

## Спектроскопическое детектирование критического сжатия двуокиси углерода в порах нанопористого аэрогеля методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света

В. Г. Аракчеев,<sup>a</sup> А. Н. Бекин, В. Б. Морозов  
*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,  
международный учебно-научный лазерный центр и физический факультет,  
кафедра общей физики и волновых процессов.  
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.*

Поступила в редакцию 24.07.2020, после доработки 17.08.2020, принята к публикации 25.08.2020.

Уплотнение двуокиси углерода в порах нанопористого кремниевого аэрогеля при околокритических температурах исследовалось методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС). Плотность определялась по сдвигу спектров колебательной линии  $1388\text{ см}^{-1}$  при изохорическом нагреве от докритической температуры  $25.2^\circ\text{C}$  до сверхкритической  $31.95^\circ\text{C}$ . Установлено, что плотность двуокиси углерода в нанопорах вблизи критической температуры возрастает, превышая среднее значение в кювете примерно на  $\sim 20\%$ .

**Ключевые слова:** критическая точка, критическое сжатие, нанопоры, аэрогель, КАРС-спектроскопия.

УДК: 536.441. PACS: 64.60.Fr, 42.65.Dr.

### ВВЕДЕНИЕ

Двуокись углерода является широко распространенным негорючим и нетоксичным веществом с легко достижимыми критической температурой ( $31^\circ\text{C}$ ) и давлением  $\sim 73$  атм. Благодаря этому она занимает доминирующее место в области сверхкритических технологий. В частности, она используется в качестве сверхкритического растворителя [1, 2] для синтеза функциональных нанопористых материалов и композитов, применяющихся в таких областях, как катализ [3], переработка отходов [4], очистка крови [5] и антибактериальная терапия [6], создание имплантатов [7] и топливных элементов [8], микроэлектроника и оптика [9]. С другой стороны, двуокись углерода применяется для увеличения отдачи месторождений углеводородов, где эффективно замещает их в объеме пористых пород. В то же время двуокись углерода — основной техногенный парниковый газ, поэтому отсутствующей благоприятной возможностью является его захоронение в естественных геологических образованиях, таких как отработанные месторождения [10, 11]. Важным аспектом является то, что реализующиеся естественные условия захоронения также оказываются близки к критической точке.

Непрерывное расширение спектра применений обуславливает практическую важность исследования поведения околокритической и сверхкритической двуокиси углерода в условиях нанопор. Взаимодействие с поверхностью и условия геометрических ограничений пространства приводят к значительному изменению фазового поведения, вызывая сдвиг критической точки и влияя на околокритические эффекты [12, 13]. В частности, приближение к критической точке вещества ведет к аномальному росту изотермической сжимаемости, что может приводить к росту плотности вещества в нанопорах и изменению его химических свойств, например растворяющей способности. С другой стороны, критическое сжатие

в порах может существенно сказаться и на емкости геологических пористых резервуаров. При этом прямое измерение величины плотности заполняющего поры вещества является проблематичным, ввиду чего оно обычно считается равным значению в свободном объеме при тех же термодинамических условиях. Очевидно, в достаточной близости от критической точки такое приближение может оказаться не вполне корректным, поэтому создание методов диагностики поведения вещества в нанопорах является актуальной задачей.

Благодаря непрерывному развитию технологий изготовления объемных прозрачных нанопористых материалов, таких как нанопористые стекла, аэрогели, матрицы шитых полимеров, методы комбинационной нелинейно-оптической спектроскопии в настоящее время приобретают все большую популярность для диагностики и исследования явлений и процессов, происходящих в нанопорах. В основе подхода лежит модификация колебаний молекулы под влиянием ее локального окружения. В результате колебательные спектры несут информацию как о фазовом состоянии, так и о взаимодействии молекул со стенками нанопор. Эффективность диагностики, основанной на измерении колебательных спектров молекулярной среды в условиях геометрических нанометровых ограничений, была продемонстрирована в работах по когерентному антистоксову рассеянию света (КАРС) [14–22]. Одним из преимуществ метода является использование бигармонической накачки, что позволяет осуществить неколлинеарную фокусировку излучений в толщу образца и тем самым локализовать область генерации сигнала. В результате регистрируемый сигнал рассеяния генерируется исключительно молекулами, находящимися в нанопорах. Исследования показали, что в малых мезопорах стекла Вайкор [23] с диаметром несколько нанометров в регистрируемых КАРС-спектрах могут быть идентифицированы вклады жидкости и газа, позволяя наблюдать капиллярную конденсацию [14–17], а также переход в сверхкритическое состояние [18]. Высокая чувствительность позволила

