



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ


Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/11321

### **Влияние поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на структурно-поверхностные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья**

**Дмитрий Владимирович Майоров** 

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия, d.maigorov@ksc.ru 

**Аннотация.** В настоящее время диоксид кремния (силикагель, аморфный кремнезем,  $\text{SiO}_2$ ), обладающий развитой удельной поверхностью, широко используется в различных отраслях промышленности – при производстве бумаги, эластомеров и пр. в качестве наполнителя, как активный компонент в производстве стройматериалов, в оптико-волоконной технике, при производстве катализаторов в качестве их носителя, сорбентов и осушителей, в качестве компонента теплоизоляционных материалов и т.д. Также на его основе создаются специальные хроматографические колонки, позволяющие проводить анализ ранее недоступных для исследований объектов.

В сорбционных и каталитических процессах существенную роль играют структурно-поверхностные свойства используемых материалов – удельная поверхность ( $S_{\text{уд.}}$ ), объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) и др., которые, в свою очередь, зависят от способа получения этих материалов.

Традиционным способом получения таких материалов является золь-гель процесс, который заключается в смешении водных растворов исходных реагентов с образованием каркасообразующих веществ (частиц) в коллоидном состоянии с последующим образованием из них геля по реакции поликонденсации, который затем подвергается сушке. При этом существенное влияние на структурно-поверхностные свойства получаемых ксерогелей оказывает поверхностное натяжение находящейся внутри пор жидкости, которое вызывает деформацию и разрушение структуры (каркаса) ксерогеля, что, в свою очередь, приводит к снижению значений как  $S_{\text{уд.}}$ , так и  $V_{\text{пор}}$ .

Одним из методов предотвращения этого явления и получения материалов с развитыми структурно-поверхностными свойствами является сушка получаемых гелей при температуре равной или более критической, при которой поверхностное натяжение внутрипоровой жидкости отсутствует. Это позволяет исключить деформацию первоначальной структуры каркаса геля, образованной в процессе поликонденсации коллоидных частиц геля, в процессе сушки. Однако этот метод требует повышенных энергетических и материальных затрат, связанных с применением высоких температур и специального оборудования при его реализации, что обуславливает высокую стоимость получаемых материалов. В работе приведены результаты исследований влияния поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на структурно-поверхностные свойства оксидов кремния ( $\text{SiO}_2$ ), синтезированных с использованием метода кислотного разложения минерального сырья (нефелина). Полученные образцы исследованы методами химического анализа, РФА, БЭТ и ВЛН. Показано, что замещение водной среды в поровом пространстве на органическую перед сушкой синтезированного  $\text{SiO}_2$  позволяет не только существенно (в  $\sim 2$  раза) увеличить емкость адсорбционного монослоя продуктов, но и оказывает влияние на распределение объема пор по их диаметру. На основании полученных значений удельной емкости поверхности образцов  $\text{SiO}_2$  и изменения энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) в процессе сорбции сделан вывод о том, что способ их получения не оказывает существенного влияния на физико-химические свойства их поверхностей (тип и количество сорбционных центров на единицу поверхности) и механизм сорбции азота.

**Ключевые слова:** нефелин, аморфный кремнезем, структурно-поверхностные свойства, удельная поверхность, удельный объем пор, сорбция.



Для цитирования: Майоров Д.В. Влияние поверхностного натяжения внутрисорбционной жидкости на структурно-поверхностные свойства диоксида кремния, получаемого из нефелинсодержащего сырья // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 3. С. 413-425. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11321>

Original article

## The influence of surface tension of interstitial fluid on the structural and surface properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials

Dmitriy V. Maiorov<sup>✉</sup>

Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russian Federation, [d.maiorov@ksc.ru](mailto:d.maiorov@ksc.ru) <sup>✉</sup>

**Abstract.** Silicon dioxide (silica gel, amorphous silica, SiO<sub>2</sub>), which has a developed specific surface, is widely used in various industries - in the production of paper, elastomers, as a filler, as an active component in the production of building materials, in fibre optic technology, in the production of catalysts as their carrier, sorbents and desiccants, as a component of thermal insulation materials, etc. Also, it is used as a basis for special chromatographic columns, which make it possible to analyse objects that were previously inaccessible for research.

In sorption and catalytic processes, an important role belongs to the structural and surface properties of the materials used – the specific surface area ( $S_{sp}$ ), pore volume ( $V_{pore}$ ), etc., which, in turn, depend on the method of obtaining these materials.

The traditional method for obtaining such materials is the sol-gel process, which consists in mixing aqueous solutions of the initial reagents with the formation of framework-forming substances (particles) in a colloidal state, followed by the formation of a gel from them by the polycondensation reaction, which is then subjected to drying. At the same time, the surface tension of the liquid inside the pores possess a significant effect on the structural and surface properties of the resulting xerogels, which causes deformation and destruction of the structure (framework) of the xerogel, which, in turn, leads to a decrease in the values of both  $S_{sp}$  and  $V_{pore}$ .

One of the methods for preventing this phenomenon and obtaining materials with developed structural and surface properties is drying the obtained gels at a temperature equal to or higher than the critical one, at which there is no surface tension of the interstitial fluid. This allows eliminating the deformation of the initial structure of the gel framework, formed during the polycondensation of colloidal gel particles, during the drying process. However, this method requires increased energy and material costs associated with the use of high temperatures and special equipment for its implementation, which leads to a high cost of the obtained materials. The study presents the results of investigation of the effect of interstitial fluid surface tension on the structural and surface properties of silicon oxides (SiO<sub>2</sub>) synthesized using the method of acid decomposition of mineral raw materials (nepheline). The obtained samples were studied by chemical analysis, X-ray diffraction, BET and BJH. It was shown that the replacement of the aqueous medium in the pore space with an organic one before drying the synthesized SiO<sub>2</sub> allows not only significantly (by ~2 times) to increase the capacity of the adsorption monolayer of products, but also affects the distribution of pore volume over their diameter. Based on the obtained values of the specific capacitance of the surface of SiO<sub>2</sub> samples and changes in the Gibbs energy ( $\Delta G^\circ$ ) in the sorption process, it was concluded that the method of obtaining samples did not provide significant effect on the physicochemical properties of their surfaces (type and number of sorption centres per unit surface) and mechanism of nitrogen sorption.

