

## СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 535.343.31

# Определение размера пор кремниевых материалов по ИК-спектрам адсорбированной воды

Л.Н. Сеница<sup>1</sup>, Н.М. Емельянов<sup>1</sup>, А.А. Луговской<sup>1</sup>,  
А.П. Щербаков<sup>1</sup>, В.В. Анненков<sup>2\*</sup>

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

<sup>2</sup>Лимнологический институт СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

Поступила в редакцию 7.04.2021 г.

Разработан метод определения диаметра наноразмерных пор. Он заключается в заполнении вещества жидкой водой, регистрации спектров поглощения вещества с водой, составлении базы спектроскопических данных, характеризующих вещество с различными размерами пор, и восстановлении диаметра пор вещества с помощью алгоритма, в основе которого лежит метод регрессионного анализа. Метод апробирован на образцах кремнезема различной пористости.

*Ключевые слова:* нанопоры, водяной пар, спектр поглощения, регрессионный анализ; nanopores, water vapor, absorption spectrum, regression analysis.

### Введение

Практическое применение наноматериалов, обладающих различными структурными и физико-химическими характеристиками, в современных технологиях, медицине, исследованиях атмосферного аэрозоля требует понимания процессов взаимодействия молекулы со стенками нанопор и диагностики структурных свойств пористых материалов [1, 2]. В настоящее время разработаны методы диагностики структуры пор, например методы электронной микроскопии, методы дифракции; широко используется газоадсорбционная порометрия [3].

В основном применяется способ определения адсорбционной способности твердых тел (например, [4]), заключающийся в оценке удельной поверхности дисперсных и пористых материалов динамическим методом тепловой десорбции газов-адсорбатов (азота или аргона) из потока смеси адсорбата с гелием при температуре 77 К. Создают стационарный поток смеси гелия и адсорбата с заданным постоянным составом, «тренируют» поверхность путем нагрева до температуры 350–700 К, далее адсорбируют адсорбат из потока смеси при температуре 77 К, затем десорбируют его в поток смеси путем нагрева до температуры 200–300 К и измеряют концентрации адсорбата в потоке смеси. Этот метод позволяет определять удельную по-

верхность, основываясь на свойствах физической сорбции без учета влияния химической сорбции. При использовании больших концентраций азота резко падает чувствительность детектора по теплопроводности, следовательно, снижается точность получаемых результатов. Кроме того, метод требует достаточно большого интервала времени для проведения измерений.

В [5, 6] предложен метод диагностики размера пор, использующий эффект уширения спектральных линий поглощения газов в порах. Измерения спектра высокого разрешения воды в аэрогеле показывают, что контур колебательно-вращательной линии молекулы воды в результате столкновения со стенками пор значительно уширяется по сравнению с полушириной линий поглощения свободных молекул. В [7] была предложена методика определения параметров пористой структуры вещества по спектрам поглощения воды высокого разрешения, которая требует дорогостоящей аппаратуры. Для получения спектров высокого разрешения молекул в газовой фазе необходимы длительное время регистрации и большой оптический путь поглощающей среды, поэтому использование такого способа возможно лишь для определения параметров сравнительно протяженных и прозрачных сред типа аэрогелей.

Ранее было показано [8, 9], что структура спектра поглощения воды в значительной степени зависит от объема, в котором она находится. Исследования рамановских и инфракрасных спектров воды в нанопористых образцах Gelsil [10], SiO<sub>2</sub> [8, 12] и в цеолитах NaA [11] также продемонстрировали, что внутримолекулярные валентные

\* Леонид Никифорович Сеница (sln@iao.ru); Никита Михайлович Емельянов (nikita.emelyanov.92@mail.ru); Алексей Александрович Луговской (laa@iao.ru); Анатолий Петрович Щербаков (molnija2@inbox.ru); Вадим Владимирович Анненков (annenkov@lin.irk.ru).

