

Бекзод СОТИБОЛДИЕВ,

Базовый докторант Наманганского инженерно-технологического института

Райхон МУЯССАРОВА,

Базовый докторант Национального университета Узбекистана

Сарвар КОРАЕВ,

Базовый докторант Денауского института предпринимательства и педагогики

Бекзод БАБАМУРАТОВ,

Независимый соискатель Национального университета Узбекистана

Жахонгир РАХМОНОВ,

Магистрант Национального университета Узбекистана

Хамдам АКБАРОВ,

Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.

Бахтиёр САГДУЛЛАЕВ,

Доцент Национального университета Узбекистана, к.х.н.

Нуритдин КАТТАЕВ,

И.о. профессора Национального университета Узбекистана, д.х.н.

E-mail: kattaev@gmail.com

Тел: (94) 600 87 56

Статья представлена профессором ИОИХ АН РУз, д.х.н. И. Эшметовым

LOW TEMPERATURE ADSORPTION OF NITROGEN ON AMPHIPHILIC SILICA

Annotation

In this article, the sorption of nitrogen on amphiphilic silica was studied at low temperatures. The adsorption isotherm was considered within the framework of the BET model and, on its basis, the parameters of the capillary-porous structure of amphiphilic silica were calculated.

Key words: amphiphilic silica, adsorption isotherm, porous structure parameters, specific surface area, average pore size

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ АЗОТА НА АМФИФИЛЬНОМ КРЕМНЕЗЕМЕ

Аннотация

В данной статье изучена сорбция азота на амфифильном кремнеземе при низкой температуре. Изотерма адсорбции рассмотрена в рамках модели БЭТ и на её основании рассчитаны параметры капиллярно-пористой структуры амфифильного кремнезема.

Ключевые слова: амфифильный кремнезем, изотерма адсорбции, параметры пористой структуры, удельная поверхность, средний размер пор

AMFIFIL KREMNEZEMDA QUYI TEMPERATURALI AZOT ADSORBSIYASI

Annotasiya

Mazkur maqolada amfifil kremnezemda quyi temperaturali azot adsorbsiyasi o'rganilgan. Adsorbsiya izotermasi BET modeli doirasida ko'rib chiqilgan va u asosida amfifil kremnezemning kapillyar-g'ovaklik ko'rsatkichlari hisoblangan.

Kalit so'zlari: amfifil kremnezem, adsorbsiya izotermasi, g'ovaksimon struktura ko'rsatkichlari, solishtirma sirt yuzasi, g'ovaklarning o'rtacha o'lchami

Введение. Материалы с высокой пористостью широко применяются в различных областях, таких как электроника, медицина, катализ, водородная энергетика и др. Управление пористой структурой таких материалов является необходимым условием их практического применения. Изучение пористости важно в адсорбционных и каталитических процессах для оценки влияния внутренней диффузии на их скорость, а также для синтеза структур в производстве разнообразных приборов, теплоизолирующих материалов, наполнителей, адсорбентов и др.

Среди пористых материалов производные и композиты диоксида кремния привлекают особое внимание благодаря их уникальной структуре. Изменяя их структурные характеристики (размер пор, распределение пор по размерам, удельная поверхность, объем пор) можно расширить области применения. При этом особенное место занимает амфифильный кремнезем, обладающий как гидрофильными, так и гидрофобными функциональными группами. На основании вышеизложенного целью данного исследования является исследование пористости амфифильного кремнезема низкотемпературной адсорбцией азота.

Обзор литературы. Путем регулирования гидрофильно-гидрофобности, т.е. полярности функциональных групп материалов на основе кремнезема получены аэрогели, обладающие уникальными механическими свойствами, большой площадью поверхности ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), очень низкой плотностью ($0,03\text{--}0,20 \text{ г}/\text{см}^3$), отличающие такими уникальными свойствами, как эффективная теплоизоляция, высокая термостойкость, негорючесть, хорошая прозрачность, низкий показатель преломления и низкая электропроводность, звукопоглощение [1-2].

