

УДК 533.583.2

## Сорбция атмосферных газов ( $N_2$ , $O_2$ , Ar, $CO_2$ и $H_2O$ ) кремниевым аэрогелем

Б.А. Тихомиров\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 24.05.2017 г.

Исследуются адсорбция и десорбция атмосферных газов ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$  и  $H_2O$ ) кремниевым аэрогелем. Из зарегистрированных в эксперименте зависимостей давления газов  $P(t)$  в буферной камере вакуумной установки при адсорбции и десорбции газов образцом  $SiO_2$  аэрогеля объемом  $V = 42,8 \text{ см}^3$  и плотностью  $\rho = 0,34 \text{ г/см}^3$  определены статические параметры адсорбции и кинетические параметры адсорбции и десорбции. Для отношения  $\gamma$  плотности молекул адсорбата в аэрогеле к плотности молекул адсорбируемого при равновесном давлении  $P_p \approx 1$  бар и комнатной температуре  $T = 293 \text{ К}$  получены следующие значения:  $\gamma(N_2) = (9 \pm 3)\%$  (9 молекул  $N_2$ , адсорбированных поверхностью пор, на 100 молекул  $N_2$  в равновесном газе),  $\gamma(O_2) = (7 \pm 3)\%$  и  $\gamma(CO_2) = (222 \pm 8)\%$ . Для водяного пара  $\gamma(H_2O) = (5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{14}\%$  при давлении  $P_p = 5,7$  мбар. Установлено, что атомы Ar аэрогелем не адсорбируются. Предлагается использовать Ar в качестве «нулевого» газа в спектроскопии адсорбируемых  $SiO_2$  аэрогелем молекул для определения количества адсорбата. Зависимости  $P(t)$  аппроксимированы функциями в виде суммы двух экспонент с кинетическими параметрами  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Определены численные значения параметров  $\tau_1$  и  $\tau_2$  при адсорбции и десорбции каждого из исследуемых газов.

*Ключевые слова:* кремниевый аэрогель, атмосферный газ, адсорбция и десорбция; silica aerogel, atmospheric gases, adsorption and desorption.

### Введение

Подготовка образцов — одна из главных проблем экспериментальной спектроскопии. В [1] сообщается, что даже в случае простых двухкомпонентных газовых смесей для уменьшения влияния адсорбции молекул поглощающего газа внутренними стенками измерительной кюветы на результат спектроскопических измерений необходимо сначала напустить газовую смесь в кювету, затем, выждав некоторое время, быстро произвести откачку газа из кюветы и повторить напуск. При исследовании спектров поглощения газов, помещенных в пористые материалы, задача усложняется, поскольку в порах присутствуют как свободные молекулы в газовой фазе, так и молекулы, адсорбированные стенками пор, концентрация которых неизвестна (см., например, работу [2] и список цитируемой в ней литературы). Информативность спектров [2] может быть существенно увеличена, если известна концентрация молекул, адсорбированных стенками пор. В этом случае можно получить, в частности, количественные данные о сечениях поглощения адсорбированных молекул.

В [3] исследуется сорбция молекул водяного пара кремниевым аэрогелем. Вакуумная установка, объем которой вместе с объемом буферной камеры примерно в 500 раз превышает объем кюветы с об-

разцом аэрогеля, служит для получения водяного пара в газовой фазе при заданном начальном давлении. Концентрация молекул  $H_2O$ , адсорбированных стенками пор, определяется по разнице между начальным и равновесным значениями давления водяного пара в буферной камере. Установлено, что в результате адсорбции молекул  $H_2O$  образцом  $SiO_2$  аэрогеля объемом  $V_{ав} \approx 10 \text{ см}^3$  и плотностью  $\rho = 0,25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  давление водяного пара в буферной камере уменьшается от начального значения  $P_{ст} = 20$  мбар до равновесного значения  $P_p = 7,5$  мбар в течение  $\sim 15$  ч. Плотность адсорбированных молекул воды  $\rho_{адс} = (9,0 \pm 0,2) \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ , что в 520 раз выше плотности насыщенного водяного пара при комнатной температуре  $T = 293 \text{ К}$ .

Результаты, полученные в [3], соответствуют существующим представлениям [4] о многослойной адсорбции молекул паров пористыми адсорбентами, в то время как для газовых молекул характерна однослойная адсорбция на поверхности пор. В связи с этим представляет интерес проверка работоспособности методики [3] в изучении адсорбции газовых молекул. Например, авторы работы [5] обосновывают интерес к исследованию взаимодействия молекул углекислого газа с наноматериалами тем, что  $CO_2$  является одним из компонентов атмосферы и основным парниковым газом. Можно полагать, что изучение сорбции молекул азота, кислорода и атомов аргона, как основных компонент атмосферного воздуха (содержание в сухом воздухе 78%,

\* Борис Александрович Тихомиров (bat@iao.ru).