колебания ОН являются информационным признаком связывания молекул воды между собой посредством водородной связи в ограниченной воде в наносредах. В связи с этим интересно изучить возможность определения параметров пористой структуры образца из спектров поглощения воды, адсорбированной в образце.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения воды в нанопористых гидрофильных материалах с целью создания метода определения размеров пор по спектрам поглощения воды.

## Эксперимент

Спектры поглощения воды в пористых материалах регистрировались на Фурье-спектрометрах Bruker IFS 125M и Simex ФТ-801 с использованием вакуумной кюветы (рис. 1). Было выбрано спектральное разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ . Температура образца в течение регистрации поддерживалась постоянной  $T = 296 \pm 0,5 \text{ К}$ .

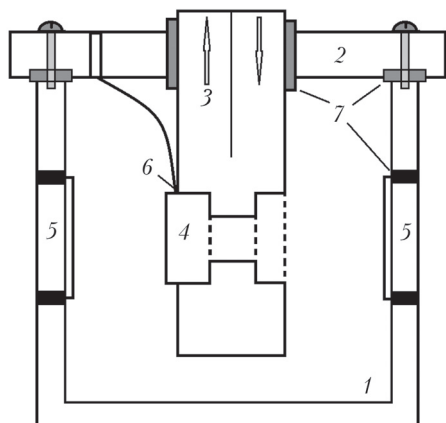


Рис. 1. Схема вакуумной кюветы для регистрации спектров поглощения воды в кремнеземах: 1 – внешний вакуумный кожух; 2 – крышка; 3 – латунный держатель с трубками для подачи и циркуляции хладагента; 4 – образец; 5 – окна вакуумного кожуха; 6 – датчик температуры; 7 – термостойкие прокладки

Кювета представляет собой вакуумный объем с возможностью термостабилизации путем прокачки по кожуху жидкости. Конструкция кюветы включает внешний вакуумный кожух 1, изготовленный из алюминия. В корпус вакуумного кожуха вставлен латунный держатель 3 с изолированным исследуемым образцом 4, охлаждающая жидкость протекает сквозь держатель. Температура образца измеряется термопарным датчиком 6 с ценой деления  $0,1^\circ \text{ С}$ , закрепленным на держателе на крышке 2. Кювета оснащена кварцевыми окнами 5, укрепленными термостойкими прокладками 7. Кювета предварительно вакуумировалась.

Эксперимент проводился с тремя образцами на основе очищенных кремнистых створок диатомовой водоросли *Synedra acus*: исходные створки (*S. acus*) и створки после травления щелочными растворами (S.A.C30M и Ssp2t8). Также исполь-

зовали образец коммерческого силикагеля Panreac (лот 174275.1211, размер частиц 63–200 мкм). Размеры пор образцов, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота (прибор СОРБТО-МЕТР-М, ЗАО «Катакон»), представлены в табл. 1.

Таблица 1

Структурно-текстурные параметры использованных материалов

Образец	Удельная поверхность пор, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельный объем пор, $\text{м}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
<i>S. acus</i>	10	0,015	9
S.A.C30M	14,6	0,015	6,15
Panreac	536,8	1,24	13,8
Ssp2t8	34,5	0,058	10,05

Перед началом эксперимента порошок исследуемых образцов спрессовывался в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 2–4 мм. Из каждого материала было обжато по несколько таблеток для дальнейшего исследования. Давление ручного пресса варьировалось от 400 до 500  $\text{кг}/\text{см}^2$ , что не нарушало пористую структуру порошка. Каждый образец вакуумировали в течение часа, после чего исследуемое вещество заполнялось водой. Для заполнения пор водой таблетка выдерживалась на влажной ткани в течение 12 часов при температуре порядка  $40^\circ \text{ С}$ .

Спектр поглощения жидкой воды имеет широкие полосы в областях 5400 и 7000  $\text{см}^{-1}$ . Для регистрации спектров достаточно толщины поглощающего слоя 2–4 мм, при которой не достигается порог насыщения по поглощению. Измерения спектров, проведенные с разными таблетками из одного материала, согласуются между собой в пределах 2–5%.

