

## Спектр пропускания нанопористого аэрогеля при заполнении нанопор $\text{SO}_2$ и смесью паров $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_2$

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  $\text{SO}_2$  и смесью молекулярных газов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$ . 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  $\text{SO}_2$ , так и бинарной смесью молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  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,  $\text{SiO}_2$ , 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  $\text{SO}_2$  могут взаимодействовать с поверхностными гидроксильными группами OH [10–12] (рис. 1) или молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ ,

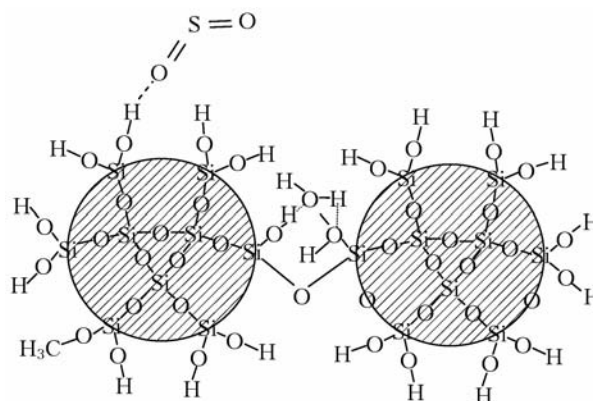


Рис. 1. Структура поверхности нанопоры аэрогеля  $\text{SiO}_2$  [12]

\* 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  $\text{SO}_2$ , что приводит к изменению спектра пропускания образца, как это происходит, например, в случае заполнения нанопор ксерогеля парами аммиака и ацетона [9].

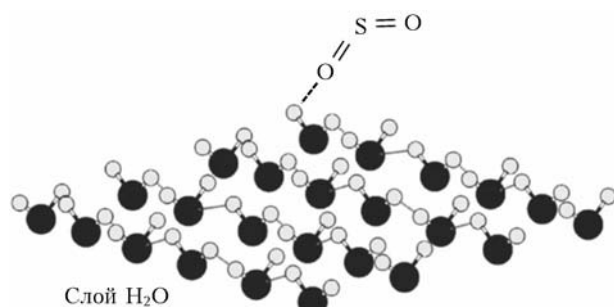


Рис. 2. Взаимодействие свободной молекулы  $\text{SO}_2$  с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в слое на поверхности нанопоры аэрогеля при упорядоченной ориентации молекул [2]

Цель настоящей работы — исследование изменения спектров пропускания аэрогеля  $\text{SiO}_2$  при заполнении его нанопор молекулярным  $\text{SO}_2$  и парами  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси с  $\text{SO}_2$  в спектральной области  $3500\text{--}10000\text{ см}^{-1}$  методом Фурье-спектроскопии.

## Эксперимент

В эксперименте использовался образец аэрогеля  $\text{SiO}_2$  плотностью  $0,15\text{ г/см}^3$  и длиной  $18\text{ мм}$ . 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  $\text{SO}_2$ . 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  $2\text{ ч}$  после откачки воздуха из кюветы, через  $30\text{ мин}$  после напуска газа и через  $2\text{ ч}$  после откачки газа из кюветы. Заполнение кюветы с образцом смесью паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  проходило в два этапа. Сначала кювета с образцом заполнялась водяным паром до появления в спектре полос поглощения адсорбированной воды. Примерно через  $3\text{ ч}$  напускался  $\text{SO}_2$  до давления  $600\text{ мбар}$  и измерялся спектр пропускания образца с двумя заполнителями. Для измерения давления использовался датчик Vacuubrand DVR-5 с погрешностью  $1\text{ мбар}$ .

## Результаты и обсуждение

Зарегистрированные спектры пропускания образца аэрогеля до и после напуска  $\text{SO}_2$  и смеси  $\text{SO}_2$  с парами  $\text{H}_2\text{O}$  приведены на рис. 3–5. Присутст-

вующие в спектре узкие линии относятся к остаточному поглощению атмосферного водяного пара в корпусе Фурье-спектрометра. Линии поглощения  $\text{SO}_2$  в газовой фазе в рассматриваемом диапазоне спектра не регистрируются.