21% и почти 1% соответственно [6]), и водяного пара, содержание которого в атмосфере определяют погодные условия, пористыми структурами представляет не меньший интерес, чем исследование сорбции  $\text{CO}_2$ .

Целью настоящей работы является исследование процессов адсорбции и десорбции молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и атомов  $\text{Ar}$  кремниевым аэрогелем и сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными.

## Вакуумная установка и методика измерений

Измерения проводились на вакуумной установке, подробно описанной в [3]. Достоинством установки является то, что используемый в ней датчик давления DVR-5 регистрирует давление газов в области 0–1050 мбар с разрешением 0,1 мбар и автоматически передает эти данные в компьютер со скоростью до 1 измерения в секунду. Таким образом нам удастся вести практически непрерывные наблюдения за давлением газа в буферной камере и исследовать процессы адсорбции и десорбции газа пористыми материалами во времени.

В отличие от [3], в настоящей работе использовалась кварцевая цилиндрическая кювета несколько больших размеров (объем кюветы  $V_k = (75 \pm 1) \text{ см}^3$ ), в которую помещался образец аэрогеля объемом  $V_{\text{аэ}} = (42,8 \pm 0,4) \text{ см}^3$  и плотностью  $\rho = 0,34 \text{ г/см}^3$ . Если плотность плавленого кварца  $\rho = 2,65 \text{ г/см}^3$  [7], то объем свободного пространства внутри кюветы, не занятый молекулами  $\text{SiO}_2$ , составляет  $V_{\text{св}} = (69,5 \pm 0,9) \text{ см}^3$ , а отношение объема вакуумной установки  $V_{\text{в}} = (9740 \pm 116) \text{ см}^3$  [3] к объему свободного пространства в кювете  $V_{\text{в}}/V_{\text{св}} = 140$ , отношение  $V_{\text{в}}/V_{\text{аэ}} = 228$ . После напуска неадсорбируемого газа в вакуумизированную кювету давление в буферной камере  $P_{\text{на}}$  уменьшится в соответствии с уравнением Клайперона–Менделеева на величину, определяемую соотношением

$$\Delta P_{\text{на}} = P_{\text{р}} V_{\text{св}} / V_{\text{в}} = P_{\text{р}} / 140. \quad (1)$$

При обратном напуске неадсорбируемого газа из кюветы в откачанный объем вакуумной установки давление увеличится на  $\Delta P_{\text{на}} = P_{\text{р}} V_{\text{св}} / (V_{\text{в}} + V_{\text{св}}) = P_{\text{р}} / 141$ .

Предварительно вакуумная установка и кювета с аэрогелем откачивались до остаточного давления  $P \leq 4 \cdot 10^{-2}$  мбар (показания термопарного датчика ВИТ-2). При таком остаточном давлении в работе с водяным паром регистрировался только собственный спектр аэрогеля [8]. Затем кювета с аэрогелем перекрывалась, в буферную камеру напускался исследуемый газ ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  или  $\text{CO}_2$ ) до давления  $P \approx 1000$  мбар или водяной пар до давления  $P = 20,5$  мбар. После установления равновесия в буферной камере и в вакуумной установке в целом зажим на газовом тракте, идущем к кювете с аэрогелем, снимался и газ поступал в кювету с аэрогелем. Одновременно производилась запись показа-

ний вакуумметра DVR-5, по которым строилась зависимость  $P(t)$ , соответствующая процессу адсорбции. Затем кювета с аэрогелем перекрывалась и газ из буферной камеры откачивался. В процессе напуска газа из кюветы с аэрогелем в вакуумизированную буферную камеру регистрировалась зависимость  $P(t)$ , соответствующая процессу десорбции. Газы  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  или  $\text{CO}_2$  поступали в кювету и обратно через капилляр; при работе с водяным паром капилляр не применялся.

В эксперименте использовались молекулярный азот, соответствующий ГОСТ 9293-74, с содержанием  $\text{N}_2$  99,996% и примесей  $\text{O}_2 + \text{Ar} < 0,003\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0,0001\%$ ,  $\text{H}_2 < 0,0005\%$ ,  $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{углеводороды} < 0,0001\%$ ; молекулярный кислород (ТУ 6-21-10-83) с содержанием  $\text{O}_2$  99,999% и примесей  $\text{N}_2 < 0,0005\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} < 0,001\%$ ,  $\text{H}_2 < 0,00005\%$  производства ООО «ПГС-сервис». Углекислый газ брался из баллона с жидким  $\text{CO}_2$ , соответствующим ГОСТ 8050-85 I-го сорта, с содержанием 99,9%. Газообразный аргон высокой степени очистки напускался из баллона, используемого для заполнения трубок газовых лазеров. Водяной пар получался путем испарения в вакуум бидистиллированной жидкой воды после продолжительного выдерживания под вакуумом и многократной предварительной откачки пара из ампулы.

