SUV BUG‘INING UGLEROD NANONAYIDA ADSORBSIYASI

Y.Y.Yakubov
O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo institute, 100170, Mirzo Ulug‘bek ko‘chasi, 77 A – uy, Toshkent, O‘zbekiston
X.G‘. Muxammadaliyev
O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo institute, 100170, Mirzo Ulug‘bek ko‘chasi, 77 A – uy, Toshkent, O‘zbekiston
G.X. Ro‘zimova
O‘zbekiston Milliy Universiteti Fizika fakulteti, 100174 Olmazor tumani, Universitet ko‘chasi, 4-uy, Toshkent sh. O‘zbekiston
G. G. Omurzakova
O‘sh davlat universiteti tibbiyot fakulteti.O‘sh, Qirg‘iziston

Annotatsiya. So‘nggi yillarda uglerod nanomateriallari, xususan uglerod nanonaylari (UNN) o‘zining noyob strukturaviy, mexanik, elektr va adsorbsion xossalari tufayli materialshunoslik, kimyo, fizika hamda energetika sohalarida keng tadqiq etilmoqda. Uglerod nanonaylarining yuqori solishtirma sirt maydoni, kimyoviy barqarorligi va nanoo‘lchamli g‘ovak tuzilishga egaligi ularni gazlar va bug‘larni adsorbsiyalash uchun istiqbolli material sifatida namoyon etadi.

Kalit so‘zlar: Uglerod nanonay, gaz fazali kimyoviy cho‘ktirish usuli, differentsial issiqlik adsorbsiyasi, izoterma, entropiya, termokinetika, suv, adsorbsion kalorimetriya.

Abstract. In recent years, carbon nanomaterials, in particular carbon nanotubes (CNTs), have been widely studied in the fields of materials science, chemistry, physics, and energy due to their unique structural, mechanical, electrical, and adsorption properties. The high specific surface area, chemical stability, and nanoscale porous structure of carbon nanotubes make them promising materials for the adsorption of gases and vapors.

Keywords: Carbon nanotube, gas phase chemical deposition method, differential thermal adsorption, isotherm, entropy, thermokinetics, water, adsorption calorimetry.

Аннотация. В последние годы углеродные наноматериалы, в частности углеродные нанотрубки (УНТ), широко изучаются в областях материаловедения, химии, физики и энергетики благодаря их уникальным структурным, механическим, электрическим и адсорбционным свойствам. Высокая удельная площадь поверхности, химическая стабильность и наноразмерная пористая структура углеродных нанотрубок делают их перспективными материалами для адсорбции газов и паров.

ISSN 3030-3907

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, метод газофазного химического осаждения, дифференциальная термическая адсорбция, изотерма, энтропия, термокинетика, вода, адсорбционная калориметрия.

Kirish.

Atmosfera namligi, suv bug‘ining kondensatsiyasi va adsorbsiyasi ko‘plab texnologik jarayonlarda muhim rol o‘ynaydi [1-3]. Jumladan, gazlarni tozalash, sensorlar yaratish, energiya saqlash qurilmalari, kataliz, shuningdek, namlikni boshqarish tizimlarida suv bug‘ining qattiq sirtlar bilan o‘zaro ta’siri muhim ahamiyat kasb etadi. Shu nuqtayi nazardan, suv bug‘ining uglerod nanonaylarida adsorbsiyalanish mexanizmini o‘rganish nafaqat fundamental, balki amaliy jihatdan ham dolzarb hisoblanadi [4,5,6]. Uglerod nanonaylarining sirt xossalari (gidrofob yoki gidrofil xususiyatlari), diametri, devorlar soni (bir devorli va ko‘p devorli UNN), shuningdek, sirt funksional guruhlarining mavjudligi suv molekulalarining adsorbsiyasiga sezilarli ta’sir ko‘rsatadi [7,8]. Suv bug‘ining adsorbsiyasi jarayoni fizika-kimyoviy tabiatga ega bo‘lib, u Van-der-Vaals kuchlari, vodorod bog‘lari va kapillyar kondensatsiya hodisalari bilan izohlanadi [9]. Ushbu jarayonlarning chuqur tahlili uglerod nanonaylarining namlikka sezgirligini baholash va ularni muayyan sharoitlarga moslashtirish imkonini beradi. Mazkur ishda suv bug‘ining uglerod nanonaylarida adsorbsiyalanish jarayoni**,** adsorbsion izotermalar, sirt tuzilishining ta’siri hamda jarayonning asosiy qonuniyatlari o‘rganiladi [10]. Olingan natijalar uglerod nanonaylari asosida yaratiladigan funksional materiallar va qurilmalarni loyihalashda muhim ilmiy-amaliy ahamiyatga ega bo‘lishi kutiladi.

