

КОНФЕРЕНЦИЯ А

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
И АТМОСФЕРНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ**

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНЕЗЕМОВ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Емельянов Н.М.¹, Сеница Л.Н.^{1,2}, Сердюков В.И.¹, Луговской А.А.¹, Скорникова С.А.³

¹Институт оптики атмосферы им. В.Е.Зуева СО РАН, г. Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия

³ Иркутский национальный исследовательский технический университет, Россия

nikita.emelyanov.92@mail.ru, sln@iao.ru, serd49@mail.ru, laa@iao.ru, sskornikova@mail.ru

Основной задачей данного исследования является определение возможности получения геометрических размеров пор исследуемых мелкодисперсных материалов по особенностям взаимодействия воды с нанобъемом. В работе проведена регистрация спектров воды в нанопористых материалах SAPO-11, цеолит KL, цеолит ZSM-23, NaY, ZSM-5, морденит NaM, BEA, ssp2t8, As8m, S.A.C30M, Panreac Silica gel 60. Были проанализированы особенности спектров нанопористых материалов при вариации количества воды в порах. Проведены сравнения определения размеров пор методом спектрального анализа с методом рентгенофазового анализа.

Методы исследования образцов нанопористого материала

Структуру образцов цеолита определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000. Съёмка образцов проводилась с использованием медного анода и монохроматора на дифрагированном пучке ($U = 40$ кВ и $I=50$ мА). Для определения структуры образцов выполнялось обзорное сканирование области $2\theta = 5-80^\circ$. Идентификацию соединений осуществляли по картотеке International Zeolite Association [1,2].

Морфологию образцов цеолитов исследовали на двухлучевом сканирующем электронном и ионном микроскопе JEOL JIB-24500. Порошки наносили на проводящий скотч, образцы снимали при напряжении 30-40 кV.

Текстурные характеристики образцов цеолитов (удельная поверхность, объем пор) определяли методом низкотемпературной адсорбции жидкого азота при 77,35 К на приборе ASAP 2010M (фирма Micromeritics). Перед анализом образцы подвергались сушке при 120° С в течение 6 часов и прокалке при 550° С в течение 12 часов для удаления темплата и дегазации в вакууме при 280° С в течение 4 часов. Расчёт удельной поверхности проводили методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера). Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного азота при максимальном насыщении. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу ВЛН (Баррета-Джойнера-Халенды). Объем и поверхность микропор были найдены с помощью t- графика де Бура.

В таблицах 1,2 приведены характеристики некоторых образцов нанопористого материала.

Таблица 1. Текстуальные характеристики образцов цеолитов

Показатели	BEA	ZSM-12	ZSM-5	NaM	SAPO-11	ZSM-23	NaY
1. $S_{уд}$ (m^2/g)	560	300	340	315	210	110	495
2. $S_{ми}$ (m^2/g)	460	245	290	250	150		
3. $V_{общ}$ (cm^3/g)	0,38	0,31	0,19	0,24	0,23	0,19	0,31
4. $V_{ми}$ (cm^3/g)	0,21	0,13	0,14	0,11	0,07		

Таблица 2. Характеристики цеолитов по силикатному модулю (SiO_2/Al_2O_3)

№	Цеолит	SiO_2/Al_2O_3
1	BEA	25
2	ZSM-5	30
3	ZSM-12	100
4	NaM	15
5	NaY	4,8

Регистрация спектров проводилась Фурье-спектрометром высокого разрешения Bruker IFS-125M в спектральном диапазоне $3600...9000\text{ см}^{-1}$. Перед началом эксперимента нанопористый порошок спрессовывался в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 0.5 мм. Для заполнения пор водой таблетка выдерживалась на влажной ткани. В работе исследовался процесс удаления воды из пор путем вакуумизации. Спектры поглощения образца регистрировались в течение часа при постепенном уменьшении количества воды в порах, и двух часов при измерении температурной динамики образцов с вариацией температуры в пределах $23^\circ\text{C} \dots -40^\circ\text{C}$. В качестве хладагента использовался этиловый спирт.

Динамика изменения концентрации воды от времени для одного из образцов

В рамках данного сообщения опишем особенности зарегистрированных спектров воды в порах образца ZSM-5 ($Na_{2.6} Al_4 (Si_{161.6} O_{330.5})$). На рисунке 1 представлен спектр регистрируемого приемником сигнала галогеновой лампы прошедшего через образец с различным уровнем концентрации воды в порах: 1 – до начала вакуумизации образца, 2 – 20 минут после начала откачки, 3 – 30 мин., 4 – 60 мин.

