

低温下二氧化硅介孔内水的振动性质*

黄秀峰¹⁾²⁾ 潘礼庆¹⁾ 李晨曦²⁾ 王强^{2)†} 孙刚²⁾ 陆坤权²⁾

1) (北京大学数理学院物理系, 北京 100083)

2) (中国科学院物理研究所软物质物理重点实验室, 北京 100190)

(2011年10月9日收到; 2011年11月1日收到修改稿)

利用拉曼谱测量了 100 K—303 K 温度范围内受限与二氧化硅介孔内水的振动性质. 利用水分子在亲水介孔内, 先径向后轴向的吸附生长特点, 改变孔内界面水和位于孔中心水的相对含量. 发现越接近界面, 水低温相的振动谱越偏离体相六角冰的振动谱. 当界面水层减小到小于两个水分子层厚度时, 界面水在降温过程中不具有晶化行为, 其低温相与体相非晶冰相的拉曼谱主峰位在不同的温区内随温度的变化趋势相同、连续.

关键词: 受限水, 振动性质, 低温拉曼谱, 界面效应

PACS: 68.18.Jk, 82.30.RS, 87.64.kp

1 引言

位于介孔或微孔内的受限水和受限水溶液, 由于受界面效应和受限尺寸效应的影响, 在结构、熔化和凝固、水分子及离子的扩散性质等诸多方面均明显不同于体相^[1-6]. 表面亲水的介孔中水通常被分为两部分, 即靠近界面厚度约 1 nm 的界面水和远离界面、位于孔径中心区的中心水. 两部分水具有不同的结构和动力学性质^[7,8]. 大尺寸的介孔中心水具有体相水或者近似体相水的结构和动力学性质, 而边界水由于受界面效应的影响, 其结构和性质与体相水有显著差别. 例如, 当反胶束体系水滴直径 $d \geq 5.5$ nm 时, 中心水的取向弛豫时间为 2.6 ps, 与体相水一样, 而界面水的取向弛豫时间为 18 ps^[9].

受限水的液-固转变过程, 包括转变温度, 焓变和低温相的结构一直是人们非常关注的内容. 对于液固转变温度的表征, 人们通常采用 Gibbs-Thomson(GT) 公式描述凝固过冷度 ΔT 与孔半径 R 的关系^[2,3,5,10]:

$$\Delta T = T_{\text{conf}} - T_{\text{bulk}} = \frac{\alpha}{R} \cdot \frac{V_m T_{\text{bulk}} \gamma_{\text{sl}}}{\Delta H_f}, \quad (1)$$

其中, ΔT 为凝固过冷温度; T_{conf} 为受限水的凝固

温度; T_{bulk} 为体相水的凝固温度; α 为孔形状系数, 对于圆柱孔 $\alpha = 2$, 对于球形, $\alpha = 3$; R 为孔半径; V_m 为体相水的摩尔体积; γ_{sl} 为固液界面处水的表面张力; ΔH_f 为体相水凝固焓. 差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 试验发现, 亲水界面纳米孔内界面水的升、降温 DSC 曲线不存在明显的放热或吸热峰^[7,10,11]. 因此在改进的 GT 公式中, 半径 R 减去不凝固水膜厚度 τ ^[7,12-15], 即: $\Delta T = \frac{\alpha}{R - \tau} \cdot \frac{V_m T_m \gamma_{\text{sl}}}{\Delta H_f}$. GT 公式主要被用于分析全充满受限条件下的实验结果. 对于非充满的纳米孔, 界面水的相对含量增加, Liu^[7] 等人利用 S/V 取代 GT 公式中的参数 $\alpha/(R - \tau)$ 表征了纳米孔内不同填充率条件下受限水 ΔT 与孔内水含量的关系, 其中 S 是受限液体与界面的接触面积 (取自比表面积), V 是受限液体的体积.

上述研究结果主要侧重于受限条件的变化对受限水凝固或熔化温度的影响. 而不参加晶化行为的界面水在降温过程中其振动性质、结构是如何随温度变化的、与体相非晶冰在拉曼谱随温度变化上的异同, 目前均尚不清楚. 本文研究了表面亲水的二氧化硅基介孔内受限水在不同填充率下的低温拉曼谱. 得到了相应 DSC 曲线上没有明显吸/放热现象界面水的振动谱随温度的变化. 对比

* 自然科学基金面上项目 (批准号: 10874208 和 50971023) 和中国科学院“水科学基础问题”项目资助的课题.