Uglerod nanomateriallar, xususan uglerod nanonaylari, o‘ziga xos tuzilishi, yuqori maxsus yuzasi va kimyoviy barqarorligi tufayli eng istiqbolli va keng o‘rganiladigan nanomateriallardan biridir. Ularning kichik diametr va uzunligi mikrongacha o‘zgaruvchi o‘lchamdagi sirt yuzasiga ega bo‘lgan bir devorli yoki ko‘p devorli silindrik tuzilmalardan iborat. UNN yuzasi adsorbsion xususiyatlarni o‘zgartirish uchun turli guruhlar bilan funksionalizatsiya qilinishi mumkin, bu ularni sorbtsiya jarayonlarini o‘rganish uchun selektiv va moslashuvchan ob'ektga aylantiradi.

Tadqiqot ob'yektlari va usullari. Uglerod nanonaylari bilan adsorbsion tizimlarning fizik-kimyoviy xususiyatlarini o‘lchash uchun universal yuqori vakuumli adsorbsion-mikrokalorimetrik qurilma [11] ishlatilgan. Qurilma kapillyar mikrobyuretka va simobli o‘tkazgich bilan vakuumli shisha asbob-uskunalardan iborat bo‘lib, adsorbentli ampulani, o‘lchash qismini, gaz va suyuqliklarni saqlash va tayyorlash tizimini, shuningdek nasoslash tizimini o‘z ichiga oladi.