## Результаты и их обсуждение

Зависимости  $P(t)$ , регистрируемые при сорбции атмосферных молекулярных газов  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , атомарного  $\text{Ar}$  и водяного пара  $\text{SiO}_2$  аэрогелем, приведены на рис. 1–3.

Рис. 1 демонстрирует уменьшение давления в буферной камере при напуске молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  и атомов  $\text{Ar}$  в кювету с аэрогелем. Символами показаны экспериментальные данные, светлыми кривыми – результат подгонки данных эксперимента функцией

$$P = P_0 + A_1 \exp[-(t - t_0)/\tau_1] + A_2 \exp[-(t - t_0)/\tau_2].$$

Фиксированные значения параметров  $y_0$  и  $t_0$  взяты из эксперимента.

На рис. 2 видно увеличение давления в предварительно вакуумизированной буферной камере при десорбции молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  и атомов  $\text{Ar}$  аэрогелем. Обозначения такие же, как на рис. 1; подгоночная функция

$$P = A_1 [1 - \exp(-t/\tau_1)] + A_2 [1 - \exp(-t/\tau_2)].$$

На рис. 3 представлены два графика сорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Графики показаны на отдельном рисунке потому, что адсорбция и десорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  до достижения равновесия проходят гораздо медленнее, чем остальных газов – продолжительность записи данных на рис. 1, 2 в 20 раз меньше интервала времени на рис. 3. Светлые кривые – результат подгонки данных эксперимента функциями  $P = P_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$  (1) и  $P = A_1 [1 - \exp(-t/\tau_1)] + A_2 [1 - \exp(-t/\tau_2)]$  (2).

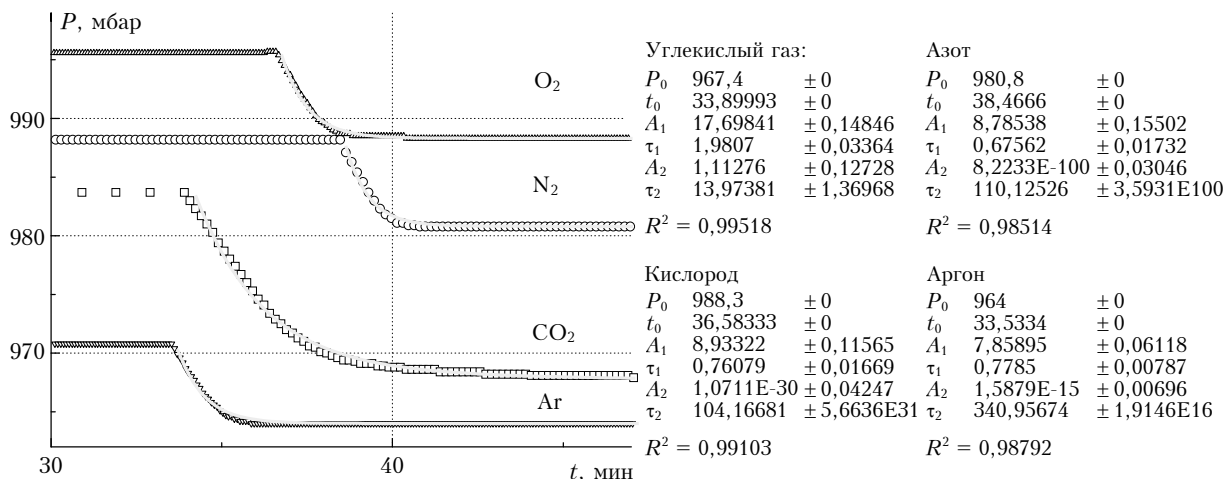


Рис. 1. Временные зависимости давления в буферной камере при адсорбции атмосферных газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  и  $CO_2$ ) аэрогелем; светлые кривые – результат подгонки эксперимента (символы) функцией  $P = P_0 + A_1 \exp[-(t - t_0)/\tau_1] + A_2 \exp[-(t - t_0)/\tau_2]$