† E-mail: qwang@aphy.iphy.ac.cn

了界面水低温相和体相非晶冰两者拉曼谱主峰位随温度的变化. 发现虽然测量温区不同, 但两者随温度的变化趋势相同.

2 实验

试验材料为 Vycor®7930 多孔玻璃 (美国 Corning 公司). 平均孔径为 6.9 nm, 比表面积为 130 m²/g, 孔隙率为 0.25 cm³/g. 成分主要为 SiO₂(96%). 为去除有机杂质, 用 35% 的双氧水在 90°C 的情况下浸泡多孔玻璃 4 h, 然后在去离子水浸泡 4 h. 反复处理可充分去除纳米孔内的有机杂质和有效降低多孔玻璃的荧光背底. 图 1 为水分子在 Vycor 玻璃介孔内的等温吸脱附曲线. 实验用水为超纯水 (电阻率为 18 MΩ·cm).

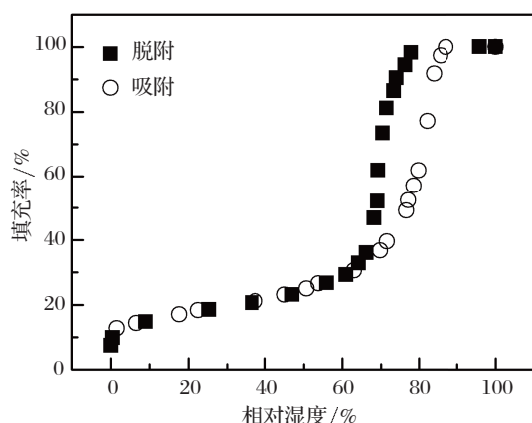


图 1 室温下水在 Vycor7930 介孔中的等温吸附脱附曲线

将处理干净的样品先放入含有干燥剂的密封盒中密封 48 h, 以便去除孔内大部分水. 再于真空 (10⁻⁴ Pa) 加热 (90 °C) 24 h, 去除孔内大部分的残余水. 将脱水后的 Vycor 片密封在不同湿度的环境下进行水分子的吸附, 48h 后达到吸附平衡. 通过计算不同湿度环境下的孔内水的质量与孔内全充满水质量之比, 得到孔内的含水量 ϕ .

拉曼谱仪为物理所分析测试部 LabRAM HR800, 激光波长为 532 nm. 为防止水分子挥发, 测量时样品置于自制的低温配件的密封槽内. 其空间略大于样品体积, 钢丝密封. 每次实验前后均将样品取出称重, 发现样品水含量的变化低于 5%. 光路上用约 0.2 mm 的熔融石英片作为密封窗口. 激光到达样品表面的功率低于 1 mW. 拉曼谱测量过程中, 样品的变温速率约为 2 °C/min. 在每个测量温度点保温 15 min.

3 结果与讨论

3.1 体相水低温拉曼谱的测量

图 2(a) 显示了体相水在不同温度下, 经面积归一化后的拉曼振动谱. 位于 3100 cm⁻¹ 附近的主峰是冰的标志峰 [16]. 温度降低导致氢键加强, 使 OH 振动频率发生红移, 表现为主峰位所对应波数随温度的降低而降低. 图 2(b) 是拉曼谱主峰位与温度的对应关系, 实验数据表明降温 and 随后升温过程中所得结果可逆. 对不同温度下的主峰位进行线性拟合得到 $\lambda_{\max} = 3072 + 0.0679T + 7.2 \times 10^{-4}T^2$, 其中, λ_{\max} 主峰位对应的波数, 单位 cm⁻¹; T : 温度, 单位 K. 该拟合结果表明, 在 100 K—303 K 温区内 λ_{\max} 与 T 满足二次多项式关系, 而不是传统认为的线性关系 [17].