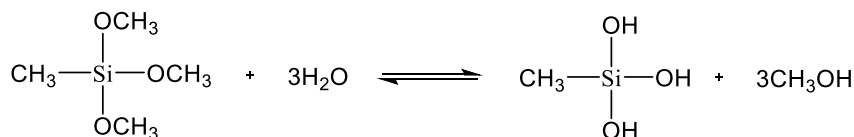
Замена одной органокиргруппы в тетраорганоксисилоксане, имеющем сильную гидрофильную природу, на углеводородный радикал приводит к значительному увеличению гидрофобности кремнезема. Чем больше количество функциональных групп Si-O-Si, Si-C и CH в кремнеземе, тем выше его гидрофобность. Поэтому для получения гидрофобных материалов используются альтернативные прекурсоры с высоким процентом гидрофобных групп [3-4].

Методология исследования. Для исследований использовали адсорбционный метод. Адсорбционные методы являются одними из традиционных и информативных при изучении пористых материалов и для их характеристики [5]. Адсорбционные методы, связанные с явлениями адсорбции газов, относятся к проникающим методам анализа. Их можно назвать самым распространенным способом анализа пористой структуры материалов. Прямые адсорбционные измерения могут осуществляться в статических условиях, когда перенос адсорбтива на поверхность твердого тела обусловлен преимущественно диффузией.

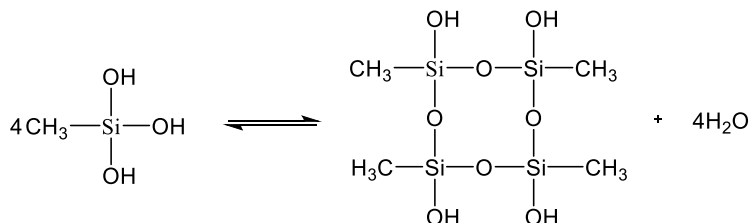
Низкотемпературная адсорбция азота кремнеземом изучена на порозиметре Quantachrome ASiQwin 5.21 при температуре 77,15 К (-196°C) и остаточном давлении $6.58 \cdot 10^{-5}$ Торр ($8,77 \cdot 10^{-3}$ Па).

Объектом исследования служил амфифильный кремнезем, полученный на основе метилтриметоксисилана (МТМС) золь-гель методом. Процесс получения гидрофобного кремнезема можно представить следующей схемой [6]:

гидролиз:



конденсация



Анализ и результаты. Результаты низкотемпературной адсорбции паров жидкого азота на амфифильном кремнеземе в виде зависимости адсорбированного вещества от относительного давления, т. н. изотермы адсорбции, представлены на рис.1. Для сравнения и расчета параметров капиллярно-пористой структуры образца также приведена изотерма десорбции паров молекулярного азота при температуре измерения.

Из представленных на рис.1 данных следует, что амфифильный кремнезем обладает высокой сорбционной емкостью по отношению паров жидкого азота. При этом при достижении относительного давления паров жидкого азота 0,994 величина адсорбции составляет $303,03 \text{ см}^3/\text{г}$, что свидетельствует о высокой пористой структуре образца. Из рис.1 также следует, что по геометрической форме (S-образная) изотерма адсорбции относится к II классу, для которой применима модель Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). В этой модели поверхность твердого тела рассматривается как совокупность адсорбционных мест. В состоянии динамического равновесия скорость конденсирующихся на свободных местах молекул газовой фазы равна скорости испарения молекул с занятых мест. Испарение адсорбированных молекул с поверхности является активированным процессом [7-8].

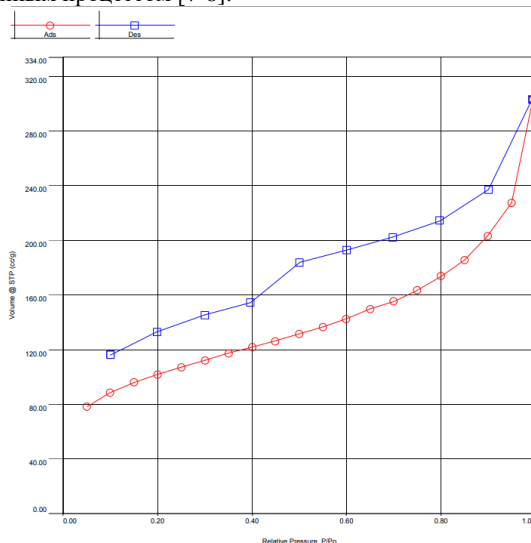


Рис.1. Кривые сорбции-десорбции паров жидкого азота на амфифильном кремнеземе при температуре 77,15 К (-196°C)

