

ISSN 1561-8331(print.)

УДК 541.183

Поступила в редакцию 20.09.2016

Received 20.09.2016

В. С. Комаров, С. В. Бесараб*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь***СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРОПОРЫ**

Аннотация. Разработаны методы определения структурных параметров адсорбентов, содержащих большой объем микропор. Показано, что удельная поверхность таких пористых материалов, определенная по сорбции азота, не соответствует действительности, так как ее определение сопровождается использованием части объема микропор образца, равного объему микропоры. Показано также, что с ростом объема микропор образца увеличивается и его удельная поверхность.

Ключевые слова: удельная поверхность, БЭТ, адсорбция

Для цитирования. Комаров, В. С. Структурные характеристики твердых тел, содержащих микропоры / В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 45–47.

V. S. Komarov, S. V. Besarab*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SOLIDS CONTAINING MICROPORES**

Abstract. The method of determining the properties of adsorbents with a large amount of micropores has been developed. It is shown that the specific area values determined with the use of nitrogen adsorption are erroneous, since the micropore volume is only partly factored into the determination. It is shown that specific area values exhibit an increase with the increase of pore volume.

Keywords: specific surface area, BET, adsorption

For citation. Komarov V. S., Besarab S. V. Structural characteristics of solids containing micropores. *Vestsi Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2017, no. 4, pp. 45–45 (In Russian).

Введение. В работе [1] был предложен метод определения поверхности микропор и продемонстрирована неприменимость метода БЭТ для определения поверхности пористых тел, содержащих микропоры. Рассмотрены причины и возможности этого метода, пределы его применимости для определения удельной поверхности пористого материала. В частности, было показано, что при определении удельной поверхности образцов, содержащих микропоры, величина $S_{уд}$, определенная по методу БЭТ, как правило, существенно завышена. При этом остался открытым вопрос, какая доля молекул адсорбата из объема микропор исследуемого образца задействована при определении удельной поверхности. Решение этой задачи, несмотря на ее очевидную трудность, можно найти используя результаты работ [1, 2], позволяющие определить долю объема микропор исследуемого образца, использованного при определении удельной поверхности.

Результаты и их обсуждение. Зная удельную поверхность, определенную по методу БЭТ, исследуемого микропористого образца, легко определить число молекул, обеспечивающих ее величину:

$$N = \frac{S_{уд}}{16,2\text{\AA}^2}, \quad (1)$$

где N – количество молекул адсорбата, которое, с одной стороны, определяется поверхностью его мезопор, а с другой – часть молекул адсорбата принадлежит объему микропор исследуемого образца. Вопрос заключается в определении количества молекул, которые задействованы как при определении удельной поверхности мезопор исследуемого образца, так и числу молекул объема его микропор, использованного для этой цели.

Данный вопрос может быть решен двумя различными путями. Один из них рассмотрен в работе [2] и основан на определении объема адсорбата заключенного между проекцией точки B на ось ординат и точкой начала изотермы сорбции, отвечающей относительному давлению пара,

равному 0,05. Учитывая, что определение точки B на изотерме сорбции всегда связано с некоторыми трудностями и, как правило, сопровождается ошибками, которые сказываются на величине удельной поверхности, нами предложен новый метод, лишенный указанных недостатков при определении удельной поверхности мезопор образцов, содержащих микропоры.

С учетом (1) объем микропоры, соизмеримой с размером молекул адсорбата, равен

$$N \cdot 2\pi r^3 = V, \quad (2)$$

где $2\pi r^3$ равен адсорбционной площади молекул азота (πr^2), умноженной на ее диаметр ($2r$). Разность между объемом микропор (V), определенным по величине удельной поверхности, и объемом микропор исследуемого образца W

$$V - W = v, \quad (3)$$

где v – объем молекул адсорбата, адсорбированных на поверхности мезопор исследуемого микро-мезопористого образца. Удельная поверхность мезопор в данном случае равна

$$S_M = \frac{v}{49 \text{ \AA}^3} \cdot 16,2 \text{ \AA}^2, \quad (4)$$

где 49 \AA^3 – объем молекулы азота, а $16,2 \text{ \AA}^2$ – площадь, занимаемая одной молекулой азота, адсорбированной на поверхности.

Данный метод определения мезопор в бипористом адсорбенте является наиболее точным, так как исключены возможные ошибки, допускаемые при определении точки B на изотерме сорбции. Удельные поверхности мезопор, определенные указанным методом, практически совпадают. Это говорит о том, что второй метод определения величины удельной поверхности мезопор исследуемого образца позволяет достаточно точно определить объем молекул адсорбата, адсорбированных их поверхностью.

Теперь задача состоит в определении объема микропор, задействованного при нахождении удельной поверхности исследуемого образца. Величина его легко определяется и равна разности объема микропоры, определенной по уравнению (2), и объема адсорбата, определенного по уравнению (3), т.е.

$$V - v = W, \quad (5)$$

где W – объем микропор исследуемого образца, использованный при определении удельной поверхности.