<sup>a</sup> E-mail: arakcheev@physics.msu.ru

проследить последовательное заполнение приповерхностного монослоя и формирование жидкоподобных полимолекулярных слоев [19, 20], а также наблюдать зарождение и рост жидких кластеров в объеме пор с последующим постепенным заполнением жидкостью всего объема [21].

Приведенные выше работы демонстрируют, что высокое спектральное разрешение и пространственная селективность метода КАРС обеспечивают широкие возможности по проведению диагностики поведения молекулярных сред в условиях нанометровых ограничений пространства. Его использование для исследования критических эффектов в нанопорах, в том числе критического сжатия, выглядит привлекательным, поскольку комбинационные частоты сильно зависят от плотности среды, что позволяет определять ее по наблюдаемому сдвигу спектров. В частности, спектроскопический метод показал свою эффективность в исследовании критического сжатия сверхкритической двуокиси углерода в малых мезопорах с узким распределением, где вблизи критической точки наблюдался значительный рост плотности сверхкритической двуокиси углерода [22]. При этом с точки зрения описания критических эффектов в естественных нанопористых резервуарах, характеризующихся широким распределением пор по размерам, целесообразным является проведение исследований в пористом материале со схожими характеристиками пор. В качестве такого материала в настоящей работе был выбран кремниевый аэрогель, поры которого в среднем намного больше, а распределение пор по размерам значительно шире и составляет от единиц до сотен нанометров.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

### 1.1. Нанопористый образец и подготовка эксперимента

В экспериментах использовался образец аэрогеля [24, 25] с характерными продольными размерами  $\sim 5$  мм, пористостью  $\sim 90\%$ , плотностью  $0.16$  г/см<sup>3</sup>, площадью внутренней поверхности  $\sim 600$  м<sup>2</sup>/г. Для устранения примесей, адсорбированных из атмосферы, непосредственно перед проведением эксперимента образец в течение нескольких часов отжигался при температуре  $\sim 600^\circ\text{C}$ . После этого образец помещался в кювету из нержавеющей стали объемом  $\sim 2$  см<sup>3</sup>. Следует отметить, что в естественных условиях образец аэрогеля заметно рассеивает излучение, что существенно затрудняет проведение оптической диагностики. Как излучение бигармонической накачки, так и генерируемое антистоксово излучение сильно ослабляются, а увеличение интенсивности накачки приводит к повреждению аэрогеля. Однако при заполнении пор жидкой или сверхкритической двуокисью углерода, обладающей более высокими значениями плотности и показателя преломления, рассеивание значительно уменьшалось.

Кювета наполнялась двуокисью углерода высокой степени очистки (99.9%) при  $25.2^\circ\text{C}$ , вплоть до заполнения большей ее части жидкостью, в результате чего средняя плотность в объеме кюветы

составляла  $\sim 300$  Амага, то есть несколько выше критического значения  $238$  Амага. При этом верхняя часть кюветы оставалась заполненной газом, а объем образца полностью заполнялся жидкостью благодаря капиллярной конденсации в порах, имеющей место при значительно меньших давлениях, чем давление насыщения в свободном объеме. Переход двуокиси углерода в жидкое состояние в порах диагностировался по появлению спектрального вклада, соответствующего жидкости, и по заметному увеличению уровня сигнала из-за возрастания прозрачности образца. После этого на протяжении всего эксперимента кювета оставалась в закрытом состоянии внутри термостатированного алюминиевого кожуха, находящегося внутри пенопластовой оболочки. В процессе измерения КАРС-спектров точность поддержания температуры обеспечивалась не хуже  $0.05^\circ\text{C}$ .