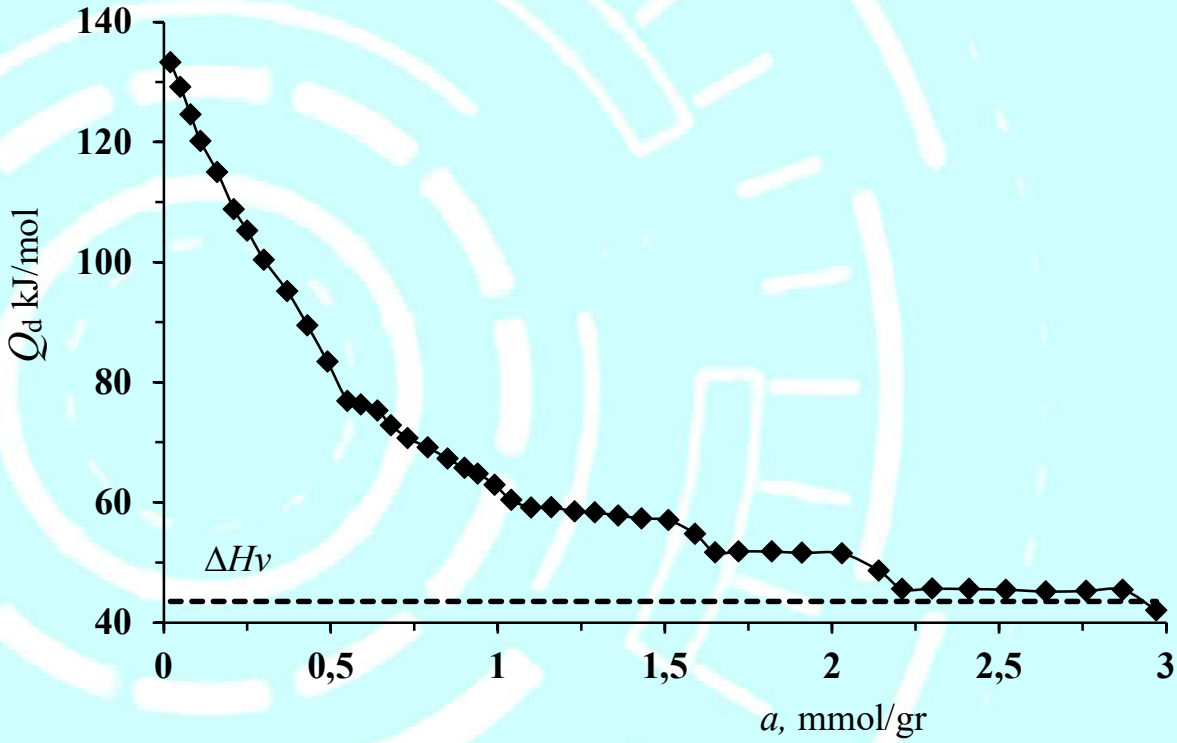
ISSN 3030-3907

Tadqiqotlarni boshlashdan oldin UNN namunalarini oldindan tozalash va faollashtirish amalga oshirildi. Namuna bilan ampula vakuum liniyasi bilan ulandi, pechga joylashtirildi va adsorbtsiyalangan aralashmalarni olib tashlash uchun 673 K da 10 soat davomida 10^{-3} Pa vakuumgacha vakum nasos bilan desorbsiyalandi. Adsorbentning vakuumdagi og‘irligi aniqlangandan so‘ng, ampula erkin kalorimetrik yacheykaga tushishi uchun o‘rnatishga lehimlandi. Har bir tajribadan oldin namuna 673 K da 8 soat davomida qayta degazatsiya qilindi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Ushbu ish yuqori aniqlikdagi adsorbsion-kalorimetrik qurilmasi [12] yordamida uglerod nanonaylarida suv bug‘larining adsorbsiyasi jarayonini o‘rganishga bag‘ishlangan. O‘rganilgan UNN namunasi gaz fazali kimyoviy cho‘ktirish usuli bilan sintez qilingan va kam miqdordagi nuqsonlar bilan yuqori darajadagi tozalikka ega.

O‘lchangan differentsial adsorbsiya issiqliklari (Q_d) taxminan 44 eksperimental nuqtani o‘z ichiga oladi (1-rasm), ularning har biri ma'lum bosim va adsorbat to‘ldirilganda izotermik (30°C) muvozanatga to‘g‘ri keladi. Adsorbat/adsorbent adsorbsion tizimlarini difraksiya kabi boshqa tuzilishga sezgir usullar bilan o‘rganishda odatda bunday ko‘p muvozanat nuqtalari ko‘rib chiqilmaydi. Q_d egri chizig‘idagi qadamlarga ko‘ra, uni kondensatsiya issiqlik chizig‘igacha ya’ni 43,54 kJ/mol gacha o‘zgaruvchi issiqlik bilan 5 sohaga bo‘lish mumkin. Har bir qadam molekulalararo vodorod bog‘larini o‘z ichiga olgan ko‘p o‘lchovli $(H_2O)_n$ klasterlarining ketma-ket shakllanish jarayonini aks ettiradi. Namunada strukturaviy nuqsonlar ta'siri kuzatiladi, odatda funksional guruhlar boshlang‘ich issiqliklarni 85 kJ/mol dan yuqori darajaga oshiradi. Bu albatta UNN sintez jarayonida katalizator oksidi ta’sirida funksional guruhlarni hosil bo‘lishi bilan izohlanadi. Birinchi bo‘limdagi (0 - 0,55 mmol/g) suv adsorbsiyasi issiqlikning keskin pasayishi (133 - 77 kJ/mol) bilan birga keladi, bu uglerod yuzasidagi faol markazlar bilan suv molekulalari o‘rtasidagi o‘zaro ta'sir tufayli yuzaga keladi. Ikkinchi bo‘limda (0,55 - 1 mmol/g) issiqlik 77 dan 60 kJ/mol gacha o‘zgaradi, bu yerda $(H_2O)_2$ klasterlari shakllanadi. Uchinchi (1 - 1,65 mmol/g) va to‘rtinchi bo‘limlarda (1,65 - 2,21 mmol/g) issiqlik 60 dan 51,67 kJ/mol gacha va 51,67 dan 45,61 kJ/mol gacha o‘zgaradi, bu nanonay ichidagi ko‘proq molekulalar bilan tri- va tetrakomplekslarni shakllantiradi. Yana oxirgi sohaning paydo bo‘lishi ehtimol ikkinchi koordinatsiya sferasida pastroq issiqliklar bilan tetrakomplekslarga yana ikkita suv molekulasining qo‘shilishi bilan bog‘liq bo‘ladi.