**Keywords:** nepheline, amorphous silica, structural-surface properties, specific surface area, specific pore volume, sorption.

**For citation:** Maiorov D.V. The influence of surface tension of interstitial fluid on the structural and surface properties of silicon dioxide obtained from nepheline-containing raw materials. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(3): 413-425. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11321>

### Введение

В настоящее время диоксид кремния (силикагель, аморфный кремнезем, SiO<sub>2</sub>),

обладающий развитой удельной поверхностью, широко используется в различных отраслях промышленности – при производстве бумаги, эластомеров и пр. в



качестве наполнителя, как активный компонент в производстве стройматериалов, в оптоволоконной технике, при производстве катализаторов в качестве их носителя, сорбентов и осушителей, в качестве компонента теплоизоляционных материалов и т.д. [1-10]. Также на его основе создаются специальные хроматографические колонки, позволяющие проводить анализ ранее недоступных для исследований объектов [11].

В сорбционных и каталитических процессах существенную роль играют структурно-поверхностные свойства используемых материалов – удельная поверхность ( $S_{уд.}$ ), объем пор ( $V_{пор}$ ) и др. [12, 13], которые, в свою очередь, зависят от способа получения этих материалов.

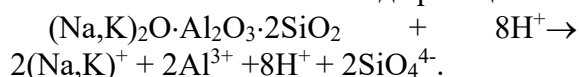
Традиционным способом получения таких материалов является золь-гель процесс, который заключается в смешении водных растворов исходных реагентов с образованием каркасообразующих веществ (частиц) в коллоидном состоянии с последующим образованием из них геля по реакции поликонденсации, который затем подвергается сушке. При этом существенное влияние на структурно-поверхностные свойства получаемых ксерогелей оказывает поверхностное натяжение находящейся внутри пор жидкости [13], которое вызывает деформацию и разрушение структуры (каркаса) ксерогеля, что, в свою очередь, приводит к снижению значений как  $S_{уд.}$ , так и  $V_{пор}$  [14].

Одним из методов предотвращения этого явления и получения материалов с развитыми структурно-поверхностными свойствами является сушка получаемых гелей при температуре равной или более критической, при которой поверхностное натяжение внутрипоровой жидкости отсутствует [15-19]. Это позволяет исключить деформацию первоначальной структуры каркаса геля, образованной в процессе поликонденсации коллоидных частиц геля, в процессе сушки. Однако этот метод требует повышенных энергетических и материальных затрат, связанных с

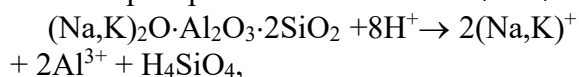
применением высоких температур и специального оборудования при его реализации, что обуславливает высокую стоимость получаемых материалов.

В качестве традиционного сырья для получения гелиевой матрицы на основе диоксида кремния, формирование которой является промежуточной стадией процесса получения как аэрогелей, так и ксерогелей, используется, в основном, или силикат натрия – жидкое стекло, которое получают сплавлением кварцевого песка с карбонатом или сульфатом натрия с образованием силикат-глыбы и последующим её растворением в воде в автоклавных условиях, или кремнийсодержащее сырьё органического происхождения [20-22]. Все эти реагенты являются весьма дорогостоящими, что дополнительно удорожает продукт.

Вместе с тем получение диоксида кремния возможно на основе кислотной обработки целого ряда природных силикатных минералов, например – нефелина  $((Na,K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2)$  [23, 24], запасы которого на Кольском полуострове России практически неограниченны. Нефелин является природным алюмосиликатом, кислотное разложение которого сопровождается переходом в раствор не только кислоторастворимых компонентов, но и кремнезема. Это свойство обусловлено кристаллохимическими особенностями строения этого минерала [25], согласно которому для нефелина характерно чередование кремнекислородных  $([SiO_4]^{4-})$  и алюмокислородных  $([AlO_4]^{3-})$  тетраэдров, поэтому при его кислотной обработке растворение последних приводит к полному разрушению структуры минерала и переходу в раствор не только кислоторастворимых компонентов (Al, Na, K), но и изолированных одиночных кремнекислородных комплексов  $SiO_4^{4-}$ . В ионном виде разложение нефелина кислотой можно записать в виде реакции:



Компенсация положительно заряженным ионом водорода отрицательного заряда иона  $\text{SiO}_4^{4-}$ :  $4\text{H}^+ + \text{SiO}_4^{4-} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$  приводит к тому, что конечными продуктами реакции являются соли алюминия, щелочных элементов и слабодиссоциированная ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ :



которая со временем полимеризуется по реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей по реакции:  $2(\equiv\text{Si}-\text{OH}) \rightarrow (\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv) + \text{H}_2\text{O}$ , что, в дальнейшем, приводит к образованию геля, свойства которого (удельные поверхность и пористость и др.) зависят от условий и методов его получения [26].

Целью данной работы являлось изучение влияния поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости в процессе сушки на структурно-поверхностные свойства (удельные поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) и объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) и др.) диоксида кремния, получаемого на основе разработанного в ИХТРЭМС КНЦ РАН способа переработки нефелина [27].