## 2. КАРС-СПЕКТРОМЕТР И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Наносекундный КАРС-спектрометр и процедура регистрации спектров аналогичны использованным в [20–22] и подробно описаны в работе [20]. Для бигармонического возбуждения колебательной линии  $1388$  см<sup>-1</sup> использовались импульсы накачки ( $532$  нм,  $10$  нс,  $\sim 0.2$  мДж) и стоксового излучения ( $\sim 574$  нм,  $12$  нс,  $\sim 1$  мДж), фокусирувавшиеся в толщу нанопористого образца. Стоксово излучение при накоплении спектра сканировалось в диапазоне  $\sim 1365$ – $1405$  см<sup>-1</sup>, обеспечивая равномерное возбуждение в интересующей спектральной области. Излучение накачки выступало также в качестве пробного. Ввиду наличия дисперсии в аэрогеле для достижения фазового синхронизма в его объеме использовалась неколлинеарная схема сведения лучей. Лучи накачки и стоксового излучения пересекались внутри образца, что позволяло достичь локализации области, в которой генерировался антистоксов сигнал. Для измерения антистоксового сигнала использовался тройной каскад монохроматоров, работающий в режиме сложения дисперсий. Аппаратная функция спектрометра составляла  $0.35$  см<sup>-1</sup>.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения КАРС-спектров проводились в диапазоне температур от  $25.2^\circ\text{C}$  до  $31.95^\circ\text{C}$ , включающем критическое значение  $31^\circ\text{C}$ , при средней плотности в кювете  $\sim 300$  Амага. Измеренные спектры демонстрируют выраженный пик вблизи частоты  $1386$  см<sup>-1</sup>, что примерно на  $2$  см<sup>-1</sup> меньше величины комбинационного перехода молекулы  $\text{CO}_2$ . Наблюдаемый низкочастотный сдвиг является следствием взаимодействия между молекулами, приводящего к линейному уменьшению частоты колебательного перехода с ростом плотности как в газе, так и в жидкости и сверхкритическом флюиде [26, 27]. Величина нерезонансного фона, обусловленного материалом матрицы, как и в аналогичном исследовании с нанопористым стеклом [22], оказалась пренебрежимо малой по сравнению с резонансным сигналом благодаря большому значению сечения комбинационного рассеяния и высокой плотности двуокиси углерода

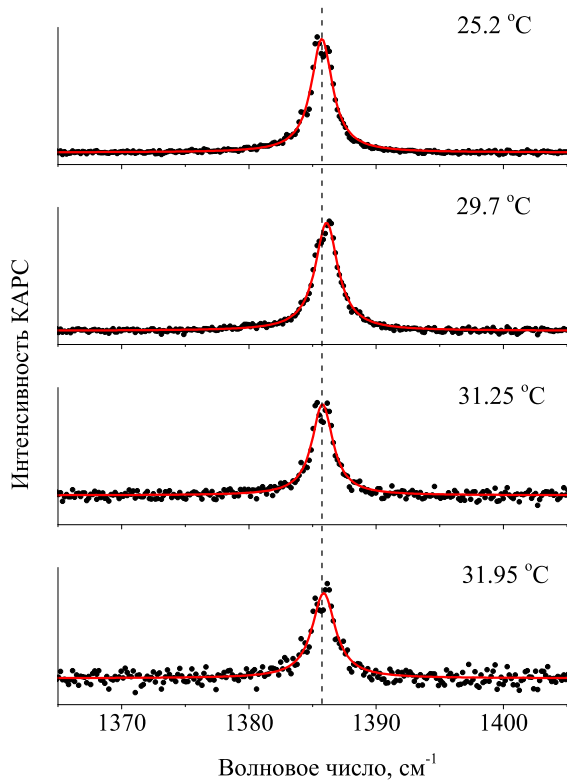


Рис. 1. КАРС-спектры (точки) двуокиси углерода, находящейся в порах аэрогеля при изохорическом нагреве при средней плотности в кювете  $\sim 300$  Амага. Линиями показаны подгонки спектров лоренцевой кривой. Пунктир показывает положение центра спектра жидкости при  $25.2^\circ\text{C}$

в порах. Кроме того, не наблюдалось и сколь-нибудь заметного проявления вклада поверхностно-адсорбированных слоев. Это, в свою очередь, связано с тем, что доминирующая массовая доля двуокиси углерода, находящейся внутри аэрогеля, не взаимодействует со стенками, находясь в центральной части пор, размер которых достаточно велик. В результате профили КАРС-спектров во всех случаях не демонстрируют асимметрии и близки к лоренцеву контуру (рис. 1), указывая на однородное уширение спектра. То есть практически весь регистрируемый сигнал обусловлен молекулами жидкости или сверхкритического флюида, находящимися в объеме пор и не взаимодействующими с их поверхностью. Поэтому для подгонки спектров в данном случае использовался одиночный лоренцев контур.