ISSN 3030-3907



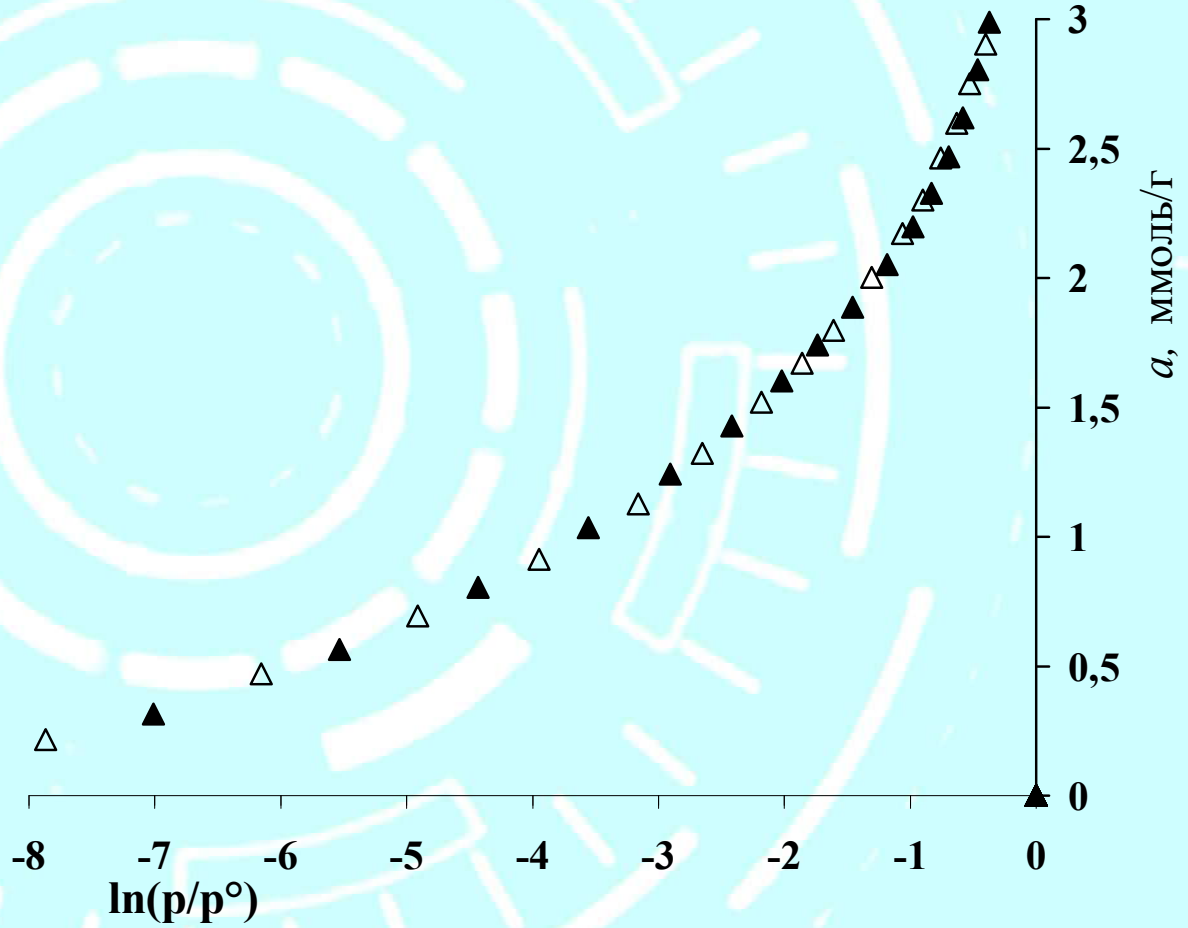
1-rasm - 303 K haroratda suvning UNNda differensial adsorbsiya issiqligi. Gorizantal uzik chiziq - 303 K haroratda kondensatsiya issiqligi