### Экспериментальная часть

В качестве источника получения диоксида кремния был использован нефелиновый концентрат (НК) состава, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 28.59;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14.05;  $\text{K}_2\text{O}$  – 7.25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3.82;  $\text{SiO}_2$  – 43.3; прочие – остальное. Разложение НК осуществляли 16%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 15 минут при ее расходе 100% от стехиометрии по реакции 1 на  $\Sigma([\text{Al}_2\text{O}_3], [\text{Na}_2\text{O}], [\text{K}_2\text{O}])$ , где  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ ,  $[\text{Na}_2\text{O}]$ ,  $[\text{K}_2\text{O}]$  – содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  в НК, мас.%, соответственно. По завершении процесса разложения кремнеземсодержащий раствор отделяли от кислотонерастворимого минерального остатка фильтрованием на лабораторном нутч-филт্রে и, с целью снижения солевого содержания в растворе, охлаждали его до  $10^\circ\text{C}$ , в результате чего происходила кристаллизация алюмокалиевых квасцов ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ), которые также отделяли фильтрованием.

Выделение  $\text{SiO}_2$  из кремнеземсодержащего раствора осуществлялось методом постепенной равномерной дозированной его подачи в течение 4-х часов в нагретую до  $115^\circ\text{C}$  40% серную кислоту в присутствии затравки  $\text{SiO}_2$ , взятой от предыдущего опыта, после чего пульпу дополнительно выдерживали 30 минут для завершения процесса осаждения  $\text{SiO}_2$  [27]. Осадок диоксида кремния отделяли от сернокислого раствора фильтрацией, промывали до pH промывной воды  $\sim 7$  и отсутствия в ней сульфат-иона (по  $\text{Ba}^{2+}$ ), после чего делили на 4 части.

Одна часть в неизменном виде сушилась при  $105^\circ\text{C}$  до постоянной массы (образец 1). Другие части подвергались 3-кратной репульпации в муравьиной кислоте ( $\text{HCOOH}$ ), этиловом спирте ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) и гептане ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ) (образцы 2, 3 и 4 соответственно) с промежуточной фильтрацией на лабораторном нутч-филт্রে для замещения воды, находящейся в порах  $\text{SiO}_2$ , на органическую жидкость, после чего образцы сушились при  $105^\circ\text{C}$  и анализировались.

Химический состав образцов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst 400, а также масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000 в диапазоне углов  $2\Theta$  от  $6^\circ$  до  $70^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Структурно-поверхностные характеристики образцов  $\text{SiO}_2$  определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и VJH (выполнено ведущим инженером ИХТРЭМС КНЦ РАН Князевой А.И.).

Обработку полученных результатов проводили по линейной форме уравнения БЭТ (С. Брунауэр, Т. Эммэт и Э. Тэллер), используемой для определения емкости адсорбционного монослоя сорбента и удельной поверхности мезопористых веществ:

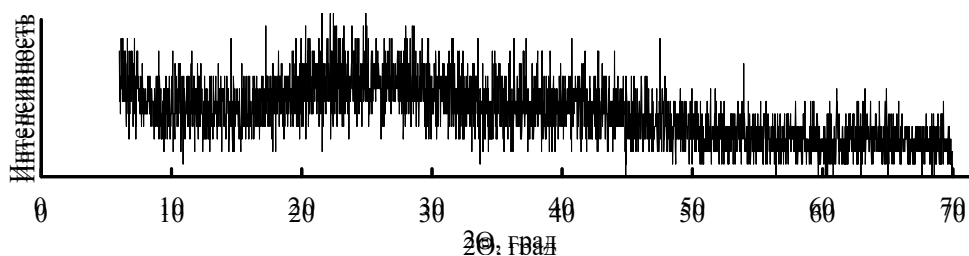


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1 (дифрактограммы образцов 2-4 аналогичны и не приводятся).

Fig. 1. Diffractogram of sample 1 (diffraction patterns of samples 2-4 are similar and are not shown).

Таблица 1. Содержание примесей в образцах SiO<sub>2</sub>  
 Table 1. Impurity content in SiO<sub>2</sub> samples

№ образца	Содержание примесей, мас.%					П.п.п. *, мас.%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	
1	0.059	0.075	0.046	0.074	н.о.	9.82
2	0.058	0.072	0.049	0.071	н.о.	10.12
3	0.056	0.069	0.048	0.076	н.о.	10.21
4	0.061	0.074	0.045	0.072	н.о.	9.88

\*1000°C; 2 часа.

$$\frac{1}{Q \left( \frac{P_S}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{Q_m C} + \frac{C-1}{Q_m C} \cdot \left( \frac{P}{P_S} \right), \quad (1)$$

где  $P$  – давление газа,  $P_S$  – давление его насыщенных паров,  $Q$  – масса (объем) газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_S$ ,  $Q_m$  – максимальная емкость адсорбционного монослоя сорбента,  $C$  – константа БЭТ, характеризующая энергию взаимодействия адсорбент-адсорбат в первом адсорбированном слое, которая связана с изменением энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) в процессе сорбции уравнением:

$$-\Delta G^0 = RT \ln C, \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8.314 \text{ Дж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ ),  $T$  – термодинамическая температура, К.

Точность аналитического определения экспериментальных данных составляла  $\pm 5\%$ . Математическая обработка полученных результатов, построение графиков осуществлялась в среде программного обеспечения Excel 2010 и Grapher 4.0.