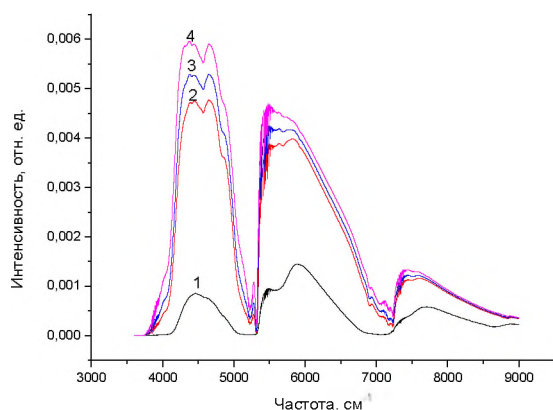


Рисунок 1 – Общий вид регистрируемого сигнала.
 1 – до начала вакуумизации влажного образца,
 2,3,4 – последовательные этапы откачки.

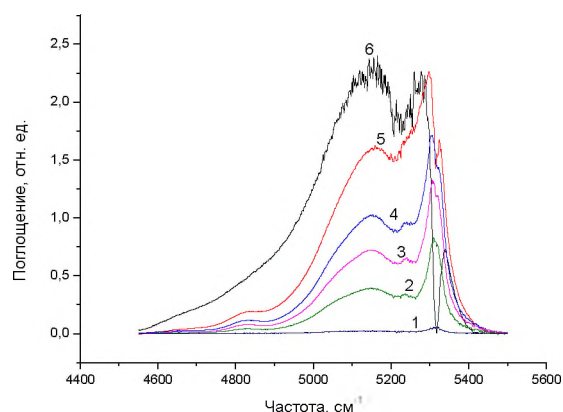


Рисунок 2 – Спектр поглощения воды в образце
 в последовательные моменты откачки.

Из рисунка 2 видно, что в диапазоне частот $5317 - 5297 \text{ см}^{-1}$ проявляется полоса поглощения, характерная для каждого этапа откачки. Кроме того, в начале вакуумизации откачки присутствует поглощение в диапазоне $5319 - 5324 \text{ см}^{-1}$, которое в дальнейшем исчезает. Основная полоса поглощения жидкой воды $\nu_1 + \nu_2$ с центром на частоте 5157 см^{-1} смещается в процессе откачки - частотно-временная зависимость представлена на рисунке 3.

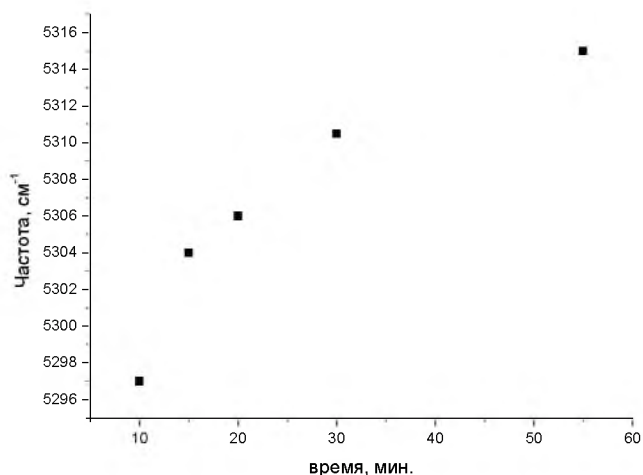


Рисунок 3 – Зависимость центра полосы поглощения от времени откачки.

Такая картина изменения спектра поглощения воды характерна для воды, содержащейся в наноразмерных порах [3]. Возникновение высокочастотного пика указывает на наличие в порах образца слабосвязанных молекул воды, что характерно для пор большого или сверх малого

диаметров. Более точные выводы возможны после исследования температурной динамики спектра поглощения.

1. PDF/Powder Diffraction File. Hanawaet Search Manual. Inorganic Phases. Sets 1-42, 1992.
2. *Treacy M.M.J., Higgins J.B.* Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Fourth Revised Edition. – ELSEVIER. – 2001 – 586 p.
3. *Sinita L.N., Lugovskoy A.A.* Dynamic registration of the absorption spectrum of water in the SiO₂ nanopores in high frequency range // J. Chem. Phys., 2010. V.133. N 20. P. 204506 (1–5).