Ширина спектров не продемонстрировала какой-либо зависимости от температуры и оказалась слегка превосходящей значение, наблюдаемое в жидкости и сверхкритическом флюиде в свободном объеме на величину  $\sim 20\%$ . По всей видимости, это связано с тем, что определенная часть молекул взаимодействует с поверхностью, что приводит к некоторой неоднородности рассеивающего ансамбля. При этом вклад этой неоднородности в модификацию профиля спектра невелик и сказывается лишь на ограниченном росте ширины. Аналогичное, однако значительно большее, уширение наблюдалось в стекле Вайкор при последовательном заполнении жидкостью пор значительно меньшего диаметра [21], где было установлено, что спектр жидких кластеров,

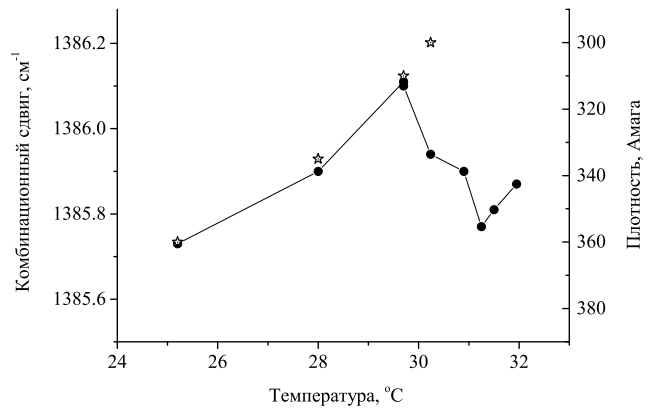


Рис. 2. Зависимость измеренной величины комбинационного сдвига от температуры при изохорическом нагревании. Правая ось ординат показывает значения плотности, полученные согласно зависимости сдвига от плотности в свободном объеме [26, 27]. Звездами показаны значения плотности несжатой жидкости в свободном объеме

образующихся на начальных стадиях конденсации, более чем вдвое шире спектра жидкости в свободном объеме при том же значении частоты колебательного перехода.

В отличие от ширины спектров комбинационный сдвиг продемонстрировал заметную зависимость от температуры (рис. 2). Вначале, при докритических значениях, нагрев вызывал плавный сдвиг спектров в сторону более высоких частот. Такое поведение, согласно измерениям в свободном объеме [26, 27], указывает на уменьшение плотности заполняющей поры жидкости и является естественным. Действительно, при приближении к критической температуре плотность несжатой жидкости падает, а сосуществующего с ней насыщенного газа растет, пока эти два значения не сравняются при критической температуре. При этом значения плотности жидкости в свободном объеме (рис. 2, звезды), полученные из уравнения состояния [28], соответствуют значениям, определяемым по наблюдаемому сдвигу спектра (рис. 2, точки). То есть вплоть до температуры  $\sim 30^\circ\text{C}$  жидкость в порах аэрогеля ведет себя аналогично свободному объему.

Дальнейший нагрев, происходящий при приближении температуры к критической  $31^\circ\text{C}$ , снизу приводит к сдвигу спектров в сторону низких частот, отражая увеличение плотности в порах. Такое поведение наблюдается вплоть до критического значения, после чего нагрев снова ведет к уменьшению плотности. То есть вблизи критической температуры плотность двуокиси углерода в нанопорах заметно возрастает, а при последующем удалении от нее падает. Оценка значения наибольшей плотности по наблюдаемому сдвигу дает значение  $\sim 360$  Амага, что превосходит среднюю плотность в кювете на величину  $\sim 20\%$ . Подобный эффект, по всей видимости, является следствием аномального роста изотермической сжимаемости вблизи критической точки. Аналогичное уплотнение наблюдалось ранее в нанопористом стекле с малыми мезопорами при сверхкритических температурах [22]. При этом полученные количественные оценки увеличения плотности вблизи критической температуры, являющейся