Adsorbsiya izotermasi nisbiy bosim ~ 0,8 da a = 3 mmol/g gacha yetkazilgan. Tajriba haroratida 3 mmol/g suv ~ 0,055 sm³ ni egallaydi, bu UNN ning adsorbsion hajmining ~25% ni tashkil qiladi. Uglerod nanonaylarida suvning adsorbsiya izotermasini yarim logarifmik koordinatalarda taqdim etilgan (2-rasm), u adsorbentni boshlang‘ich to‘yinishidan to oxirgi nisbiy to‘yinish bug‘ bosimigacha uch hadli mikrog‘ovaklarning hajmiy to‘yinish nazariyasi (MHTN) tenglamasi bilan tavsiflanadi [13]:

$$a = 1{,}48 \cdot e^{-\left(\frac{A}{14{,}18}\right)^2} + 0{,}74 \cdot e^{-\left(\frac{A}{5{,}26}\right)^2} + 0{,}78 \cdot e^{-\left(\frac{A}{0{,}99}\right)^1}$$

Bu yerda a - mmol/g dagi adsorbsiya, A = RTln(Ps/P) - 1 mol gazni yuzadan (Ps bosimi) muvozanatli gaz fazasiga (P bosimi) o‘tkazish ishi. 2-rasmda hisoblangan ma'lumotlarning eksperimental ma'lumotlar bilan yaxshi mos kelishini kuzatamiz.

ISSN 3030-3907



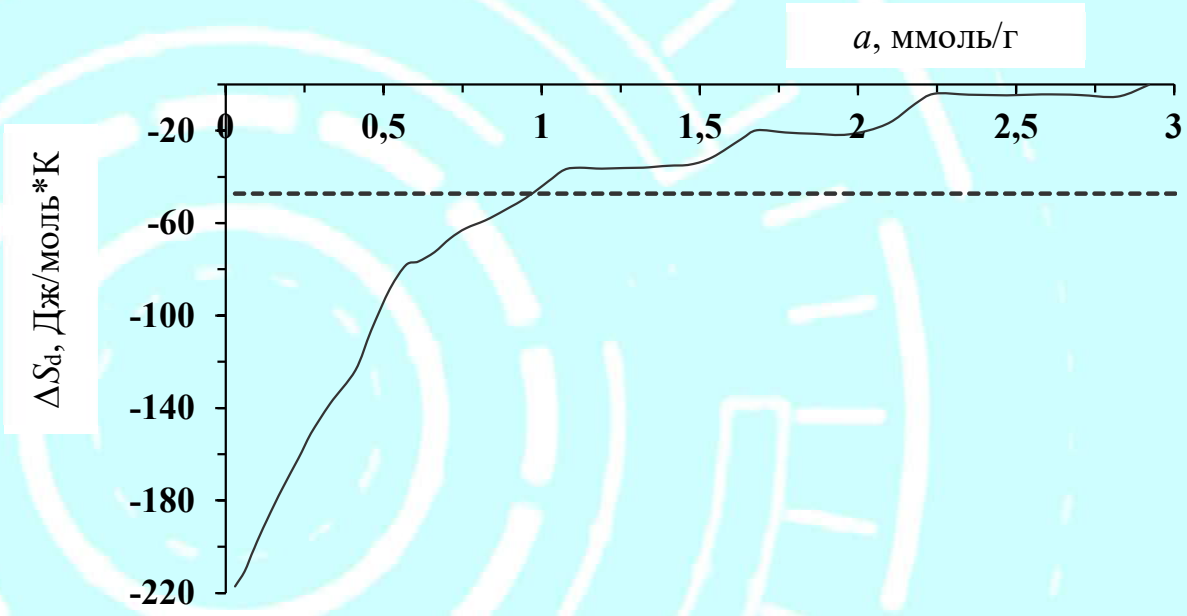
2-rasm - 303 K da uglerod nanonayida suvning adsorbsiya izotermasi.

