

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**INORGANIC CHEMISTRY**

УДК 661.183,661.097.3,546

Поступила в редакцию 13.11.2017  
Received 13.11.2017

**Т. Ф. Кузнецова, Ю. Д. Савка, А. И. Иванец**

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*

**СИНТЕЗ ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ АДсорбЕНТОВ ТИПА MCM-41  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕМПЛАТА**

**Аннотация.** Измерены изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота титаносиликатными адсорбентами, осажденными на супрамолекулярном темплате с использованием сульфата титанила и силикатов натрия с модулем 1 и 3. Полученные изотермы относятся к типу IV(a) и IV(b) изотерм сорбции, по классификации IUPAC. Изотермические кривые такого рода присущи мезопористым системам с типом MCM-41 упорядочения составляющих элементов, что свойственно адсорбентам с гексагональной упаковкой однородных цилиндрических капилляров. Характеристика титаносиликатных образцов путем анализа капиллярно-конденсационных свойств позволяет идентифицировать в них вторичные и третичные мезопоры шелевидной формы.

**Ключевые слова:** супрамолекулярный темплат, MCM-41, мезопористые адсорбенты, капиллярно-конденсационный гистерезис

**Для цитирования.** Кузнецова, Т. Ф. Синтез титаносиликатных адсорбентов типа MCM-41 с использованием супрамолекулярного темплата / Т. Ф. Кузнецова, Ю. Д. Савка, А. И. Иванец // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 16–23.

**T. F. Kouznetsova, J. D. Sauka, A. I. Ivanets**

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**SYNTHESIS OF TITANOSILICATE ADSORBENTS OF MCM-41 TYPE  
USING SUPRAMOLECULAR TEMPLATE**

**Abstract.** Low-temperature isotherms of nitrogen adsorption-desorption of titanosilicate adsorbents deposited on supramolecular template using titanium sulphate and sodium silicate with module equal to 1 or 3 were measured. The isotherms measured belong to Types IV (a) and IV (b) adsorption isotherms by IUPAC classification. Titanosilicate materials with isothermal curves of such type can be offered as homogeneous adsorbents with mesoporous MCM-41 type of constituent element ordering, which is characteristic of mesoporous adsorbents with hexagonal packing of homogeneous cylindrical capillary. The characterization of titanosilicate samples by the analysis of capillary and condensation properties allows us to identify secondary and tertiary slit mesopores in them.

**Keywords:** supramolecular template, MCM-41, mesoporous adsorbents, capillary and condensation hysteresis

**For citation.** Kouznetsova T. F., Sauka J. D., Ivanets A. I. Synthesis of titanosilicate adsorbents of MCM-41 type using supramolecular template. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 16–23 (In Russian).

**Введение.** Интерес исследователей к титаносиликату обязан его особым функциональным свойствам в качестве адсорбента для селективного поглощения ионов тяжелых металлов и эффективного гетерогенного катализатора. В частности, титаносиликатные микропористые молекулярные сита TS-1 и TS-2, открытые в процессе синтеза цеолитов с заданным структурным типом упорядочения, с успехом используют как катализаторы селективного окисления органических соединений [1]. Однако сорбционная и каталитическая активность таких материалов ограничена ассортиментом молекул, способных диффундировать в поры или каналы размером менее  $\approx 0,55$  нм. Так, активность катализатора резко снижается при переходе от *n*-алканов к циклоалканам или разветвленным алканам. Цель настоящей работы – синтез однородно мезопористых

титаносиликатов с упорядоченной структурой типа *MCM-41*. Указанная структура предполагает наличие гексагональной упаковки открытых цилиндрических капилляров одного и того же «мезомасштабного» размера ( $2 \leq D \leq 50$  нм [2, 3]) в отличие от типичных микропористых молекулярных сит с порами диаметром менее 2 нм.

Начиная с первых систематических измерений физической адсорбции азота [4, 5] и вплоть до недавнего времени, считалось, что причиной капиллярно-конденсационного гистерезиса на адсорбционных изотермах типа IV, характерных для мезопористых адсорбентов, является заполнение и опорожнение мезопор, обусловленное капиллярной конденсацией и капиллярным испарением соответственно [2–6]. Было предпринято немало попыток объяснить различную форму гистерезисной петли, которая, кроме прочего, зависит от формы и связности пор, гетерогенности поверхности и геометрической разупорядоченности пористого тела [2, 6]. На примере модельного мезопористого кремнеземного адсорбента *MCM-41*, произведенного темплатным синтезом, была подтверждена возможность получения хорошо определяемых изотерм типа IV с гистерезисом новой формы *H5* [3, 7]. Изучить влияние титана(IV) на изменение характерного для *MCM-41* сочетания адсорбционных и капиллярно-конденсационных свойств являлось основной задачей настоящей работы. Иные взаимосвязанные задачи, помимо темплатного синтеза титаносиликатов, включали в себя: 1) измерение изотерм статической низкотемпературной адсорбции–десорбции азота; 2) их анализ, охватывающий, согласно *IUPAC* [2, 3], тип изотермы и тип гистерезиса, данные БЭТ – значения константы *C* и удельной поверхности, оценку мезо- и микропор, объема пор и распределения пор по размерам; 3) выявление закономерностей изменения названных величин в зависимости от наличия темплата и значения модуля  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ .

**Экспериментальная часть.** Жидкофазный синтез титаносиликатных образцов проводили, используя в качестве исходных веществ химически чистые дигидрат сульфата титанила и силикат натрия в виде метасиликата натрия или жидкого стекла с различным модулем  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ , равным 1 или 3 соответственно. Титаносиликатный ксерогель с молярным соотношением  $\text{Ti}/\text{Si} = 25/75$  получали в периодическом режиме методом осаждения на супрамолекулярном темплате, взяв за основу синтез мезопористых металлосиликатов нейтрализацией смешанных растворов соли металла и силиката натрия [8]. В качестве темплата использовали хлорид цетилпиридиния в мицеллярной форме в виде 5,0 мас.-%-ного раствора [8]. Для нейтрализации щелочи применяли 35 %-ную серную кислоту. Добавленный к реакционной смеси дигидрат сульфата титанила гидролизovali, доводя раствором  $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  значение pH до 6,0 единиц. Осадок отделяли и высушивали на воздухе, затем суспендировали в растворе сульфата аммония и далее при значении pH 9,0 – дважды в растворе  $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ , после чего двукратно промывали дистиллированной водой. Наконец, отделенный ксерогель вновь высушивали, после чего термически обрабатывали на воздухе сначала в сушильном шкафу при 396 К и затем в муфельной печи при 923 К, оба раза в течение 2 ч. Для сравнения получали «бестемплатные» образцы в отсутствие темплата по общей схеме: смешение растворов → осаждение → старение → промывка → сушка → термообработка.

Оценку пористой структуры и поверхности образцов производили из данных статической низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рассчитывая распределение объема пор и удельные характеристики объема пор и площади поверхности [9]. Методом одной точки по Гурвичу оценивали адсорбционный и десорбционный объемы пор ( $V_{sp\ ads}$  и  $V_{sp\ des}$ ) [6]. Адсорбционный и десорбционный кумулятивные объемы ( $V_{BJH\ ads}$  и  $V_{BJH\ des}$ ) группы пор диаметром от 1,7 до 300 нм определяли методом *BJH* (Барретта–Джойнер–Халенды) [9]. Для описания реальной пористой структуры образцов, имеющих поры в широком диапазоне значений, использовали модель нелокальной версии теории функционала плотности *NLDFT* для случая адсорбции азота при 77 К [10].

Площадь поверхности в расчете на единицу массы находили методами БЭТ ( $A_{BET}$ ) и Ленгмюра ( $A_L$ ), площадь внешней поверхности ( $A_{ext}$ ) – сравнительным методом *t*-графика [6, 9]. По линейной форме уравнения БЭТ (1) из графика зависимости  $p/n(p_0-p)$  от  $p/p_0$  (рис. 1) рассчитывали две константы,  $n_m$  и *C*:

$$p/n(p_0-p) = 1/(n_m C) + [(C-1)/n_m C](p/p_0), \quad (1)$$

где  $n$  – адсорбированное в равновесных условиях количество азота;  $n_m$  – емкость монослоя;  $p/p_0$  – относительное давление; *C* – энергетическая константа уравнения БЭТ, равная:

$$C \approx e^{\Delta S/R} e^{(Q-L)/RT}, \quad (2)$$

где первая экспонента связана с изменением энтропии при адсорбции, а вторая – с «чистой тепловой адсорбции», равной разности изостерической теплоты адсорбции  $Q$  и теплоты конденсации  $L$  чистого адсорбтива в жидкость [6].

Среднюю статистическую толщину адсорбционной пленки ( $t$ ) вычисляли по уравнению Гаркинса–Юры [6, 9]:

$$t = (n/n_m) \times \sigma, \quad (3)$$

где  $n/n_m$  – число статистических монослоев в пленке;  $\sigma$  – толщина одного слоя в предположении плотнейшей гексагональной упаковки молекул азота в адсорбционной пленке при 77 К.

Анализируемую изотерму перестраивали в  $t$ -график в виде функции  $n = f(t)$ :

$$n = b_t t + b, \quad (4)$$

где  $b_t$  – тангенс угла наклона  $t$ -графика, равный  $n_m/\sigma$ ;  $b$  – отрезок, отсекаемый  $t$ -графиком на оси ординат при экстраполяции в случаях, когда изотерма не тождественна стандартной изотерме.