следствием критического сжатия, в обоих случаях также оказались сопоставимы. Зарегистрированный рост плотности в обоих случаях показывает, что в нанопорах критическое сжатие реализуется даже при средней плотности в кювете, существенно превосходящей критическое значение 238 Амага. По-видимому, это указывает на то, что область плотностей, в которой проявляются критические эффекты, в случае нанопор расширяется по сравнению со случаем неограниченного объема.

Полученные зависимости указывают на то, что сдвиг критической точки по температуре в порах аэрогеля если и есть, то не слишком велик. Это объясняется тем, что в среднем поры имеют достаточно большой размер — несколько десятков нанометров, что не оказывает существенного влияния на сдвиг. Тем не менее вероятно, что условия нанометрового ограничения пространства и влияние стенок могут обеспечивать проявление критических особенностей во всем объеме аэрогеля, в отличие от свободного объема, где из-за наличия гравитации они проявляются лишь в тонком слое.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведена нелинейно-оптическая спектроскопическая диагностика критического сжатия флюида в нанопористом аэрогеле. Результаты демонстрируют, что плотность двуокиси углерода в порах кремниевого аэрогеля заметно превосходит значение в свободном объеме при тех же условиях. В частности, при приближении к критической температуре зарегистрировано возрастание плотности примерно на 20%. Наблюдаемый рост плотности самого пористого в приложениях сверхкритического флюида важен с практической точки зрения, поскольку влияет на его вязкость и растворяющую способность. С другой стороны, уплотнение двуокиси углерода вблизи критической температуры позволяет разместить большее ее количество в пористых геологических породах. Следовательно, оно является принципиальным для задач повышения отдачи месторождений углеводородов и сопутствующего захоронения двуокиси углерода в естественных природных резервуарах.

Развиваемый спектроскопический подход демонстрирует потенциал в прецизионной диагностике поведения сверхкритических флюидов в условиях нанометровых ограничений пространства. Он может быть использован при работе с широким кругом оптически прозрачных нанопористых материалов без ограничений на величину пористости, размер и упорядоченность пор, степень их взаимосвязи. Важным аспектом является то, что интерпретация получаемых результатов не требует точных знаний о характеристиках пористой системы и ее моделирования.

Измерения КАРС-спектров и анализ результатов выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-02-00978. Нанопористый образец, кювета высокого давления и оборудование для реализации сверхкритического состояния обеспечены поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований, проект