◊ -- *Eksperimental ma'lumotlar.*

♦ -- *MHTN tenglamalari yordamida hisoblangan nuqtalar.*

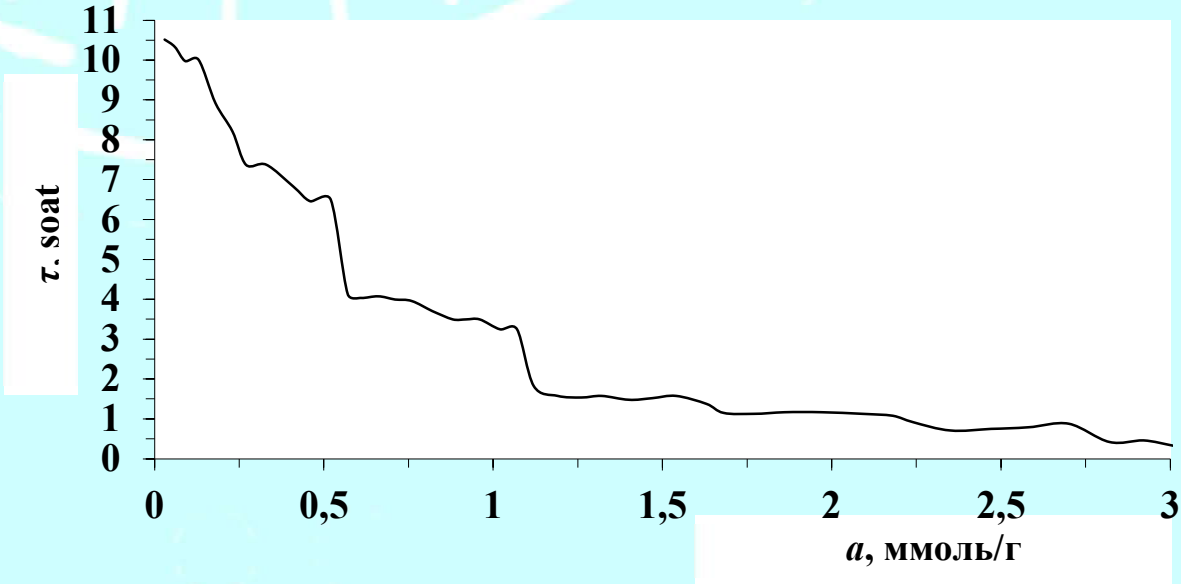
Uglerod nanonayida suvning differentsial molar entropiyasining o‘zaro bog‘liqligi 3-rasmda keltirilgan (nol sifatida suyuq suvning entropiyasi qabul qilingan). Suvning adsorbsiya entropiyasi (ΔS_a) Gibbs-Gelmgols tenglamasiga muvofiq izotermalardan va differentsial adsorbsiya issiqliklaridan hisoblab chiqilgan. Umuman olganda, entropiya qiymatlari suyuq suvning entropiyasidan kichikroq bo‘lib, grafikda ham ko‘rinib turbdiki pastroq joylashgan. Uglerod nanonayida suvning adsorbsiya entropiyasi dastlabki sohada -180 dan 0 J/mol•K gacha ko‘tariladi, 1,4 mmol/g adsorbsiyada entropiya maksimal qiymatga etadi, so‘ngra 1,7 mmol/g da -18 J/mol•K gacha tushadi. Keyin entropiya to‘lqinsimon ko‘tariladi, a = 2,4 da suyuq suv entropiyasini kesib o‘tadi va to‘yinganda yana suyuq suvning entropiyasi tomon egiladi. Entropiya diagrammalarini taqqoslash suvning nuqsonli UNN da nuqsonsiz UNN ga qaraganda kamroq joylashgan holatda ekanligini ko‘rsatadi. Adsorbsiyaning o‘rtacha molar integral entropiyasi suyuq suvning entropiyasidan -47 J/mol•K ga kam. Suv molekulalarining uglerod nanonaylaridagi harakatchanligi ularning suyuq suvdagi harakatchanligiga yaqin.