### Обсуждение результатов

По данным РФА (рис. 1), все образцы являются рентгеноаморфными продуктами. Содержания примесей и потери при

прокаливании (п.п.п.) в синтезированных образцах SiO<sub>2</sub> приведены в таблице 1. Как видно из приведенных данных, содержание примесей во всех образцах практически идентично, что ожидаемо, так как при их обработке органическими растворителями не происходит дополнительного растворения неорганических примесей и, как следствие, дополнительной очистки от них образцов. Небольшие отличия можно объяснить ошибкой аналитического определения.

На рисунке 2 представлены изотермы сорбции-десорбции азота синтезированными образцами SiO<sub>2</sub>. По классификации, предложенной в [28], вид изотерм может быть отнесен к изотерме IV(a) типа, которая ассоциируется с капиллярной конденсацией в мезопорах, о чем свидетельствует выраженная петля гистерезиса, основной причиной которого является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах ( $2 < d_{\text{пор}} < 50 \text{ нм}$ ), и увеличенная крутизна при повышенном относительном давлении. Характерное смыкание петли гистерезиса на изотерме в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины

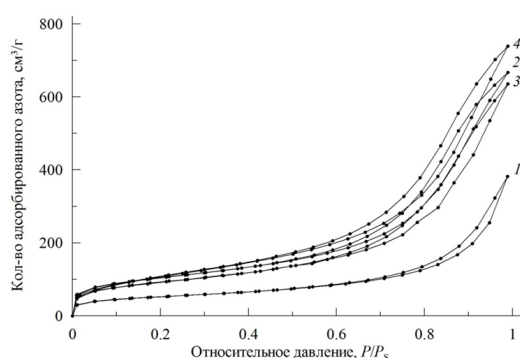


Рис. 2. Изотермы сорбции-десорбции азота образцами SiO<sub>2</sub> (зависимость количества адсорбированного N<sub>2</sub> (*Q*) от относительного давления (*P/P<sub>S</sub>*) (здесь и далее номер кривой соответствует номеру образца).

Fig. 2. Isotherms of nitrogen sorption-desorption by SiO<sub>2</sub> samples (dependence of the amount of adsorbed N<sub>2</sub> (*Q*) on relative pressure (*P/P<sub>S</sub>*) (here and below, the curve number corresponds to the sample number).

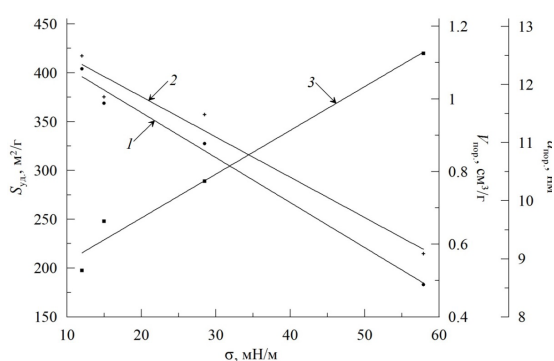


Рис. 3. Зависимости удельных поверхности (1), объема пор (2) и диаметра пор (3) от поверхностного натяжения внутрипоровой среды.

Fig. 3. Dependences of the specific surface (1), pore volume (2) and pore diameter (3) on the surface tension of the internal medium.

Таблица 2. Структурно-поверхностные свойства образцов SiO<sub>2</sub>

Table 2. Structural and surface properties of SiO<sub>2</sub> samples

Показатель	Номер образца			
	1	2	3	4
Удельная поверхность по методу БЭТ, $S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	183.04	327.54	368.97	404.00
Удельный объем пор (1.7 нм ≤ <i>d</i> ≤ 300 нм), ВЖ (десорбционная ветвь), $V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	0.574	0.957	1.006	1.119
Средний диаметр пор, $d_{пор}$ , нм	12.54	10.34	9.65	8.80
Поверхностное натяжение среды, $\sigma$ , мН/м, (105°С)* [29, 30]	57.87	28.46	14.98	12.01

\*среда: 1 – H<sub>2</sub>O; 2 – HCOOH; 3 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 4 – CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>

0.3, свидетельствует об отсутствии (или незначительном количестве) в образцах микропор ( $d_{пор} < 2$  нм). Это подтверждается и незначительным количеством адсорбированного азота в области давлений  $P/P_S < 0.1$ . Небольшая площадь петли гистерезиса на изотерме сорбции-десорбции образца 1, по сравнению с образцами 2-4, свидетельствует о меньшей доли объема мезопор этого образца в общем объеме пор.

В таблице 2 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследованных образцов SiO<sub>2</sub>. Из представленных данных видно, что как удельная внешняя поверхность  $S_{уд.}$ , так и удельный

объем пор образцов  $V_{пор}$  увеличиваются с уменьшением поверхностного натяжения внутрипоровой среды  $\sigma$ , что может быть объяснено разрушением пор относительно большого диаметра под действием сил поверхностного натяжения в процессе сушки с образованием более мелких пор, обладающих, соответственно, более развитой поверхностью. Это подтверждается и тем, что с уменьшением поверхностного натяжения средний диаметр пор ( $d_{пор}$ ) также уменьшается.