№ 18-29-06056. Использованный в работе КАРС-спектрометр создан при поддержке Программы развития Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanli D., Bozbag S. E., Erkey C. // *J. Mater. Sci.* 2011. **47**. P. 2995.
2. Bozbag S. E., Sanli D., Erkey C. // *J. Mater. Sci.* 2012. **47**. P. 3469.
3. Dutta D. K., Borah B. J., Sarmah P. P. // *Catal. Rev.* 2015. **57**. P. 257.
4. Zabukovec Logar N. Z., Kauuiu V. // *Acta Chim. Slov.* 2006. **53**. P. 117.
5. Malik D. J., Webb C., Holdich R. G. et al. // *Sep. Purif. Technol.* 2009. **66**. P. 578.
6. Szegedi Á., Popova M., Yoncheva K. et al. // *Journal of Materials Chemistry B.* 2014. **2**. P. 6283.
7. Massa M. A., Covarrubias C., Bittner M. et al. // *Materials Science and Engineering: C Materials for Biological Applications.* 2014. **45**. P. 146.
8. Tang J., Liu J., Torad N. L. et al. // *Nano Today.* 2014. **9**. P. 305.
9. Hüsing N., Schubert U. Aerogels, in: *Wiley-VCH (Editor) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2nd edition. Wiley, Weinheim, 2006.
10. Hughes T. J., Honari A., Graham B. F. et al. // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* 2012. **9**. P. 457.
11. Saghafi A., Javanmard H., Pinetown K. // *Geofluids.* 2014. **14**. P. 310.
12. Morishige K., Fujii H., Uga M., Kinukawa D. // *Langmuir.* 1997. **13**. P. 3494.
13. Gelb L. D., Gubbins K. E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M. // *Rep. Prog. Phys.* 1999. **62**. P. 1573.
14. Аракчеев В. Г., Баграшвили В. Н., Валеев А. А. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2008. № 6. С. 20. (Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N., Valeev A. A. et al. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2008. **63**. P. 388.)
15. Arakcheev V. G., Valeev A. A., Morozov V. B., Olenin A. N. // *Las. Phys.* 2008. **18**. P. 1451.
16. Аракчеев В. Г., Валеев А. А., Морозов В. Б., Фаризанов И. Р. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2011. № 2. С. 42. (Arakcheev V. G., Valeev A. A., Morozov V. B., Farizanov I. R. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* 2011. **66**. P. 147.)
17. Andreeva O. V., Arakcheev V. G., Bagratashvili V. N. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2011. **42**. P. 1747.
18. Arakcheev V. G., Morozov V. B. // *J. Raman Spectrosc.* 2013. **44**. P. 1363.
19. Arakcheev V. G., Morozov V. B. // *J. Raman Spectrosc.* 2014. **45**. P. 501.
20. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. // *Las. Phys.* 2017. **27**. P. 115701.
21. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. // *J. Raman Spectrosc.* 2018. **49**. P. 1945.
22. Arakcheev V. G., Bekin A. N., Morozov V. B. // *J. of Supercritical Fluids.* 2019. **143**. P. 353.
23. Elmer T. H. // *Porous and reconstructed glasses, in Ceramics and Glasses: S. J. Schneider, Jr. (ed.), Engineered Materials Handbook, Vol. 4, ASM International, Materials Park, OH, 1991 427-432.*
24. Danilyuk A. F., Kravchenko E. A., Okunev A. G. et al. // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 1999. **433**. P. 406.
25. Danilyuk A. F., Kirillova V. L., Saveliyeva M. D. et al. // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2002. **494**. P. 491.



26. Аракчеев В.Г., Морозов В.Б. // Письма в ЖЭТФ. 2009. **90**, №7. С. 574. (Arakcheev V.G., Morozov V.B. // *JETP Lett.* 2009. **90**, N 7. P. 524.)
27. Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Valeev A.A. et al. // *Rus. J. of Phys. Chem. B.* 2010. **3**, N 8. P. 75.
28. Span R., Wagner W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1996. **25**. P. 1509.

### **Spectroscopic Detection of Critical Compression of Carbon Dioxide Confined in an Nanoporous Aerogel by Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy**

**V. G. Arakcheev<sup>a</sup>, A. N. Bekin, V. B. Morozov**

*Faculty of Physics and International Laser Center, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

*E-mail: <sup>a</sup>arakcheev@physics.msu.ru.*

The compaction of carbon dioxide in the pores of nanoporous silicon aerogel at near-critical temperatures has been studied by coherent anti-Stokes light scattering (CARS) spectroscopy. The density was determined by the shift of the vibrational line at  $1388\text{ cm}^{-1}$  under isochoric heating from the subcritical temperature of  $25.2^\circ\text{C}$  to the supercritical one of  $31.95^\circ\text{C}$ . It was found that the density of carbon dioxide in nanopores near the critical temperature increases, exceeding the average value in the cuvette by about  $\sim 20\%$ .

*Keywords:* critical point, critical compression, nanopores, aerogel, CARS spectroscopy.

PACS: 64.60.Fr, 42.65.Dr.

*Received 24 July 2020.*

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2020. **75**, No. 5. Pp. 475–479.

#### **Сведения об авторах**

1. Аракчеев Владимир Генрихович — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: [arakcheev@physics.msu.ru](mailto:arakcheev@physics.msu.ru).
2. Бекин Алексей Николаевич — инженер; e-mail: [bekin.aleksey@physics.msu.ru](mailto:bekin.aleksey@physics.msu.ru).
3. Морозов Вячеслав Борисович — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; e-mail: [morozov@phys.msu.ru](mailto:morozov@phys.msu.ru).