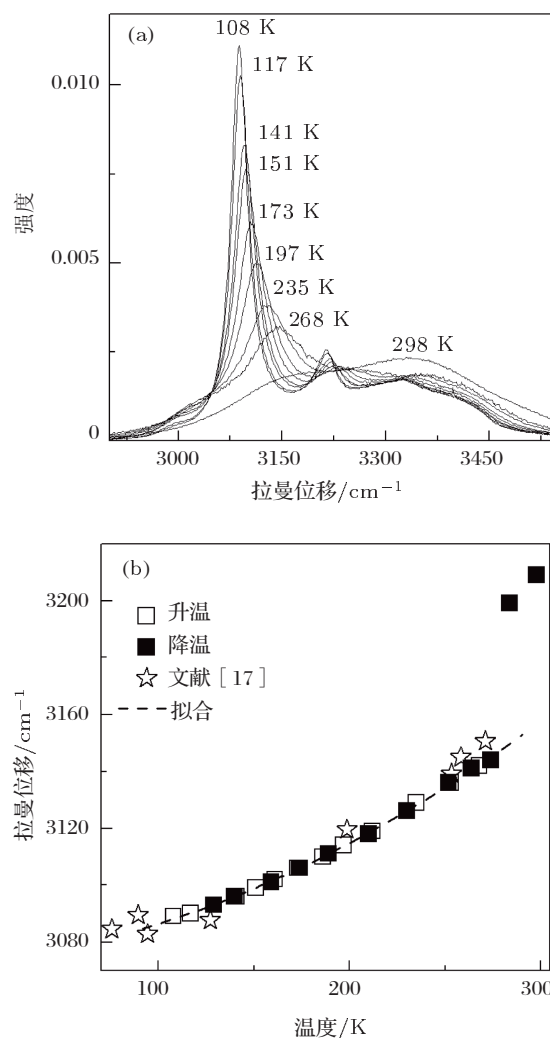


图 2 (a) 体相水降温过程中不同温度下经面积归一化的拉曼谱; (b) 降、升温过程中体相水拉曼谱在 3100 cm⁻¹ 附近的主峰位随温度的变化

3.2 介孔内不同含水量条件下水的低温振动谱

试验同时测量了 Vycor 介孔内, 3 个不同含水量 ϕ (100%, 36%, 20%) 受限条件下水的拉曼振动谱随温度的变化, 变温范围为 100 K—303 K. 如图 1 所示, 随相对湿度的增加, 水分子在 Vycor7930 多孔玻璃内存在两个吸附填充过程. 在低含水量, 如 $\phi < 35\%$, 水分子的填充过程为介孔内界面水膜的径向生长. 当含水量大于 35% 时, 在较窄的湿度范围内, 孔内水含量突变. 该过程对应水在孔中心轴向凝聚生长的毛细凝聚 [7,18]. 根据该吸附过程可以判断, 水含量 36% 时, 介孔内主要为界面水, 水膜厚度低于 3 个水分子层; 水含量 20%, 界面水膜厚度减小到低于两个水分子层. 图 3 对比了 197 K 不同 ϕ 值受限水的低温拉曼谱. 水的低温拉曼谱可以被分解为五个高斯峰 [19]: (I): 3000 cm^{-1} , (II): 3100 cm^{-1} , (III): 3200 cm^{-1} , (IV): 3300 cm^{-1} , (V): 3400 cm^{-1} . 从图 3 可以看出, ϕ 越低, 受限水低温相的拉曼谱在 3100 cm^{-1} 子峰的强度远小于体相六角冰相 (I_h) 相应的强度. 另外, 受限水的低温相在 2800 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 处多出了两个子峰.