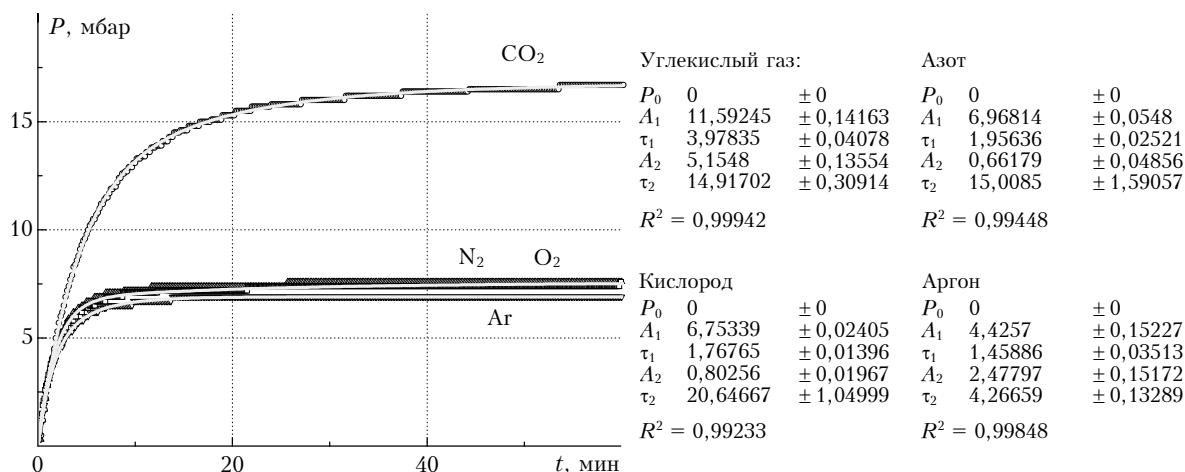


Рис. 2. Временные зависимости давления в буферной камере при десорбции атмосферных газов  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$  и  $CO_2$ ; светлые кривые – результат подгонки данных эксперимента (символы) функцией  $P = A_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + A_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]$

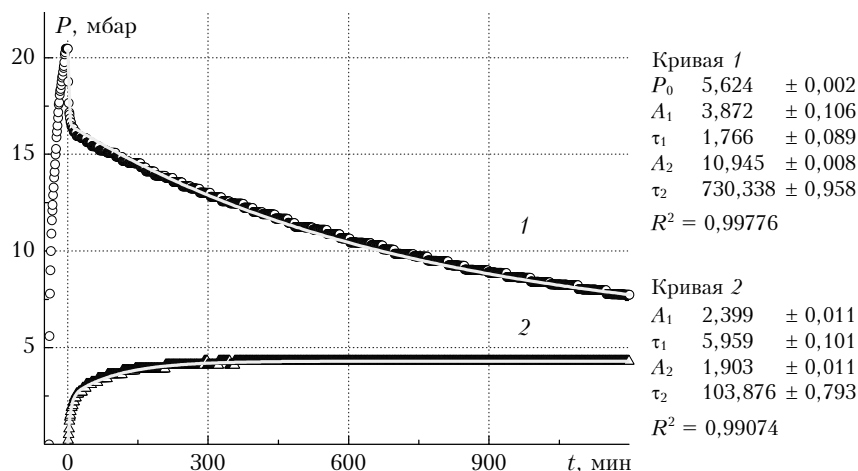


Рис. 3. Временные зависимости давления в буферной камере при адсорбции и десорбции водяного пара; светлые кривые – результат подгонки данных эксперимента (символы) функциями  $P = P_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$  (1) и  $P = A_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + A_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]$  (2)

Погрешность измерения давления составляет  $\pm 0,1$  мбар, что меньше размеров используемых на рисунках символов. Справа на рис. 1–3 приведены численные значения подгоночных параметров и доверительные интервалы.

Необходимо отметить, что в теории адсорбции различают статику и кинетику процесса [9]. В статике адсорбции оперируют с параметрами, характеризующими систему «адсорбтив–адсорбат» после наступления термодинамического равновесия. В настоящей статье для характеристики адсорбции используется отношение  $\gamma$  плотности адсорбата к плотности адсорбтива, т.е. отношение количества адсорбированных молекул в единичном объеме адсорбента к количеству молекул в единичном объеме газа при равновесном давлении  $P_p$ . В кинетике адсорбции (десорбции) изучаются временные процессы. При этом полагается, что сам акт пленения молекул адсорбтива активными центрами адсорбента при физической адсорбции происходит мгновенно, а длительность процесса зависит от времени подвода адсорбтива к месту адсорбции, т.е. временами молекулярной, кнудсеновской и поверхностной (фольмеровской) диффузии [9]. Мы исследуем кинетику адсорбции и десорбции на основе анализа поведения давления адсорбтива во времени, т.е. зависимостей  $P(t)$  (см. рис. 1–3).