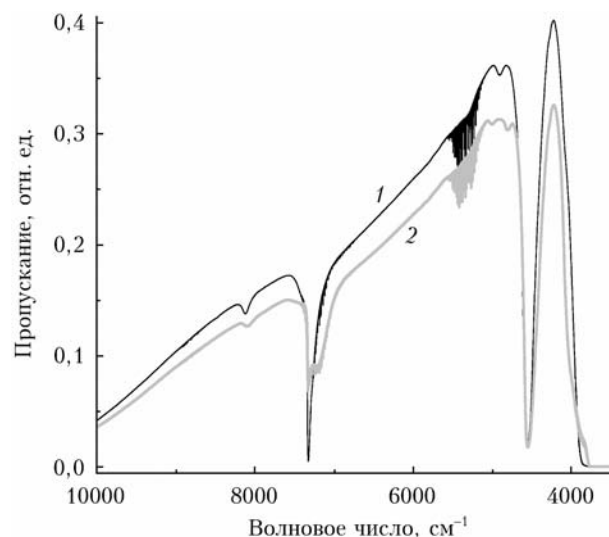


Рис. 3. Спектр пропускания аэрогеля в вакуумизированной кювете (1) и после напуска в кювету  $\text{SO}_2$  при давлении  $600\text{ мбар}$  (2)

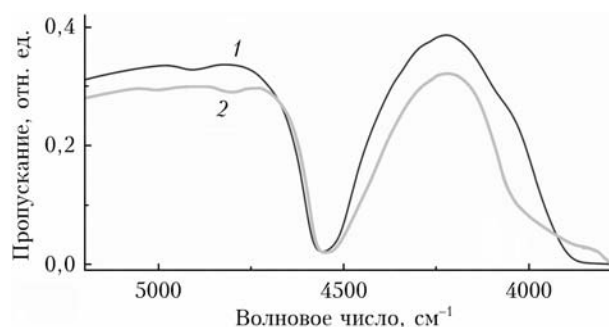


Рис. 4. Спектры пропускания аэрогеля до (1) и после (2) напуска  $\text{SO}_2$

Вблизи  $3500$ ,  $7330$  и  $4600\text{ см}^{-1}$  в спектре пропускания аэрогеля в кювете с откачанным воздухом наблюдается частичное или полное поглощение излучения (рис. 3). Первые две полосы соответствуют основному и оберточному колебаниям поверхностных  $\text{OH}$ -групп, а полоса  $4600\text{ см}^{-1}$  относится к комбинационному колебанию силанольных групп  $=\text{Si}-\text{OH}$  [13]. Видно, что после заполнения образца аэрогеля  $\text{SO}_2$  при давлении  $600\text{ мбар}$  его пропускание в диапазонах, куда попадают полосы  $\text{OH}$ -групп, значительно увеличивается. Около оберточной полосы  $\text{OH}$  появляется новая полоса, смещенная примерно на  $30\text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область, что является результатом формирования водородных связей между молекулами  $\text{SO}_2$  и гидроксильными группами. Подобное поведение ранее наблюдалось при адсорбции  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ . Видно, что адсорбция  $\text{SO}_2$  приводит к сдвигу полосы силанольных групп примерно на  $15 \text{ см}^{-1}$ . Около  $4050 \text{ см}^{-1}$  появляется полоса, поглощение которой может быть обусловлено водородными связями между  $\text{SO}_2$  и гидроксильными группами. Поглощение спектральных линий  $\text{SO}_2$  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 полоспоглощения 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  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$ . В спектрах видны полоса адсорбированной воды вблизи  $5270 \text{ см}^{-1}$  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  $\text{SO}_2$  образует водородные связи с молекулами воды таким же образом, что и с гидроксильными группами.