## Спектры поглощения воды в нанопорах

Ранее, в [8, 13], нами было показано, что область второй триады ( $\nu + \delta$ ) более информативна для исследования спектров воды в нанопористых материалах, чем область чисто валентных колебаний  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Это обусловлено тем, что отличие центров полос поглощения воды при вариации диаметра пор в этом спектральном диапазоне достигает  $100 \text{ см}^{-1}$ . В настоящей работе спектр поглощения воды в нанопорах кремниевых нанопористых материалов регистрировался в диапазоне  $4000\text{--}9000 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . В этой области расположены вторая триада ( $\nu + \delta$ ) и первая гексада ( $2\nu$ ) колебательных переходов молекулы воды.

На рис. 2 представлен пример спектра образца S.A.C30M (1). В спектре присутствуют полосы поглощения материала таблетки ( $4500 \text{ см}^{-1}$ ) и полосы поглощения жидкой воды ( $5200$  и  $6900 \text{ см}^{-1}$ ). Также в спектре присутствует линейчатая структура, обусловленная поглощением атмосферного водяного пара внутри корпуса Фурье-спектрометра. Стаби-

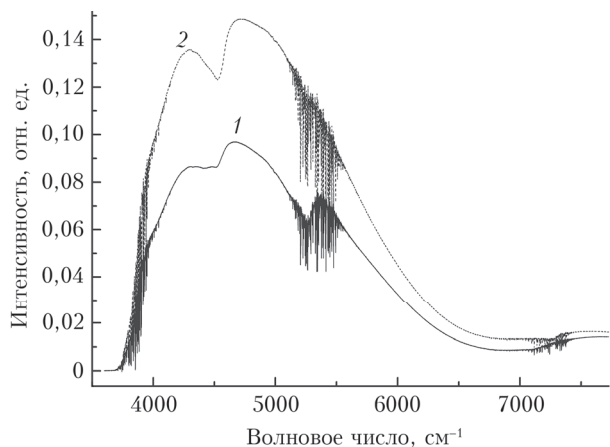


Рис. 2. Обзорный спектр образца S.A.C30M до (1) и после (2) вакуумирования

лизация температуры и влажности в комнате обеспечивалась кондиционером Midea MSE-24HR. Благодаря этому при использовании в качестве базовой линии спектра (2) полностью вакуумированного образца линейчатая структура была компенсирована.

Нормированные спектры поглощения жидкой воды и воды в порах в интервале 4200–7500  $\text{см}^{-1}$  приведены на рис. 3. Поглощение воды в области