Как видно из рисунка 3, эти показатели ( $S_{уд.}$ ,  $V_{пор}$  и  $d_{пор}$ ) имеют линейную зависимость от поверхностного натяжения

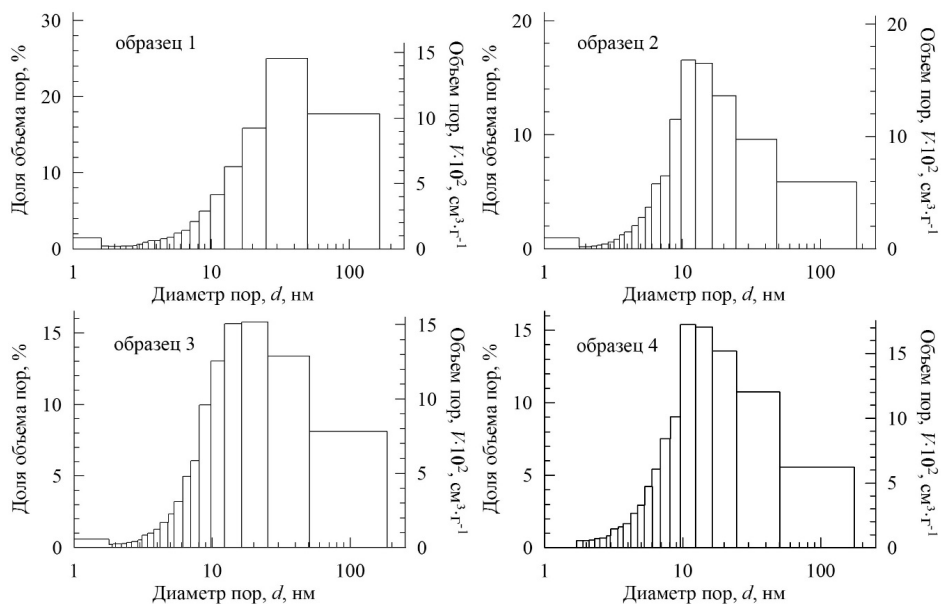


Рис. 4. Распределение объема пор по их диаметру образцов SiO<sub>2</sub> (десорбционная ветвь).

Fig. 4. Pore volume distribution over their diameter in SiO<sub>2</sub> samples (desorption branch).

среды. Математической обработкой результатов экспериментов методом наименьших квадратов были получены уравнения, связывающие эти показатели:

$$S_{уд.} = 541.4 - 4.61 \cdot \sigma; R^2 = 0.989;$$

$$V_{пор} = 1.228 - 1.109 \cdot 10^{-2} \cdot \sigma; R^2 = 0.965;$$

$$d_{пор} = 8.20 + 7.54 \cdot 10^{-2} \cdot \sigma; R^2 = 0.974,$$

величины коэффициентов детерминации которых ( $R^2$ ) свидетельствуют о том, что они адекватно описывают экспериментальные данные [31].

На рисунке 4 и в таблице 3 приведены данные по распределению объема пор синтезированных образцов SiO<sub>2</sub>. Представленные данные подтверждают сделанные на основе изотерм сорбции-десорбции (рис. 2) выводы о мезопористом характере образцов. Из гистограмм видно, что уменьшение поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости приводит к снижению доли объема макропор ( $d_{пор} > 50$  нм) и относительно крупных мезопор ( $d_{пор} = 25-50$  нм) в образцах в ~2.5 раза: с 17 и 25% до 6 и 10% соответственно. При этом происходит увеличение доли объема мезопор меньшего диаметра. Так, доля объема пор, обладающих диаметром 10-25 нм, увеличивается с 33% (образец № 1,  $\sigma = 57.87$  мН/м) до 44%

(образец № 4,  $\sigma = 12.01$  мН/м), а доля объема пор, обладающих диаметром 5-10 нм, увеличивается с 15% (образец № 1) до 29% (образец № 4). Это свидетельствует о существенном влиянии поверхностного натяжения внутрипоровой среды не только на интегральную величину удельной поверхности и объема пор образцов, но и на их распределение. При этом доля мезопор, обладающих диаметром 2-5 нм, в образцах практически неизменна (7-9%). Кроме того, в них также практически отсутствуют микропоры ( $d_{пор} < 2$  нм), доля которых не превышает нескольких процентов, что подтверждает выводы, сделанные на основе данных рисунка 2.

Уравнение БЭТ (1) может быть применено к расчету поверхности мезопористых веществ в случае, если хотя бы на небольшом участке изотермы зависимость  $(1/[Q \cdot (P_s/P - 1)]) - P/P_s$  будет линейной. Для большинства твердых мезопористых веществ присуща линейная зависимость на участке изотермы в пределах значений относительного давления от 0.05 до 0.35 [32].

Таблица 3. Распределение объема пор по их диаметру образцов SiO<sub>2</sub> (десорбционная ветвь)

Table 3. Pore volume distribution over their diameter in SiO<sub>2</sub> samples (desorption branch)

№ образца	Диаметр пор, нм/доля объема пор, %					
	< 2	2-5	5-10	10-25	25-50	> 50
1	2.2	6.6	14.7	33.8	25.0	17.7
2	1.1	7.4	29.9	45.2	10.6	5.8
3	0.8	7.8	27.9	44.4	13.2	5.9
4	0.5	9.3	29.5	44.2	10.7	5.8

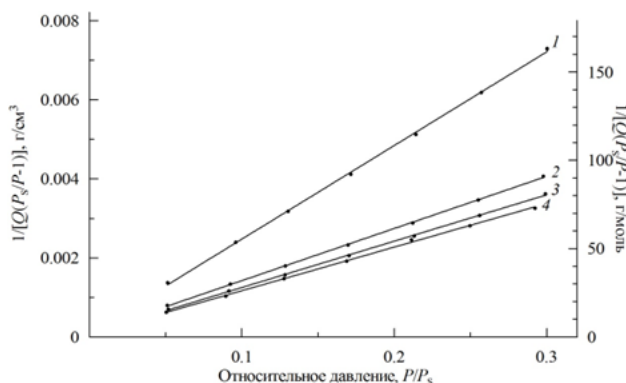


Рис. 5. Зависимость  $1/[Q(P_s/P-1)]$  от относительного давления азота  $P/P_s$  для образцов SiO<sub>2</sub> (номер линии соответствует номеру образца).

Fig. 5. Dependence  $1/[Q(P_s/P-1)]$  on the relative pressure of nitrogen  $P/P_s$  for SiO<sub>2</sub> samples (the line number corresponds to the sample number).