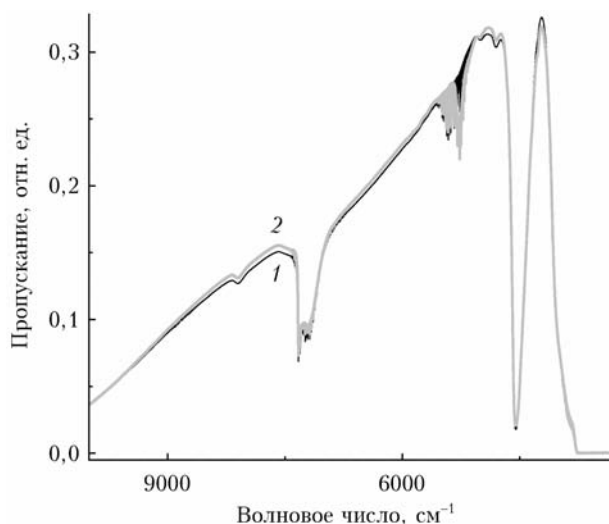


Рис. 5. Спектры пропускания аэрогеля в кювете с  $\text{SO}_2$  (1) и со смесью  $\text{SO}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  (2) при давлении 600 мбар

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

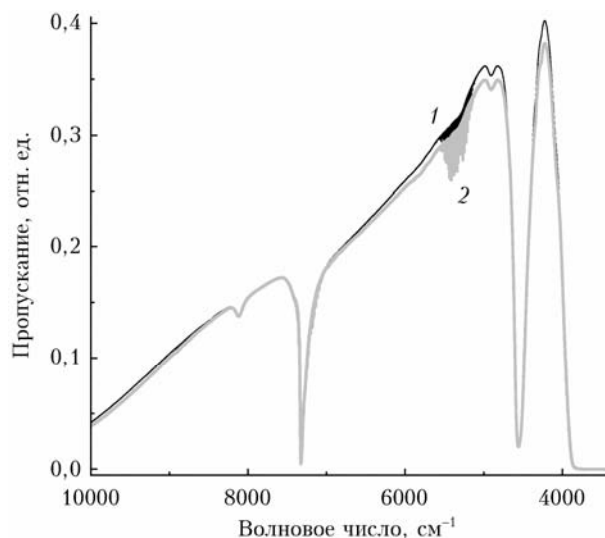


Рис. 6. Спектры пропускания аэрогеля в вакуумизированной кювете до напуска  $\text{SO}_2$  (1) и после его откачки (2)

Удаление  $\text{SO}_2$  происходит на порядки быстрее, чем водяного пара.

## Заключение

Проведены первые измерения спектров пропускания аэрогеля  $\text{SiO}_2$  при заполнении нанопор молекулярным  $\text{SO}_2$  и его смесью с парами  $\text{H}_2\text{O}$  в ближнем ИК-диапазоне. Наблюдалось изменение спектральных характеристик образца вблизи частот  $7330$  и  $4600 \text{ см}^{-1}$ , носящее обратимый характер, как и в случае заполнения нанопор ксерогеля парами ацетона и аммиака. Изменение спектров пропускания связано с образованием водородных связей молекул  $\text{SO}_2$  с гидроксильными группами на поверхности аэрогеля. Вклад  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$  в адсорбированном слое на поверхности нанопор аэрогеля  $\text{SiO}_2$  // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35, № 8. С. 603–607; Ponomarev Yu.N., Cherepanov V.N., Nasibulin R.T., Simonova A.A. Estimation of  $\text{H}_2\text{O}$  molecule orientation type in the adsorbed layer on a  $\text{SiO}_2$  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.El., 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 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в нанопорах SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> in nanopores of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> at a water surface // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 3256–3267.
  11. Tarbuck T.L., Richmond G.L. SO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 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 absorption 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 SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> and a mixture of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> vapors.**

The transmission spectra of aerogel with nanopores filled with SO<sub>2</sub> and a mixture of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> are studied. The measurements were carried out using a Bruker IFS 125 HR Fourier spectrometer in the spectral range 4500–10000 cm<sup>−1</sup> at a room temperature. It is found that the filling of nanopores of a sample with SO<sub>2</sub> and with a binary mixture of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> 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.