Отсюда следует, что при определении удельной поверхности макромезопористых образцов с большим объемом микропор молекулярных размеров степень использования молекул соответствующего объема при определении удельной поверхности по методу БЭТ будет больше, чем в случае образцов с меньшим объемом микропор. И, наконец, при отсутствии микропор, т.е. в случае мезопористого материала, их поверхности, определенные предлагаемым методом и методом БЭТ, совпадают друг с другом. Возникает вопрос, какая доля объема микропор исследуемого образца участвует в образовании его удельной поверхности и как эта доля изменяется с ростом объема микропор в составе исследуемого образца. Для определения данной закономерности достаточно сопоставить объем микропор, определенный по величине удельной поверхности образца за вычетом объема мезопор, с аналогичным объемом макропор исследуемого образца.

Для этого $\frac{W}{49 \text{ \AA}^3} \cdot 2\pi r^3 = v_0$ – объем микропор исследуемого образца соизмерим с размером молекул адсорбата. Разделив данный объем на объем W (5), можно определить во сколько раз объем микропор исследуемого образца больше объема, задействованного методом БЭТ для определения удельной поверхности. Отсюда очевидно, что с уменьшением объема v_0 исследуемого образца различие между v_0 и W будет уменьшаться, приближаясь к нулю, а объем v , определяющий удельную поверхность мезопор, будет стремиться к максимуму.

С учетом вышесказанного можно заключить, что удельная поверхность микропористых и макромезопористых образцов, определенная по методу БЭТ, не соответствует действительности, а сделанные многими авторами предложения по практическому использованию таких пористых материалов как в качестве адсорбентов, так и в качестве носителей катализаторов ошибочны

и нуждаются в существенных уточнениях. Метод БЭТ, как уже неоднократно отмечали [1, 2], хорошо реализуется в случае адсорбентов лишенных микропор, где точность определения удельной поверхности, как показано в работе [3], зависит от упаковки молекул адсорбата в адсорбционном слое.

Очевидно, что использованная часть объема микропор образца равна объему W , который задействован при определении удельной поверхности по методу БЭТ в случае микромезопористых образцов. Наряду с этим следует отметить, что величина W с ростом объема микропор исследуемого образца будет увеличиваться и, наоборот, с уменьшением его объема будет уменьшаться, а при полном отсутствии микропор удельные поверхности, определенные по методу БЭТ и предложенному методу, практически равны друг другу.

Итак, результаты проведенного анализа и сопоставления результатов с экспериментальными данными ряда опубликованных работ показывают, что объем адсорбата, используемый при определении удельной поверхности пористых тел, содержащих микропоры, равен объему W , определенному по уравнению (5). Иначе говоря, изучение структурных параметров микропористых и микромезопористых образцов, содержащих большой объем микропор, с применением метода БЭТ требует тщательной корректировки полученных результатов, необходимой для получения реальной структурной характеристики пористых материалов и достоверности рекомендаций для их практического использования.

К сожалению, в настоящее время имеется большое количество публикаций, в которых содержатся указанные недостатки, особенно следует упомянуть работы по темплатному синтезу силикагелей, которые по своим структурным параметрам и сделанным рекомендациям по их практическому использованию не укладываются в рамки их действительных структурных характеристик.

Хотелось бы отметить, что разработанный метод открывает большую возможность для определения не только структурных параметров микропористых и микромезопористых образцов, которые преобладают в повседневной практике, но, главное, позволяет дать объективную оценку о целесообразности и результативности их использования в адсорбционных или каталитических процессах.

Список использованных источников

1. Комаров, В. С. Метод определения поверхности микропор/ В. С. Комаров// Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 18–22.
2. Комаров, В. С. Определение удельной поверхности по адсорбции азота и сопоставление ее с геометрической поверхностью твердого тела/ В. С. Комаров, С. В. Бесараб // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 1. – С. 23–26.
3. Комаров, В. С. Метод определения удельной поверхности микропористых и микромезопористых адсорбентов/ В. С. Комаров, В. В. Вашук// Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4. – С. 24–29.

References

1. Komarov V. S., “Method for determining the surface of micropore”, *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2016, no. 1, pp. 18–22.
2. Komarov V. S., Besarab S. V., “Determination of the specific surface by adsorption of nitrogen and its comparison with the geometric surface of a solid”, *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2016, no. 1, pp. 23–26.
3. Komarov V. S., Vashuk V. V., “The method for calculating the specific surface area of microporous and micromesoporous adsorbents”, *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series], 2016, no. 4, pp. 24–29.

Информация об авторах

Комаров Владимир Семенович – академик, д-р хим. наук, профессор, глав. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Бесараб Сергей Васильевич – магистр хим. наук, науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларусі (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусі). E-mail: s.v.besarab@gmail.com.

Information about the authors

Vladimir S. Komarov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarov.vladimir.s@gmail.com.

Siarhei V. Besarab – M. Sc. (Chemistry), Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.v.besarab@gmail.com.