Таблица 4. Результаты математической обработки изотермы сорбции азота образцами SiO<sub>2</sub>

№ обр.	Уравнение прямой	$\frac{1}{Q_m C}$	$\frac{C-1}{Q_m C}$	$C$	$Q_m$ , ммоль/г	$-\Delta G^\circ$ , Дж/моль
1	$y = 530.35 \cdot x + 2.380$	2.380	530.35	223.8	0.0838	12288
2	$y = 287.24 \cdot x + 2.011$	2.011	287.24	143.8	0.1543	11284
3	$y = 272.60 \cdot x + 1.625$	1.625	272.60	168.8	0.1628	11647
4	$y = 247.09 \cdot x + 1.445$	1.445	247.09	172.0	0.1796	11690

На рисунке 5 представлены зависимости  $(1/[Q \cdot (P_s/P-1)] - P/P_s)$  для исследованных образцов в указанном интервале значений  $P/P_s$  для исследованных (синтезированных) образцов SiO<sub>2</sub>. Как видно из рисунка, для всех образцов экспериментальные данные хорошо описываются линейным уравнением вида  $y = a + b \cdot x$  (таблица 4), что говорит о возможности применения метода БЭТ для расчета удельной поверхности исследованных образцов.

При сравнении уравнения БЭТ (1) с уравнениями прямых, представленных в таблице 4, видно, что  $\text{tg} \alpha = b = (C-1)/(Q_m C)$ , а отрезок, отсекаемый на оси  $Y = a = 1/(Q_m C)$ . Таким образом, для каждого образца SiO<sub>2</sub> была составлена система уравнений

$$\begin{cases} a = 1/(Q_m C) \\ b = (C - 1)/(Q_m C) \end{cases}$$



решением которой были найдены значения  $Q_m$  и  $C$  для каждого конкретного образца. Результаты математической обработки представлены в таблице 4. Там же приведены значения изменения энергии Гиббса в процессе сорбции, рассчитанные по уравнению (2).

Анализ данных таблицы 4 показывает, что с уменьшением поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости удельная емкость образцов  $\text{SiO}_2$  ( $Q_m$ ) по азоту возрастает, что вполне объяснимо увеличением удельной поверхности образцов (табл. 2). Вместе с тем, постоянство значения приведенной удельной емкости поверхности  $Q_{m(s)} = Q_m/S_{\text{уд}}$ , где  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность (табл. 2), для всех образцов и составляющая  $\sim 0.45$  мкмоль/ $\text{м}^2$  (отклонение от среднего значения не превышает 10%) для всех образцов свидетельствует о том, что структура их поверхности (тип и количество сорбционных центров на единицу поверхности) аналогична. Это подтверждается и значениями изменений энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ$ ) в процессе сорбции, которые лежат в относительно узком диапазоне значений (11200-12300 Дж/моль соответственно; отклонение от среднего значения составляет не более 5%), что свидетельствует о неизменности механизма процесса сорбции.

### Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что замена перед сушкой водной среды в порах синтезированного оксида кремния на органическую, обладающую более низким значением поверхностного натяжения, позволяет получить продукт со значительно более развитыми удельной поверхностью и удельным объемом пор. Так, замена

### Список литературы

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. 1128 с.

воды, поверхностное натяжение которой при температуре сушки составляет 57.87 мН/м, на муравьиную кислоту, спирт или гептан (28.46, 14.98 и 12.01 мН/м соответственно) позволяет практически  $\sim 2$  раза повысить как удельную поверхность, так и удельный объем пор. Одновременно с этим происходит увеличение доли мезопор относительно меньшего диаметра ( $5 < d_{\text{пор}} < 25$  нм) при одновременном снижении доли объема мезопор с диаметром 25-50 нм и макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм).

Математической обработкой экспериментальных данных получены уравнения, связывающие удельную поверхность и объем пор, а также диаметр пор синтезированных образцов  $\text{SiO}_2$  с поверхностным натяжением внутрипоровой среды, значения коэффициентов детерминации которых свидетельствуют об их адекватности.

Показано, что замещения водной среды на органическую в порах синтезированных образцов  $\text{SiO}_2$  перед сушкой не оказывает существенного влияния на механизм процесса сорбции, тип и количество сорбционных центров на единицу поверхности, о чем свидетельствует незначительные отклонения (менее 5%) значений величин  $\Delta G^\circ$  процесса от среднего значения (11.7 кДж/моль), а так же постоянство значений приведенной удельной емкости поверхности ( $\sim 0.45$  мкмоль/ $\text{м}^2$ , отклонение от среднего значения не превышает 10%).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка. 1973. 202 с.