ISSN 3030-3907



3-rasm - 303 K haroratda suvning UNNida differensial molyar adsorbsiya entropiyasi. Chiziq - o'rtacha molyar integral entropiya. Suyuq suvning entropiyasi nolga teng deb qabul qilingan

Uglerod nanonayida suvning adsorbsiyasi miqdoriga bog‘liq holda adsorbsion muvozanatning o‘rnatilish vaqtini differentsial issiqlik grafigi kabi 5 qismga bo‘lish mumkin (4-rasm). Adsorbsion muvozanat vaqti egri chiziqlaridagi qadamlar va maksimumlar xuddi shu to‘yinishlarda differentsial issiqliklar egri chiziqlaridagi qadamlar bilan bog‘liq.



4-rasm - Suvning 303 K haroratda UNNida adsorbsiya miqdoriga qarab adsorbsiya muvozanati o'rnatilish vaqti.

Xulosa. 303 K haroratda uglerod nanonaylarida suvning differentsial issiqliklari, izotermasi va entropiyasi o‘rganildi. Adsorbsiya issiqliklari Tian-Kalvet mikrakolorimetri yordamida o‘lchandi. Differentsial adsorbsiya issiqliklari egri chizig‘ini 115 kJ/mol dan kondensatsiya issiqligigacha o‘zgaruvchan 5

ISSN 3030-3907

bo‘limga bo‘lish mumkin. Har bir bo‘lim ko‘p o‘lchovli $(H_2O)_n/UNN^+$ komplekslarining ketma-ket shakllanish jarayonini aks ettiradi. Adsorbsiya izotermasi boshlang‘ich to‘yinishdan nisbiy bosim to‘yinishigacha uch hadli MHTN tenglamasi bilan tavsiflanadi.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Iijima S. *Helical microtubules of graphitic carbon.* Nature, 1991, 354, 56–58.
2. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications.* Springer, Berlin, 2001.
3. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution.* Pure and Applied Chemistry, 2015, 87, 1051–1069.
4. Zhao Y., Jiang L., Liu L. *Water adsorption and capillary condensation in carbon nanotubes.* Physical Review Letters, 2004, 93, 145501.
5. Gordillo M.C., Martí J. *Water adsorption on carbon nanotubes: A molecular dynamics study.* Chemical Physics Letters, 2002, 329**,** 341–345.
6. Ohba T., Kaneko K. *Adsorption of water vapor on carbon nanostructures.* Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106, 7171–7176.
7. Striolo A. *The mechanism of water adsorption in carbon nanotubes.* Nano Letters, 2006, **6**, 633–639.
8. Byl O., Liu J.C., Wang Y. Et al. *Unusual hydrogen bonding in water-filled carbon nanotubes.* Journal of the American Chemical Society, 2006, 128, 12090–12097.
9. Dubinin M.M. *Adsorption properties of active carbons.* Carbon, 1989, 27, 457–467.
10. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* Academic Press, London, 1982
11. Ахмедов К.С., Рахматкариев Г.У., Дубинин М.М., Исирикян А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1717.
12. Жалалов Х.Р., Теплоты адсорбции полярных и неполярных веществ на углеродных наноматериалах., //дисс...кан.хим.наук.
13. Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Полное описание изотермы адсорбции уравнениями теории объемного заполнения микропор. //Изв.АН СССР, Сер.хим. – 1988.- №11. –с.2644-2645.

ISSN 3030-3907