В табл. 1 суммированы зарегистрированные в эксперименте значения давления исследуемых газов в буферной камере:  $P_{ст}$  – начальное давление,  $P_p$  – равновесное давление,  $\Delta P_{изм} = P_{ст} - P_p$ ,  $\Delta P_{на}$  вычислена по формуле (1),  $\delta P_{адс} = \Delta P_{изм} - \Delta P_{на}$  – изменение давления газа именно благодаря адсорбции. Колонка 7 содержит значения параметра адсорбции  $\gamma$  в процентах, вычисленные по формуле

$$\gamma \cdot 100\% = \frac{\delta P_{адс}}{P_p} \cdot \frac{V_{вы}}{V_{аз}} \cdot 100\%.$$

Таблица 1

Статические параметры адсорбции						
Газ	$P_{ст}$	$P_p$	$\Delta P_{изм}$	$\Delta P_{на}$	$\delta P_{адс}$	$\gamma, \%*$
Ar	970,8	964,0	6,8	6,9	-0,1	0
N <sub>2</sub>	988,2	980,8	7,4	7,0	0,4	$9 \pm 3$
O <sub>2</sub>	995,7	988,3	7,4	7,1	0,3	$7 \pm 3$
CO <sub>2</sub>	983,7	967,4	16,3	6,9	9,4	$222 \pm 8$
H <sub>2</sub> O	20,5	5,7	14,8	0,04	14,8	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^4$

$$* d(\gamma) = \frac{V_{вы}}{V_{аз} P_p} \left[ d(\delta P_{адс}) + \frac{\delta P_{адс} d(P_p)}{P_p} \right] + \frac{\delta P_{адс}}{P_p V_{аз}} \left[ d(V_{вы}) + \frac{d(V_{аз}) V_{вы}}{V_{аз}} \right] \approx 28(H_2O) \text{ и } \approx 0,03 + 0,0052 \delta P_{адс} (CO_2, N_2, O_2, Ar).$$

Анализ данных табл. 1 показывает, что наиболее сильно аэрогелем адсорбируется водяной пар: на 100 молекул H<sub>2</sub>O в газовой фазе при равновесном давлении всего 5,7 мбар приходится 59000 молекул H<sub>2</sub>O, адсорбированных на поверхности пор. Для углекислого газа  $100\gamma = 222$  при  $P_p = 967,4$  мбар;

для азота и кислорода  $100\gamma = 9$  и 7 соответственно. Атомы аргона аэрогелем не адсорбируются, поэтому этот газ может быть использован в качестве «нулевого» в спектроскопии адсорбируемых газов для определения количества адсорбата.

В табл. 2 суммированы аналогичные статические характеристики для процессов десорбции. Здесь значения  $P_p$  взяты из табл. 1, а значения  $\Delta P_{изм}$  соответствуют регистрируемому в эксперименте увеличению давления газа в буферной камере в результате десорбции после установления термодинамического равновесия. Данные о параметре  $\gamma$  в таблице отсутствуют, в том числе и потому, что для аргона, азота и кислорода после одного цикла откачки вакуумной системы и напуска газа из кюветы в вакуумизированную буферную камеру в аэрогеле почти не остается адсорбата. Для очистки образца аэрогеля от молекул CO<sub>2</sub> требуется еще один цикл, а от молекул H<sub>2</sub>O – более 10 циклов. Изменения давления в результате десорбции  $\delta P_{дес}$ , представленные в последней колонке табл. 2 для молекул N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, несколько превышают значения давления  $\delta P_{адс}$  из табл. 1. Это, вероятнее всего, связано с десорбцией молекул стенками вакуумной установки после удаления из нее газа атмосферного давления. Для аргона  $\delta P_{дес} = 0$ , что еще раз подтверждает установленный выше факт, – аргон аэрогелем не адсорбируется.

Таблица 2

Статические параметры десорбции					
Газ	$P_{ст}$	$P_p$	$\Delta P_{изм}$	$\Delta P_{на}$ *	$\delta P_{дес}$
Ar	0	964,0	6,9	6,9	0
N <sub>2</sub>	0	980,8	7,6	7,0	0,6
O <sub>2</sub>	0	988,3	7,4	7,0	0,4
CO <sub>2</sub>	0	967,4	16,7	6,9	9,8
H <sub>2</sub> O	0	14,8	4,3	0,1	4,2

$$* \Delta P_{на} = P_p V_{св} / (V_{вы} + V_{св}) = P_p / 141.$$

На практике при интерпретации экспериментальных данных адсорбции (десорбции) часто используются простые экспоненциальные функции с эффективным временем (или скоростью) диффузии [9]. В нашем случае большинство экспериментальных зависимостей  $P(t)$  аппроксимировать экспоненциальной функцией с одним временным параметром не удается. Для того чтобы получить более или менее приемлемый результат подгонки, экспериментальную кривую 1 на рис. 3 необходимо разбить на два отдельных ярко выраженных участка, а кривые на рис. 1 для аргона, азота и кислорода ограничить интервалом времени, в течение которого наблюдается уменьшение давления. Поэтому для аппроксимации экспериментальных зависимостей  $P(t)$  в настоящей работе используются соответствующие функции в виде суммы двух экспонент с временными параметрами  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и амплитудными параметрами  $A_1$  и  $A_2$ . Значения этих параметров, полученные в результате подгонки, даны на рис. 1–3 справа и сведены в табл. 3.