3. Чукин Г.Д. Новые представления о механизме каталитического расщепления



- углеводородов нефти. М.: Техника. 2008. 112 с.
4. Baetens R., Jelle B.P., Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review // *Energy and Buildings*. 2011. Vol. 43. P. 761-769.
5. Hanus M.J., Harris A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry // *Progress in Materials Science*. 2013. Vol. 58. P. 1056-1102.
6. Riffat S.B., Qiu G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings // *Int J Low-Carbon Technol*. 2013. Vol. 8, no 1. P. 1-6.
7. Timin A., Rummyantsev E., Lanin S.N., Rychkova S.A., Guseynov S.S., Solomonov A.V., Antina E.V. Preparation and surface properties of mesoporous silica particles modified with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a potential adsorbent for bilirubin removal // *Materials Chemistry and Physics*. 2014. Vol. 147. P. 673-683.
8. Fang X., Liu Z., Hsieh M.F., Chen M., Liu P., Chen C. Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore channels as catalytic nanoreactors // *ACS Nano*. 2012. no 6. P. 4434-4444.
9. Jiao Y., Wan C., Li J. Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent // *Materials and Design*. 2016. Vol. 107. P. 26-32.
10. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка. 2003. 416 с.
11. González-Gómez L., Morante-Zarzero S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I. Simultaneous determination of furanic compounds and acrylamide in insect-based foods by HPLC-QqQ-MS/MS employing a functionalized mesostructured silica as sorbent in solid-phase extraction. // *Foods*. 2021. no 10. P. 1557-1572. <https://doi.org/10.3390/foods10071557>
12. Загузин А.С., Романенко А.В., Бухтиярова М.В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, Вып. 8. С. 1079-1090.
13. Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогельного типа // *Коллоидный журнал*. 2014. Т. 76, № 3. С. 356-362.
14. Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Малкова А.Н., Лермонтов С.А., Морозова Л.В., Полякова И. Г., Шилова О.А. Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  // *Физика и химия стекла*. 2017. Т. 43, №4. С. 415-424.
15. Худеев И.И., Лебедев А.Е., Смирнов О.А., Меншутина Н.В. Интенсификация процесса сверхкритической сушки // *Успехи в химии и химической технологии*. 2018. Т. 32, № 11. С. 90-93.
16. Суслова Е.Н., Ловская Д.Д., Лебедева Н.В. Совмещение процессов замены растворителя в сверхкритической сушки в одном аппарате для получения аэрогелей // *Успехи в химии и химической технологии*. 2020. Т. 34, № 12. С. 40-42.
17. Zhao Y., Lib Y., Zhang R. Silica aerogels having high flexibility and hydrophobicity prepared by solgel method // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 21262-21268.
18. Iswar S., Snellings G.M.B.F., Zhao S. Reinforced and superinsulating silica aerogel through in situ crosslinking with silane terminated prepolymers // *Acta Materialia*. 2018. Vol. 147. P. 322-328.
19. Sarawadea P.B., Shao G.N., Quang D.V., Kim H.T. Effect of various structure directing agents on the physicochemical properties of the silica aerogels prepared at an ambient pressure // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 287. P. 84-90.
20. Maximiano P., Durães L., Simões P.N. Organically-modified silica aerogels: A density functional theory study // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019. Vol. 147. P. 138-148.
21. Torres R.B., Vareda J.P., Durães L. Effect of different silylation agents on the



properties of ambient pressure dried and supercritically dried vinyl-modified silica aerogels // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019. Vol. 147. P. 81-89.

22. Wang J., Zhang Y., Wei Y., Zhang X. Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solventexchange-free ambient pressure drying process // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 218. P. 192-198.

23. Матвеев В.А., Захаров В.И., Майоров Д.В., Кондратенко Т.В. Физико-химические свойства аморфного диоксида кремния, выделенного из нефелина // *ЖНХ*. 2011. Т. 56, № 3. С. 380-382.

24. Матвеев В.А., Майоров Д.В., Веляев Ю.О., Захаров В.И. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелиносодержащего сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 2017. 155 с.

25. Брегг У., Кларингбаум Г. Кристаллохимическая структура минералов. М.: Мир. 1967. 318 с.

26. Захаров В.И., Матвеев В.А., Майоров Д.В., Балбукова А.А., Кондратенко Т.В., Князева А.И. Исследование влияния условий кислотной переработки нефелина на структурно-поверхностные свойства образующихся кремнеземных продуктов // *ЖПХ*. 2012. Т. 85, № 11. С. 1729-1735.

27. Пат. 2179527 РФ. Способ переработки силикатного сырья / Захаров Д.В., Захаров К.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.; опубл. 20.02.2002, Бюл. № 5.

28. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87, Is. 9-10. P. 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

29. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии: Изд. 5-е, доп., перераб. Киев, Наукова думка. 1987. 612 с.

30. Бобылёв В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие. М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. 24 с.

31. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. 10-е издание, стереотипное. М.: Высшая школа. 2004. 479 с.

32. Яковлева Н. В. Исследование характеристик пористости объемно-пористых нанокатализаторов на основе оксида алюминия и интерметаллидов системы никель-алюминий // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 1(73). С. 95-101.

## References

1. Ajler R. Himija kremnezema. M. Mir, 1982, 1128 p. (In Russ.)

2. Nejmark I.E., Shejnfajn R.Ju. Silikagel', ego poluchenie, svojstva i primenienie. Kiev: Naukova dumka, 1973, 202 p.

3. Chukin G.D. Novye predstavlenija o mehanizme kataliticheskogo rasshepleniya uglevodorodov nefiti. Moskva: Tehnika, 2008, 112 p. (In Russ.)

4. Baetens R., Jelle B.P., Gustavsen A. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review. *Energy and Buildings*. 2011; 43: 761-769.

5. Hanus M.J., Harris A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*. 2013; 58: 1056-1102.

6. Riffat S.B., Qiu G. A review of state-of-the-art aerogel applications in buildings. *Int J Low-Carbon Technol*. 2013; 8(1): 1-6.

7. Timin A., Rummyantsev E., Lanin S.N., Rychkova S.A., Guseynov S.S., Solomonov A.V., Antina E.V. Preparation and surface properties of mesoporous silica particles modified with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a potential adsorbent for bilirubin removal. *Materials Chemistry and Physics*. 2014; 147: 673-683.

8. Fang X., Liu Z., Hsieh M.F., Chen M., Liu P., Chen C. Hollow mesoporous aluminosilica spheres with perpendicular pore



channels as catalytic nanoreactors. *ACS Nano*. 2012; 6: 4434-4444.

9. Jiao Y., Wan C., Li J. Synthesis of carbon fiber aerogel from natural bamboo fiber and its application as a green high-efficiency and recyclable adsorbent. *Materials and Design*. 2016; 107: 26-32.

