрогеля из диоксида кремния с углекислым газом показали сильную адсорбционную способность исследуемого образца аэрогеля. Оценки концентрации адсорбированного CO_2 , выполненные по измерениям стандартной вакуумной техникой ($3,28 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и лазерным ОА-газоанализатором ($3,26 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), дают хорошее совпадение, что показывает перспективность использования технологии ОА-газоанализа для исследования взаимодействия наноматериалов с газообразными средами.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований СО РАН, проект VII.66.1.3.

1. Omi H., Ueda T., Miyakubo K., Eguchi T. Dynamics of CO₂ molecules confined in the micropores of solids as studied by ¹³C NMR // Appl. Surface Sci. 2005. V. 252. P. 660–667.
2. Луговской А.А., Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Синуца Л.Н. Экспериментальная установка для спектрофотометрического исследования кластеров воды в нанопорах // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 5. С. 418–424.
3. 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.
4. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А., Данилюк А.Ф. Экспериментальное исследование взаимодействия этилена с нанопорами аэрогелей различной плотности методом ИК-спектроскопии // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 4. С. 270–273.
5. Пономарев Ю.Н., Петрова Т.М., Солодов А.М., Солодов А.А. Исследование спектра поглощения воды в нанопорах аэрогеля // XVI Междунар. симпоз. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Томск: ИОА СО РАН, 2009. С. 97–99.
6. Харжеев Ю.Н. Использование аэрогеля диоксида кремния в черенковских счетчиках // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2008. Т. 39, № 1. С. 271–325.
7. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Сапожникова В.А. Тренд концентрации CO₂ в кольцах спилов деревьев и атмосферный CO₂ // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22, № 2. С. 207–212.
8. Агеев Б.Г., Зотикова А.П., Падалко Н.Л., Пономарев Ю.Н., Савчук Д.А., Сапожникова В.А., Черников Е.В. Вариации содержания воды, CO₂ и изотопного состава углерода CO₂ в годичных кольцах кедров сибирского // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 2. С. 149–154.
9. Шерстов И.В., Бычков К.В., Васильев В.А., Карпузинов А.И., Спицын В.В., Черников С.Б. Двухканальная CO₂ лазерная система для гетеродинамики лидара // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18, № 3. С. 270–276.
10. West G.A., Barret J.J., Siebert D.R., Reddy K.V. Photoacoustic spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. 1983. V. 54, N 7. P. 797–817.
11. Zuev V.V., Mitsel' A.A., Kataev M.Yu., Ptashnik I.V., Firsov K.M. Simulation of gas analysis of the atmosphere by long path method: Computer Code LPM // Comput. Phys. 1995. V. 9, N 6. P. 649–656.
12. Костко О.К., Портасов В.С., Хаттаев В.У., Чаянова Э.А. Применение лазеров для определения состава атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1983. 216 с.

B.G. Ageev, Yu.N. Ponomarev. Measurements of carbon dioxide concentration in silicon dioxide nanopores.

Results of measurements of concentration of carbon dioxide adsorbed in silicon dioxide nanopores are presented. The measurements were conducted by laser opto-acoustic gas-analysis method. The obtained value is in good accordance with concentration value, determined by the standard vacuum technique.