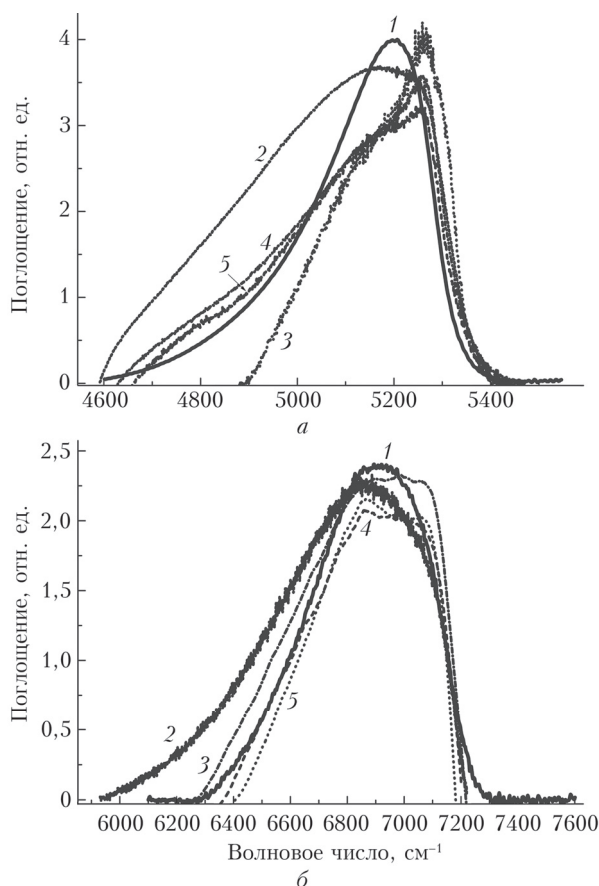


Рис. 3. Спектры поглощения жидкой воды в нанопорах разного диаметра: а – полоса поглощения  $\nu + \delta$ ; б – полоса поглощения  $2\nu$ : 1 – жидкая вода; 2 – *S. acus*; 3 – Panreac; 4 – S.A.C30M; 5 – Ssp2t8

5200  $\text{см}^{-1}$  в два раза превышает поглощение воды в области 7000  $\text{см}^{-1}$ . Контур полос поглощения жидкой воды (1) значительно отличается как по форме, так и по положению центра и по полуширине от контуров полос поглощения воды в порах (2, 3, 4, 5). Ширина полос воды в объеме поры для различных образцов достигает  $\sim 600 \text{ см}^{-1}$  в области 5200  $\text{см}^{-1}$ , а в области 7000  $\text{см}^{-1}$  – до  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ . Сдвиг максимумов полос поглощения воды в разных образцах достигает 50  $\text{см}^{-1}$  в области 5200  $\text{см}^{-1}$ , а в области 7000  $\text{см}^{-1}$  – до 150  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, вариативность контура в зависимости от диаметра пор наиболее значительно проявляется в диапазоне второй триады. Это говорит о том, что деформационное колебание молекулы воды вносит больший вклад, чем валентное.

Для интерпретации изменений контура используют различные модели разбиения последнего на составляющие, физическую сущность которых относят к разным конфигурациям молекул, возникающим благодаря как пристеночному взаимодействию, так и различной степени молекулярной кластеризации воды в объеме нанопор [14, 15].

Основная идея настоящей работы – рассмотрение зарегистрированных спектров с точки зрения регрессионного анализа всего контура в целом. Зависимым параметром в анализе выбран диаметр пор конкретного материала, а независимым – массив эквидистантных точек полосы поглощения воды в порах этого материала.

## Регрессионный анализ спектра

Пусть мы имеем  $M$  спектров в некотором фиксированном диапазоне частот в виде значений коэффициента поглощения в  $N$  точках, равномерно распределенных в этом диапазоне:

$$\begin{aligned} & \{K_1^1, K_2^1, \dots, K_N^1\} \\ & \{K_1^2, K_2^2, \dots, K_N^2\} \\ & \dots \\ & \{K_1^M, K_2^M, \dots, K_N^M\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Пусть для каждого из этих  $M$  спектров известен набор из  $L$  характеристик

$$\begin{aligned} & \{S_1^1, S_2^1, \dots, S_L^1\} \\ & \{S_1^2, S_2^2, \dots, S_L^2\} \\ & \dots \\ & \{S_1^M, S_2^M, \dots, S_L^M\}. \end{aligned} \quad (2)$$

В нашем случае это размеры пор ( $L = 1$ ).

Задача состоит в получении спектра-прогноза воды в веществе с заданными размерами пор. Для этого нам необходимо создать модель для каждой из точек искомого спектра на основе данных (1)

и (2). Эта модель может иметь вид линейной функции от заданных параметров  $S_j^*$ :

$$K^i = A_0^i + \sum_{j=1, L} S_j^* A_j^i, \quad i = \overline{1, N}, \quad (3)$$

где параметры модели  $A_0^i, A_1^i, A_2^i, \dots, A_L^i$  для каждой точки спектра определяются из подгонки по методу наименьших квадратов:

$$\sum_{m=1, M} \left[ \left\{ A_0^i + \sum_{j=1, L} S_j^m A_j^i \right\} - K_i^m \right]^2 \Rightarrow \min_{A_0^i, A_1^i, \dots, A_L^i}, \quad (4)$$

$i = \overline{1, N}$  – номер точки спектра.

После этого прогнозировать спектр в нужной точке и с нужными параметрами пор можно с помощью выражения (3).