Таблица 3  
Кинетические параметры сорбции

Газ	Адсорбция			
	$A_1$	$\tau_1$ , мин	$A_2$	$\tau_2$ , мин
Ar	$7,8 \pm 0,1$	$0,78 \pm 0,01$	0	—
N <sub>2</sub>	$8,8 \pm 0,2$	$0,67 \pm 0,02$	0	—
O <sub>2</sub>	$8,9 \pm 0,1$	$0,76 \pm 0,02$	0	—
CO <sub>2</sub>	$17,7 \pm 0,1$	$1,98 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,1$	$14,0 \pm 1,4$
H <sub>2</sub> O	$3,9 \pm 0,1$	$1,77 \pm 0,09$	$10,9 \pm 0,0$	$730 \pm 1$
Десорбция				
Ar	$4,43 \pm 0,15$	$1,46 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,15$	$4,3 \pm 0,1$
N <sub>2</sub>	$6,97 \pm 0,05$	$1,95 \pm 0,03$	$0,66 \pm 0,05$	$15,0 \pm 1,6$
O <sub>2</sub>	$6,75 \pm 0,02$	$1,77 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,02$	$20,7 \pm 1,1$
CO <sub>2</sub>	$11,59 \pm 0,14$	$3,98 \pm 0,04$	$5,15 \pm 0,14$	$14,9 \pm 0,3$
H <sub>2</sub> O	$2,40 \pm 0,01$	$5,96 \pm 0,10$	$1,90 \pm 0,01$	$104 \pm 1$

Из анализа данных на рис. 1 и в табл. 3 следует, что адсорбция аргона, азота и кислорода аэрогелем в зависимостях  $P(t)$  не проявляется. Подгоночный параметр  $A_2$  слишком мал, а параметр  $\tau_2$  имеет слишком большую погрешность восстановления. Параметр  $\tau_1$  пропорционален массе газовых частиц, что указывает на влияние капилляра. Для углекислого газа роль капилляра маскируется процессами диффузии с эффективными параметрами  $\tau_1 = 2$  мин,  $\tau_2 = 14$  мин и отношением амплитуд  $A_1/A_2 = 16 > 1$ . В эксперименте с водяным паром капилляр не применялся. Поведение  $P(t)$  (кривая 1, см. рис. 3) определяется диффузией молекул H<sub>2</sub>O в поверхностных слоях образца с эффективным временем  $\tau_1 = 1,77$  мин и длительным проникновением воды к центру образца аэрогеля с эффективным временем  $\tau_2 = 730$  мин с преобладающим вкладом медленной экспоненты. Отношение амплитуд  $A_1/A_2 = 0,36 < 1$ .

Экспериментальные зависимости  $P(t)$ , представленные на рис. 2 и соответствующие десорбции газов, характеризуются большей длительностью процесса, чем зависимости  $P(t)$  на рис. 1 для адсорбции. Параметр  $\tau_1$  для десорбции в 2–3 раза больше параметра  $\tau_1$  для адсорбции. Отличие можно объяснить разной скоростью расширения газа из большого объема в вакуумизированный малый объем и обратно из малого объема в вакуумизированный большой.

Работы, в которых изучаются процессы адсорбции и десорбции газов порами SiO<sub>2</sub> аэрогелей, в литературе почти не встречаются. Видимо, это связано с тем, что SiO<sub>2</sub> – аэрогель и в настоящее время является редким материалом [10].

Известна статья [5], в которой измеряется концентрация углекислого газа, адсорбированного кремневым аэрогелем. При ее чтении возникает множество вопросов. В частности, каким образом концентрация адсорбированных молекул CO<sub>2</sub> при давлении 10 торр (измерения «стандартной вакуумной техникой») вдруг совпала с концентрацией десорбированных молекул CO<sub>2</sub> при давлении 8 торр (измерения с помощью оптико-акустического газоанализа-

тора)? Парадоксально, что значение параметра  $\delta P_{\text{адс}}/V_{\text{аэ}} = 10/(0,76 \cdot 62,5) = 0,21$  мбар/см<sup>3</sup>, определенное по результатам измерений «стандартной вакуумной техникой» в неконтролируемых условиях [5], для образца аэрогеля с плотностью  $\rho = 0,25$  г/см<sup>3</sup> хорошо согласуется с величиной  $\delta P_{\text{адс}}/V_{\text{аэ}} = 9,4/42,8 = 0,22$  мбар/см<sup>3</sup> для образца с плотностью  $\rho = 0,34$  г/см<sup>3</sup> из настоящей работы.