Известно, что теория БЭТ широко применяется для расчета удельной поверхности адсорбента. Уравнение БЭТ в линейном виде выглядит следующим образом:

$$\frac{p/p_0}{a[(1-p/p_0)]} = \frac{C-1}{a_m C} \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{a_m C}$$

где p/p_0 – отношение давления в системе к давлению конденсации, a – величина адсорбции, a_m – объем монослоя на поверхности адсорбента, C – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Для нахождения значения удельной поверхности адсорбента построили график зависимости $\frac{1}{a((p_0/p)-1)}$ от $\frac{p}{p_0}$, который представлен на рис.2.

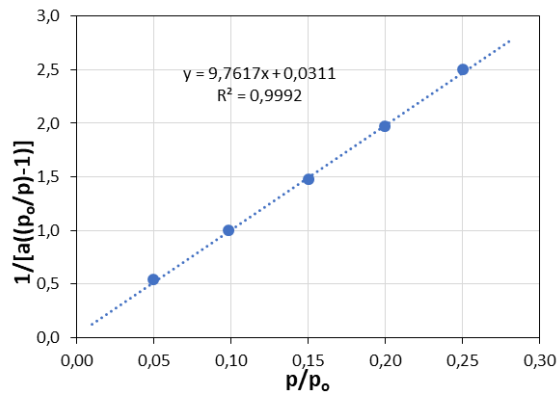


Рис.2. График зависимости $\frac{1}{a((p_0/p)-1)}$ от $\frac{p}{p_0}$ при низкотемпературной адсорбции паров азота на амфифильном кремнеземе.

Найденные константы уравнения БЭТ представлены в таблице.

Таблица

Значения константы линейного уравнения БЭТ	
Константа	Значение
$\frac{C-1}{a_m C}$	9,7617
$\frac{1}{a_m C}$	0,0311
R^2	0,9992
константа C	313,881

Константы уравнения БЭТ позволяют рассчитывать характеристики адсорбционной системы. По константе a_m , представляющий емкость мономолекулярного слоя рассчитывается удельная поверхность:

$$S_{уд} = a_m \cdot N_A \cdot S_o$$

где N_A – число Авогадро, 1/моль; S_o – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое (для азота $S_o = 0,16 \text{ нм}^2$).

Найденное значение удельной поверхности составляет $368,08 \text{ м}^2/\text{г}$, которое подтверждает, что изученный адсорбент обладает развитой пористой структурой.

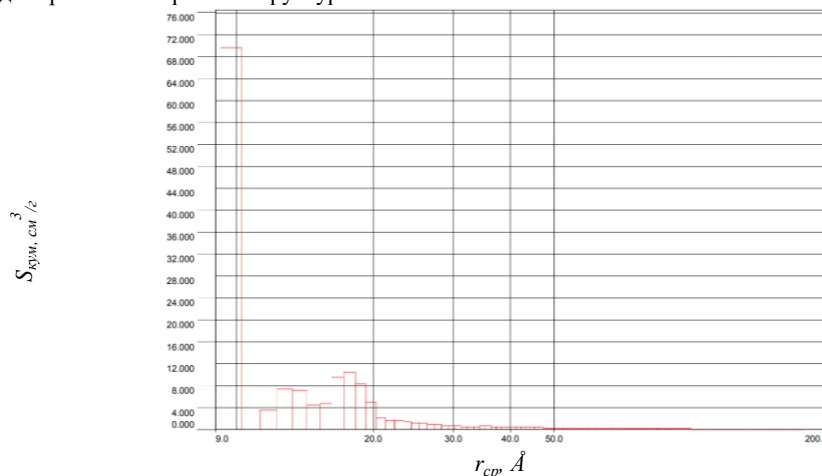


Рис.3. Зависимость кумулятивной удельной поверхности ($S_{кум}$) от среднего размера пор адсорбента

Общий объем пор находится по следующей формуле на основании предположения, что при $p/p_0 \approx 1$ поры полностью заполняются жидким азотом:

$$V_{жид} = \frac{p_0 V_{адс} V_m}{RT}$$

где p_0 – давление насыщенного пара, T – температура, V_m – молярный объем жидкого адсорбата, для жидкого азота равен $34,7 \text{ см}^3/\text{моль}$, R – универсальная газовая постоянная.