Обратная задача заключается в том, что известен спектр  $K_i^*$ ,  $i = \overline{1, N}$ , смеси и необходимо найти параметры  $S_j^*$  (в нашем случае это диаметр нанопор). Тогда решается задача минимизации среднеквадратичного отклонения модели от известного спектра относительно параметров  $S_j^*$  одновременно по всем его точкам:

$$\sum_{i=1, N} \left[ \left\{ A_0^i + \sum_{j=1, L} S_j^* A_j^i \right\} - K_i^* \right]^2 \Rightarrow \min_{S_j^*}. \quad (5)$$

Нами создана программа, в которой проведен анализ входных данных и сформирована база спектров с одинаковыми диапазоном и количеством точек. Одинаковое количество частотных точек всех спектров обеспечивается процедурой интерполяции. Затем построена модель для каждой из точек искомого спектра на основе данных (1) и (2).

## Определение размера пор

С использованием регрессионного анализа определен размер пор вещества по спектру воды, содержащейся в нем. В качестве известных параметров вводились диаметры пор трех из четырех (эталонных) образцов. По спектрам поглощения воды в эталонных образцах строилась линейная регрессионная модель (5), связывающая диаметры пор с коэффициентами поглощения в точках спектра. Диаметры пор четвертого (условно неизвестного) образца определялись из зарегистрированного спектра с помощью минимизации выражения (5).

В табл. 2 приведены значения диаметра пор  $D$ , полученные из процентного содержания воды в центре пор, для различного паспортного диаметра пор  $D_0$ . В качестве неизвестного образца использовались все четыре образца по очереди. Погрешность соответствует разбросу значений, полученных при анализе нескольких спектров одного образца.

Значения диаметра исследуемых пор

Образец	$D_0$ , нм	$D$ , нм
Ssp2t8	10	9,8(± 0,5)
<i>S. acus</i>	9	8,9(± 0,7)
Panreac	13,8	14,0(± 0,5)
S.A.C30M	6,15	6,8(± 0,8)

Из табл. 2 следует, что предложенный метод определения параметров пор дает неплохие результаты. Найденные диаметры пор в пределах погрешности измерений совпадают с данными, полученными газоадсорбционным методом. Метод не требует применения жидкого азота и достаточно оперативен, измерения занимают всего несколько минут. Следует учесть, что для любого, даже калиброванного, нанопористого материала существует понятие статистического распределения пор по размеру. Предлагаемый метод позволяет вычислить средний размер пор в образце.

## Заключение

На основе регрессионного анализа спектра поглощения воды в нанопорах кремнезёмов Ssp2t8, *S. acus*, Panreac и S.A.C30M был разработан метод определения диаметра пор. Процедура порометрии заключается в заполнении вещества жидкой водой, регистрации спектров поглощения вещества с водой, составлении базы спектроскопических данных, характеризующих вещество с различными размерами пор, и восстановлении диаметра пор произвольного вещества методом регрессионного анализа. Погрешность метода составляет менее 1 нм, а время анализа – менее 10 мин. Разработано программное обеспечение для автоматизации процедуры порометрии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН, в части получения образцов кремнезёма – в рамках государственного задания ЛИН СО РАН, тема № АААА-А19-119100490016-4.