Приведенные здесь зависимости  $P(t)$  качественно согласуются с результатами предыдущей работы [3]. Различие количественных характеристик можно связать с тем, что объемы образцов аэрогеля отличаются в 4 раза.

Результат измерения параметра  $\gamma = 2,2$ , полученный для CO<sub>2</sub> в настоящей работе, можно сравнить с результатами измерений [2] интегрального поглощения излучения в спектральном диапазоне 4760–5160 см<sup>-1</sup> молекулами CO<sub>2</sub>, находящимися в газовой фазе, и молекулами CO<sub>2</sub>, адсорбированными в порах аэрогеля. В [2] сообщается, что интегральное по диапазону селективное поглощение молекул CO<sub>2</sub> в 15 раз меньше неселективного поглощения молекул CO<sub>2</sub>, адсорбированных порами SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аэрогеля. Также авторами [2] сообщается, что для этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) по результатам измерений интегрального поглощения в диапазоне 5700–6250 см<sup>-1</sup> адсорбционная способность SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> аэрогеля в 2,7 раза выше, чем SiO<sub>2</sub> аэрогеля примерно с такой же удельной адсорбционной поверхностью. Таким образом, если учесть поправку, то отношение неселективное/селективное поглощение для CO<sub>2</sub> в SiO<sub>2</sub> аэрогеле уменьшится до 5,6. Необходимо отметить, что в эксперименте [2] измерения с CO<sub>2</sub> проводились при  $P_p = 673$  мбар, а с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – при  $P_p = 209$  мбар. В настоящей работе эксперимент с CO<sub>2</sub> выполнен при  $P_p = 967$  мбар (см. табл. 1). Поэтому для установления связи между статическим параметром адсорбции  $\gamma$  и оптическими характеристиками SiO<sub>2</sub> аэрогеля с адсорбированным газом целесообразно проводить синхронные измерения параметра  $\gamma$  и оптических характеристик аэрогеля при одинаковых условиях.

## Заключение

В статье исследованы адсорбция и десорбция атмосферных газов (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O) кремневым аэрогелем. Эксперименты проводились на вакуумной установке с вакууметром DVR-5, регистрирующим давление газов в области 0–1050 мбар с разрешением 0,1 мбар и скоростью передачи данных в компьютер до 1 измерения в секунду.

Зарегистрированы зависимости давления газов в буферной камере вакуумной установки  $P(t)$  при адсорбции и десорбции газов образцом аэрогеля объемом  $V_{\text{аэ}} = 42,8$  см<sup>3</sup> и плотностью  $\rho = 0,34$  г/см<sup>3</sup>. После обработки зависимостей определены статические и кинетические параметры адсорбции и десорбции. Для статического параметра адсорбции, т.е. отношения плотности молекул адсорбата в аэрогеле к плотности молекул адсорбтива, при равновесном

давлении  $P_p \approx 1$  бар и комнатной температуре  $T = 293$  К получены следующие значения:  $\gamma(N_2) = (9 \pm 3)\%$  (9 молекул  $N_2$ , адсорбированных поверхностью пор, на 100 молекул  $N_2$  в равновесном газе вокруг аэрогеля),  $\gamma(O_2) = (7 \pm 3)\%$ ,  $\gamma(CO_2) = (222 \pm 8)\%$  и  $\gamma(Ar) = 0\%$ . Для водяного пара  $\gamma(H_2O) = (5,9 \pm 0,3) \cdot 10^4\%$  при давлении  $P_p = 5,7$  мбар. Процессы адсорбции водяного пара и углекислого газа аппроксимируются функцией в виде суммы двух убывающих экспонент с кинетическими параметрами  $\tau_1 = (1,77 \pm 0,09)$  мин,  $\tau_2 = (730 \pm 1)$  мин для  $H_2O$  и  $\tau_1 = (1,98 \pm 0,03)$  мин,  $\tau_2 = (14,0 \pm 1,4)$  мин для  $CO_2$  с отношением амплитуд 0,36 и 16 соответственно. Адсорбция аргона, азота и кислорода аэрогелем в кинетических зависимостях  $P(t)$  адсорбтива не проявляется. Параметр  $\tau_1$  пропорционален массе газовых частиц, что указывает на влияние используемого при напуске газов капилляра.