10. Medicinskaja himija i klinicheskoe primenenie dioksida kremnija: pod red. A.A. Chujko. Kiev: Naukova dumka, 2003, 416 p.

11. González-Gómez L., Morante-Zaragoza S., Pérez-Quintanilla D., Sierra I. Simultaneous determination of furanic compounds and acrylamide in insect-based foods by HPLC-QqQ-MS/MS employing a functionalized mesostructured silica as sorbent in solid-phase extraction. *Foods*. 2021; 10: 1557-1572.

<https://doi.org/10.3390/foods10071557>

12. Zaguzin A. S., Romanenko A. V., Buhtijarova M. V. Sintez oksidov aljuminija s kontroliruemymi teksturnymi i prochnostnymi karakteristikami. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2020; 93(8): 1079-1090. (In Russ.)

13. Kuznecova T.F., Eremenko S.I. Sintez mezoporistogo kremnezema ajerogel'nogo tipa. *Kolloidnyj zhurnal*. 2014; 76(3): 356-362. (In Russ.)

14. Koval'ko N.Ju., Kalinina M.V., Malkova A.N., Lermontov S.A., Morozova L.V., Poljakova I. G., Shilova O.A. Sintez i sravnitel'noe issledovanie kserogelej, ajerogelej i poroshkov na osnove sistemy  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ . *Fizika i himija stekla*. 2017; 43(4): 415-424.

15. Hudeev I.I., Lebedev A.E., Smirnov O.A., Menshutina N.V. Intensifikacija processa svehkriticheskoj sushki. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2018; 32(11): 90-93. (In Russ.)

16. Suslova E.N., Lovskaja D.D., Lebedeva N.V. Sovmeshhenie processov zameny rastvoritelja v sverhkriticheskoj sushki v odnom apparate dlja poluchenija ajerogelej. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2020; 34(12): 40-42. (In Russ.)

17. Zhaoa Y., Lib Y., Zhang R. Silica aerogels having high flexibility and hydrophobicity prepared by solgel method. *Ceramics International*. 2018; 44: 21262-21268.

18. Iswar S., Snellings G.M.B.F., Zhao S. Reinforced and superinsulating silica aerogel through in situ crosslinking with silane terminated prepolymers. *Acta Materialia*. 2018; 147: 322-328.

19. Sarawadea P.B., Shao G.N., Quang D.V., Kim H.T. Effect of various structure directing agents on the physicochemical properties of the silica aerogels prepared at an ambient pressure. *Applied Surface Science*. 2013; 287: 84-90.

20. Maximiano P., Durães L., Simões P.N. Organically-modified silica aerogels: A density functional theory study. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019; 147: 138-148.

21. Torres R.B., Vareda J.P., Durães L. Effect of different silylation agents on the properties of ambient pressure dried and supercritically dried vinyl-modified silica aerogels. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019; 147: 81-89.

22. Wang J., Zhang Y., Wei Y., Zhang X. Fast and one-pot synthesis of silica aerogels via a quasi-solventexchange-free ambient pressure drying process. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015; 218: 192-198.

23. Matveev V.A., Zaharov V.I., Majorov D.V., Kondratenko T.V. Fiziko-himicheskie svojstva amorfnogo dioksida kremnija, vydelenogo iz nefelina. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2011; 56(3): 380-382. (In Russ.)

24. Matveev V.A., Majorov D.V., Veljaev Ju.O., Zaharov V.I. Sernokislotnye sposoby kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego syr'ja. Apatity: Izdatel'stvo KNC RAN, 2017, 155 p.

25. Bregg U., Klaringbaum G. Kristallo-himicheska struktura mineralov. M.: Mir, 1967, 318 p.

26. Zaharov V.I., Matveev V.A., Majorov D.V., Balbukova A.A., Kondratenko T.V. Knjazeva A.I. Issledovanie vlijaniya uslovij kislotnoj pererabotki nefelina na



strukturno-poverhnostnye svoystva obrazujushhihsja kremnezemnyh produktov. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2012; 85(11): 1729-1735. (In Russ.)

27. Pat. 2179527 RF. Sposob pererabotki silikatnogo syr'ja. Zaharov D.V., Zaharov K.V., Matveev V.A., Majorov D.V.; opubl. 20.02.2002, Bjul. № 5.

28. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015; 87(9-10): 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

29. Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrjach E.F. *Kratkij spravochnik po himii*:

Izd. 5-e, dop., pererab. Kiev: Naukova dumka, 1987, 612 p.

30. Bobyljov V.N. *Fizicheskie svoystva naibolee izvestnyh himicheskikh veshhestv: Spravochnoe posobie*. Moskva: RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2003, 24 p.

31. Gmurman V.E. *Teorija verojatnostej i matematicheskaja statistika: Uchebnoe posobie dlja vuzov*. 10-e izdanie, stereotipnoe. M.: Vysshaja shkola, 2004, 479 p.

32. Jakovleva N.V. *Issledovanie harakteristik poristosti ob#emno-poristyh nanokatalizatorov na osnove oksida aljuminija i intermetallidov sistemy nikel'-aljuminij. Vo-prosy materialovedenija*. 2013;1(73): 95-101. (In Russ.)

#### Информация об авторах / Information about the authors

**Д.В. Майоров** – к.т.н., ведущий научный сотрудник, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

**D.V. Mayorov** – PhD in Technology, leading researcher, Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russian Federation, E-mail: d.maiorov@ksc.ru

*Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 10.05.2023; принята к публикации 17.05.2023.*

*The article was submitted 10.04.2023; approved after reviewing 10.05.2023; accepted for publication 17.05.2023.*