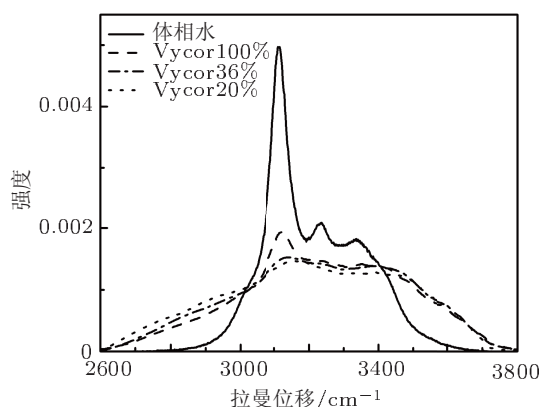


图 3 体相水和 Vycor 玻璃不同含水量条件下受限水在 197 K 经面积归一化后的拉曼谱

为了更清晰地给出变温过程中, 不同含水量下受限水振动性质的变化, 图 4 给出了体相水和 Vycor 玻璃内不同含水量 (100%, 36%, 20%) 受限水的拉曼主峰位与温度的对应关系. 为了便于比较, 同时给出了部分文献所得体相水和非晶相所对应的拉曼谱主峰位随温度的变化. 如图 4 所示: 与体相水类似, 100%, 36% 含水量条件下的受限水在降温过程中, 其拉曼谱主峰峰位在不同温度点发生突变, 突变温度分别为 $\sim 258\text{ K}$, $\sim 236\text{ K}$. 而 DSC 测试结果表明上述两样品中受限水发生液固转变的

放热峰峰值温度为 253 K , 231 K [7]. DSC 测试过程变温速度为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 拉曼谱测量过程中变温速度为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 且在每个测量温度点有 15 min 的保温处理. 因此拉曼谱主峰位的跳变温度对应所测样品的液 - 固转变温度. 拉曼谱所得相变温度高于 DSC 测量结果, 这是因为降温速度越快, 相变温度越低. 而当 $\phi = 20\%$ (界面水膜厚度低于 2 个水分子层), 受限水拉曼谱主峰位随温度的降低表现为渐变. 这表明填充率 20% 的受限水在降温过程中不具有明显的晶化行为, 这与 DSC 测量的结果一致 [7]. 更为重要的是, 图 4 对比了不参加晶化界面水的低温相和体相非晶冰拉曼谱主峰位随温度的变化 [20]. 比较结果表明, 两者的拉曼谱主峰位在不同的温区与温度具有非常相似的变化规律. 图 4 中体相非晶冰是通过小水滴缓慢滴在低温 (110 K) 铜板上急冷获得, 其稳定存在的温度范围为 $T < 135\text{ K}$. 当温度高于 135 K , 非晶冰晶化. 而本文所涉及界面水的降温冷却速率为 $2\text{ }^\circ/\text{min}$, 属于缓慢冷却. 水分子和界面硅羟基间较强氢键的作用, 使界面水在缓慢降温过程中不具有晶化转变过程. 水分子的振动谱取决于其结构, 因此, 上述结果表明界面水低温相可能含有一定量的体相非晶冰相内的结构单元.

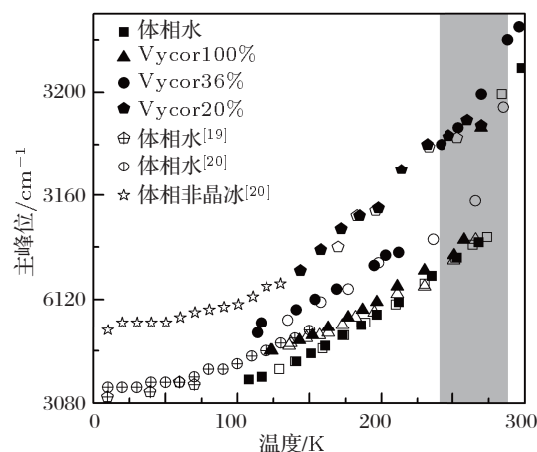


图 4 体相水和 Vycor 7930 中不同含水量受限水低温相的拉曼谱主峰位随温度的变化. 其中: 实心符号代表降温, 空心符号代表随后的升温, 阴影区为峰位突变温度区间

Vycor 介孔内不同含水量下受限水的拉曼谱的测量结果表明: 随孔内水含量的降低, 特别是当 $\phi < 35\%$ 时, 四配位结构水含量降低而低配位结构水含量明显增加 [8]. 这表明越接近界面, 界面水的结构越偏离体相水. 同时, DSC 测量结果发现, 随介孔内含水量的降低, 受限水的凝固焓变越来越小 [7]. 这说明越接近界面, 降温过程中受限水液固转变前后的结构变化越小. 界面水拉曼谱和 DSC

测试结果两者结合起来表明: 偏离四配位状态界面水的结构在降温过程中易得到保留, 该推论与本文所得低于两个水分子层厚度的界面水降温过程不晶化结论一致.