Экспериментальные зависимости  $P(t)$ , соответствующие десорбции газов, характеризуются большей длительностью процесса, чем зависимости  $P(t)$  для адсорбции, исключая  $H_2O$ . Параметр  $\tau_1$  для десорбции газов в 2–3 раза больше параметра  $\tau_1$  для адсорбции. Отличие объясняется спецификой натекания газа из большого объема в вакуумизированный малый объем и обратно из малого объема в вакуумизированный большой. Измеренное количество десорбированных молекул  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO_2$  немного превышает измеренное количество адсорбированных молекул. Эти превышения связываются с десорбцией молекул стенками вакуумной установки после удаления из нее газа атмосферного давления.

Установлено, что атомы аргона аэрогелем не адсорбируются. Предлагается использовать этот газ в качестве «нулевого» в спектроскопии адсорбируемых аэрогелем молекул для определения количества адсорбата.

***B.A. Tikhomirov. Sorption of atmospheric gases ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ , and  $H_2O$ ) by silica aerogel.***

Adsorption and desorption of atmospheric gases ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$ , and  $H_2O$ ) in silica aerogel is studied. Static parameters of adsorption and kinetic parameters of adsorption and desorption are determined based on pressure vs time dependence  $P(t)$  in the buffer vacuum chamber of the experimental setup during adsorption and desorption of gases by a  $SiO_2$  aerogel sample of  $V = 42.8$  cm<sup>3</sup> in volume and  $\rho = 0.34$  g/cm<sup>3</sup> in density. The ratios of adsorbate molecular density to aerogel molecular density at the room temperature  $T = 293$  K and equilibrium pressure  $P_p \approx 1$  bar are found:  $\gamma(N_2) = (9 \pm 3)\%$  (9 molecules of  $N_2$  adsorbed by pore surface to 100  $N_2$  molecules in the gas at equilibrium),  $\gamma(O_2) = (7 \pm 3)\%$ , and  $\gamma(CO_2) = (222 \pm 8)\%$ ; for water vapour,  $\gamma(H_2O) = (5.9 \pm 0.3) \cdot 10^4\%$  at the pressure  $P_p = 5.7$  mbar. It is ascertained that argon atoms are not adsorbed by the aerogel. It is suggested to use argon as a “zero” gas in spectroscopy of molecules adsorbed by  $SiO_2$  aerogel to determine the amount of adsorbate in a sample. A sum of two exponents with kinetic parameters  $\tau_1$  and  $\tau_2$  is used to fit  $P(t)$  dependence. The  $\tau_1$  and  $\tau_2$  values are estimated during adsorption and desorption of each gas under study.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-02-00802).

1. Антипов А.Б. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 1980. 179 с.
2. Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Глазкова Е.А., Бакина О.В., Лернер М.И. ИК-спектры поглощения  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  в нанопорах  $SiO_2/Al_2O_3$ -аэрогеля // Оптика атмосфер. и океана. 2016. Т. 29, № 5. С. 380–385; Petrova T.M., Ponomarev Yu.N., Solodov A.M., Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I. Infrared absorption spectra of  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  in nanopores of  $SiO_2/Al_2O_3$  aerogel // Atmos. Ocean. Opt. 2016. V. 29, N 5. P. 404–409.
3. Лугоской А.А., Осипов К.Ю., Тихомиров Б.А. Сорбция молекул воды нанопорами кремниевого ( $SiO_2$ ) аэрогеля // Оптика атмосфер. и океана. 2017. Т. 30, № 2. С. 124–127.
4. Толмачев А.М. Описание адсорбционных равновесий // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып. 1. С. 5–32.
5. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н. Измерения концентрации углекислого газа в нанопорах диоксида кремния // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 10. С. 909–912; Ageev B.G., Ponomarev Yu.N. Measurements of the carbon dioxide concentration in silicon dioxide nanopores // Atmos. Ocean. Opt. 2013. V. 26, N 2. P. 159–162.
6. Зуев В.Е., Комаров В.С. Современные проблемы атмосферной оптики. Т. 1. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 264 с.
7. Дубровский И.М., Егоров Б.В., Рябошапка К.П. Справочник по физике. Киев: Наук. думка, 1986. 560 с.
8. Duchko A., Dudaryonok A., Lugovskoi A., Serdyukov V., Tikhomirov B. The  $H_2O$  absorption spectra in  $SiO_2$  airgel pores. Technical features of treatment // Proc. SPIE. 2016. V. 10035. P. 100350H-1–5.
9. Никифоров Н.А. Адсорбционные методы в экологии [Электронный ресурс]. URL: [http://elibrary.sgu.ru/uch\\_lit/174.pdf](http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/174.pdf) (дата обращения: 17.05.2017).
10. Смирнов Б.М. Аэрогели // Успехи физ. наук. 1987. Т. 152, № 1. С. 133–157.