Найденное по выведенному уравнению значение общего объема пор или объем адсорбированного жидкого азота ($V_{жид}$) составляет $0,469 \text{ см}^3$. Средний размер пор ($r_{ср}$) адсорбента рассчитывается по уравнению:

$$r_{ср} = \frac{2V_{жид}}{S_{уд}}$$

Найденное значение $r_{ср}$ составляет $25,5 \text{ Å}$ или $2,55 \text{ нм}$. На основании значения $r_{ср}$ по классификации ИЮПАК исследуемый адсорбент можно отнести к микро- и мезопористым материалам, что подтверждается S-образной формой изотермы и зависимостью кумулятивной удельной поверхности ($S_{кум}$) от среднего размера пор адсорбента (рис. 3). Из данных, представленных на рис.3 следует, что основной вклад в формировании удельной поверхности вносят микропоры с размером 9-20 Å, а также мезопоры, находящиеся по размеру в интервале 20-30 Å.

Заключение и рекомендации. Таким образом, методом изотермической адсорбции азота при температуре 77,15 К исследована пористость амфифильного кремнезема. Показана применимость теории БЭТ для описания процесса адсорбции. На основании уравнения БЭТ рассчитаны параметры пористости адсорбента. Высокое значение S_{y_0} (368,08 м²/г) свидетельствует от высокопористой пористой структуре кремнезема. По значению r_{cp} (25.5 Å) адсорбент можно отнести к микро- и макропористым материалам, что подтверждается характером распределения кумулятивной удельной поверхности по среднему размеру пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Benjamin J. Privett, Jonghae Youn, Sung A. Hong, Jiyeon Lee, Junhee Han, Jae Ho Shin, Mark H. Schoenfish. Antibacterial Fluorinated Silica Colloid Superhydrophobic Surfaces // *Langmuir*, 2011, 27, 9597–9601.
2. В.В. Семенов. Гибридные органо-неорганические соединения, получаемые методом золь-гель химии из органоалкоксисиланов и металлокомплексов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия»*, 2021. – Т. 13, №4. – С. 19-54.
3. Yi-Feng Lin, Chia-Chieh Ko, Chien-Hua Chen, Kuo-Lun Tung, Kai-Shiun Chang. Reusable methyltrimethoxysilane-based mesoporous water-repellent silica aerogel membranes for CO₂ capture // *RSC. Adv.*, 2014, 4, 1456-1459.
4. Shan Yun, Tan Guo, Jiadong Zhang, Lei He, Yanxing Li, Huaju Li. Facile synthesis of large-sized monolithic methyltrimethoxysilane-based silica aerogel via ambient pressure drying // *J Sol-Gel Sci. Technol.*, 2017, 83, 53-63.
5. А.А.Фомкин, Г.А.Петухов. Особенности адсорбции газов, паров и жидкостей микропористыми адсорбентами // *Журнал физической химии*, 2020. – Т. 94, № 3. – С. 393–403.
6. Сотиболдиев Б.С., Гулямов Б.Б., Рахмонов Ж.А., Каттаев Н.Т., Боймирзаев А.С., Акбаров Х.И. Синтез и характеристика гидрофобного кремнезема // *Universum: химия и биология*, 2023, 10(112). DOI - 10.32743/UniChem.2023.112.10.16060.
7. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск, 1999. – 470 с.
8. Ж.К. Мамагов, О.Н. Рузимурадов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Изучение капиллярно-пористой структуры гибридных ПАН-кремнеземных композиций // *Узб. хим. журн.*, 2020. – № 3. – С. 16-22.