4 结论

通过对比研究体相水和 Vycor 7930 玻璃介孔

内不同含水量受限水低温相的振动性质, 发现: (1) 体相冰相的拉曼谱主峰位在 100 K—303K 温区内与温度满足二次多项式关系而不是传统认为的线性关系; (2) 当介孔内界面水膜厚度低于两个水分子层厚度时, 降温过程中界面水不发生晶化行为; 其低温相和体相非晶冰相拉曼谱主峰位随温度的变化相似、连续.

-
- [1] Moilanen D E, Fenn E E., Wong D, Fayer M D 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 014704
- [2] Soprunyuk V, Wallacher D, Huber P, Knorr K, Kityk A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 144105
- [3] Binder K, Horbach J, Vink R, De Virgiliis A 2008 *Soft Matter* **4** 1555
- [4] Alcoutlabi M, Mckenna G B 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R461
- [5] Alba-Simionesco C, Coasne B, Dosseh G, Dudziak G, Gubbins K E, Radhakrishnan R, Sliwinska-Bartkowiak M 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** R15
- [6] Dvoyashkin M, Khokhlov A, Valiullin R, Kärger J 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 154702
- [7] Liu X X, Wang Q, Huang X F, Yang S H, Li C X, Niu X J, Shi Q F, Sun G, Lu K Q 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 4145
- [8] Huang X F, Wang Q, Liu X X, Yang S H, Li C X, Sun G, Pan L Q, Lu K Q 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 18768
- [9] Fayer M D, Levinger N E 2010 *Ann. Rev. Anal. Chem.* **3** 89
- [10] Moore E B, de la Llave E, Welke K, Scherlis D A, Molinero V 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 4124
- [11] Jähnert S, Vaca Chávez F, Schaumann G E, Schreiber A, Schönhoff M, Findenegg G H 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6039
- [12] Kittaka S, Ishimaru S, Kuranishi M, Matsuda T, Yamaguchi T 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 3223
- [13] Seyed-Yazdi J, Farman H, Dore J C, Webber J B W, Findenegg G H, Hansen T 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 205107
- [14] Tombari E, Salvetti G, Ferrari C, Johari G P 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 104712
- [15] Morishige K 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 12158
- [16] Duričković I, Claverie R, Bourson P, Marchetti M, Chassot J M, Fontana M D 2011 *J. Raman Spectrosc.* **42** 1408
- [17] Wong P T T, Whalley E 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 2418
- [18] Grunberg B, Emmmler T, Gedat E, Shenderovich I, Findenegg G H, Limbach H H, Buntkowsky G 2004 *Chem. Eur. J.* **10** 5689
- [19] Furić K, Volovšek V 2010 *J. Mol. Struct.* **976** 174
- [20] Sivakumar T C, Rice S A, Sceats M G 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 3468

Vibrational dynamics of water confined in mesoporous silica under low temperature*

Huang Xiu-Feng¹⁾²⁾ Pan Li-Qing¹⁾ Li Chen-Xi²⁾ Wang Qiang²⁾†
Sun Gang²⁾ Lu Kun-Quan²⁾

1) (*Department of Physics, College of Mathematics and Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

2) (*Laboratory of Soft Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 9 October 2011; revised manuscript received 1 November 2011)

Abstract

The Raman vibrational spectra of water inside mesoporous silicate are measured in a temperature range of $100 \leq T \leq 303$ K. It is found that the Raman spectrum of confined water becomes more different from that of bulk water with the decrease of water content in pores. For samples with high water content in pore, the main peak position of the Raman spectrum of water changes abruptly in a narrow temperature range. However, when water content decreases down to 20%, the red shift of the main peak of the Raman spectrum is continuous with temperature decreasing. At the same time, its temperature-dependence is the same as that of bulk amorphous ice.

Keywords: confined water, vibrational property, low temperature Raman spectrum, interfacial effect

PACS: 68.18.Jk, 82.30.RS, 87.64.kp

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10874208, 50971023) and by the Key Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences Natural on Water Science Research.

† E-mail: qwang@aphy.iphy.ac.cn