1. *Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A.* Influence of gas humidity on the reflection coefficient of multilayer dielectric mirrors // Appl. Opt. 2016. V. 55, iss. 17. P. 4763–4768.
2. *Панченко М.В., Кабанов М.В., Пхалагов Ю.А., Белан Б.Д., Козлов В.С., Сакерин С.М., Кабанов Д.М., Ужegov В.Н., Шелканов Н.Н., Польшкин В.В., Терпугова С.А., Толмачев Г.Н., Яушева Е.П., Аршинов М.Ю., Симоненков Д.В., Шмаргунов В.П., Чернов Д.Г., Турчинович Ю.С., Польшкин Вас.В., Журавлева Т.Б., Насртдинов И.М., Зенкова П.Н.* Комплексные исследования тропосферного аэрозоля в ИОА СО РАН (этапы развития) // Оптика атмосф. и океана. 2019. Т. 32, № 9. С. 703–716; *Panchenko M.V., Kabanov M.V., Pkhalagov Yu.A., Belan B.D., Kozlov V.S., Sakerin S.M., Kabanov D.M., Uzhegov V.N., Shchelkanov N.N., Polkin V.V., Terpuгова S.A., Tolmachev G.N., Yaushева E.P., Arshinov M.Yu., Simonenkov D.V., Shmargunov V.P., Chernov D.G., Turchinovich Yu.S., Pol'kin Vas.V., Zhuravleva T.B., Nasrtidinov I.M., Zenkova P.N.* Integrated studies of tropospheric aerosol at the Insti-

- tute of Atmospheric Optics (development stages) // Atmos. Ocean. Opt. 2020. V. 33, N 1. P. 27–41.
3. Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Бормонтов Е.Н. Адсорбционно-емкостная порометрия // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, № 9. С. 850–853.
  4. Патент РФ № 2150101 С1, G01N 15/08 (2000.05).
  5. Vander Auwera J., Ngo N.H., El Hamzaoui H., 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.
  6. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Данилюк А.Ф. Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. С. 68–70.
  7. Svensson T., Adolfsson E., Burresi M., Savo R., Xu C., Wiersma D.S., Svanberg S. Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: Experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes // Appl. Phys. B. 2013. V. 110. P. 147–154.
  8. Sinitsa L.N., Lugovskoy A.A. Dynamic registration of the absorption spectrum of water in the SiO<sub>2</sub> nanopores in high frequency range // J. Chem. Phys. 2010. V. 133, N 20. P. 204506 (1–5).
  9. Sinitsa L.N., Serdyukov V.I., Danilyuk A.F., Lugovskoy A.A. Observation of water dimers in nanopores of silicon aerogel // J. Exp. Theor. Phys. Lett. 2015. V. 102, N 1. P. 32–35.
  10. Crupi V., Longo F., Majolino D., Venuti V. Raman spectroscopy: Probing dynamics of water molecules confined in nanoporous silica glasses // Eur. Phys. J. Special Top. 2007. V. 141. P. 61–64.
  11. Crupi J., Majolino D., Venuti V. Diffusional and vibrational dynamics of water in NaA zeolites by neutron and Fourier transform infrared spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 5297.
  12. Emel'yanov N.M., Sinitsa L.N., Serdyukov V.I., Lugovskoi A.A., Annenkov V.V. Study of nanoporous silica structure by spectral analysis // Proc. SPIE. 2020. DOI: 10.1117/12.2576125.
  13. Луговской А.А., Поплавский Ю.А., Сердюков В.И., Синуца Л.Н. Экспериментальная установка для спектрофотометрического исследования кластеров воды в нанопорах // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 5. С. 418–424; Lugovskoy A.A., Poplavskii Yu.A., Serdyukov V.I., Sinitsa L.N. Experimental setup for spectrophotometric study of water clusters in nanoporous material // Atmos. Ocean. Opt. 2011. V. 24, N 5. P. 502–507.
  14. Brubach J.-B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Roy P. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 184509-1–7.
  15. Erko M., Findenegg G.H., Cade N., Michette A.G., Paris O. Confinement-induced structural changes of water studied by Raman scattering // Phys. Rev. B. 2011. V. 84, N 10. P. 104205.

*L.N. Sinitsa, N.M. Emel'yanov, A.P. Shcherbakov, A.A. Lugovskoi, V.V. Annenkov.* **Determination of silica material pore sizes from IR spectra of adsorbed water.**

A technique for determining the diameter of nanosized pores has been developed. It consists in filling a substance with liquid water, recording the absorption spectra of the substance with water, compiling a database of spectroscopic data characterizing the substance with different pore sizes, and retrieving the pore diameter of an arbitrary substance using an algorithm based on the regression analysis. The technique has been tested on silica samples of different porosity.