Площадь внешней поверхности, определенная  $t$ -методом, составляет [9]:

$$A_{ext} = b_t V_L, \quad (5)$$

где  $V_L$  – молярный объем азота при 77 К.

Прокаленные образцы перед анализом вакуумировали в течение 2 ч при температуре 523 К. Относительная ошибка определения объема пор составляла  $\pm 1$  %, площади поверхности и размера пор  $\pm 15$  %.

**Результаты и их обсуждение.** Экспериментальные результаты и расчетные данные представлены на рис. 1–3 и в табл. 1–3. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что удельные характеристики площади поверхности титаносиликатов, синтезированных при использовании силикатов с различным модулем, с ростом последнего от 1 до 3 уменьшаются примерно в полтора раза.

Таблица 1. Удельные характеристики площади поверхности титаносиликатных образцов

Table 1. Specific characteristics of the surface area of titanosilicate samples

Номер образца	Силикатный модуль	Наличие темплата	Константа, $C$	$A_{sp}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$A_L$ , м <sup>2</sup> /г	$A_{ext}$ , м <sup>2</sup> /г
1	3	Да	47	561	605	862	746
2	3	Нет	65	170	180	254	194
3	1	Да	72	709	748	1045	789
4	1	Нет	62	248	264	372	284

Значения удельных объемов пор снижаются в 1,6 и 3,7 раза при темплатном и бестемплатном получении образцов соответственно (табл. 2), а средние или гидравлические диаметры пор – примерно в 2,5–1,3 раза (табл. 3).

Таблица 2. Удельные характеристики объема пор титаносиликатных образцов

Table 2. Specific characteristics of the pore volume of titanosilicate samples

Номер образца	Силикатный модуль	Наличие темплата	$V_{sp ads}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{sp des}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{BJH ads}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{BJH des}$ , см <sup>3</sup> /г
1	3	Да	0,462	0,472	0,341	0,361
2	3	Нет	0,133	0,133	0,104	0,116
3	1	Да	0,723	0,736	0,872	0,862
4	1	Нет	0,489	0,479	0,504	0,499

Данные распределения пор по размерам на рис. 2 доказывают, что объем пор диаметром  $< 1,6$  нм, соответствующим примерно четырем молекулярным диаметрам азота при 77 К, не зависит от силикатного модуля и составляет 0,021–0,024 см<sup>3</sup>/г для нетемплатированных образцов. С ростом силикатного модуля и при наличии темплата значения названной величины повышаются до 0,076–0,066 см<sup>3</sup>/г. В обоих случаях инкремент объема в указанном зазоре размеров пор невелик.

Таблица 3. Гидравлические диаметры пор титаносиликатных образцов

Table 3. Hydraulic diameters of pores of titanosilicate samples

Номер образца	Силикатный модуль	Темплат	$D_{ads}, \text{нм}$	$D_{des}, \text{нм}$	$D_{BJH ads}, \text{нм}$	$D_{BJH des}, \text{нм}$
1	3	Да	3,1	3,1	4,6	4,2
2	3	Нет	3,0	2,9	3,7	3,4
3	1	Да	3,9	3,9	4,1	3,9
4	1	Нет	7,4	7,3	7,2	5,8

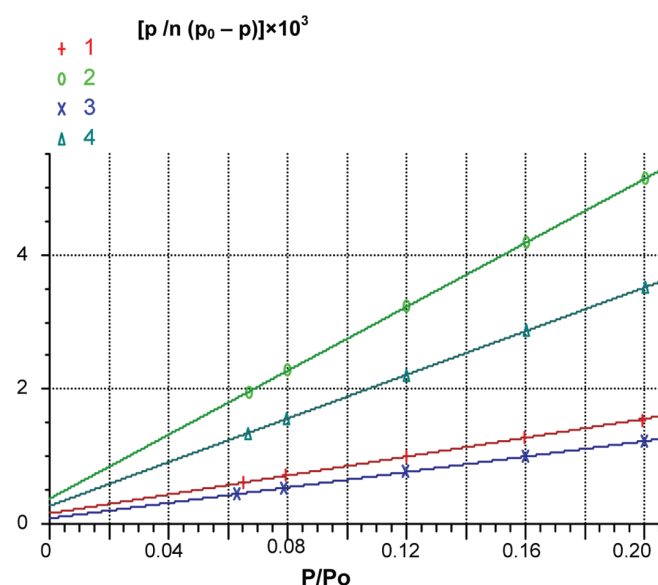


Рис. 1. Линейные БЭТ-графики титаносиликатов, полученных темплатным (1 и 3) и бестемплатным (2 и 4) методами с использованием метасиликата натрия (3 и 4) или жидкого стекла (1 и 2)

Fig. 1. Linear BET-plots of titanosilicates obtained by template (1 and 3) and non template methods (2 and 4) using sodium metasilicate (3 and 4) or water glass (1 and 2)

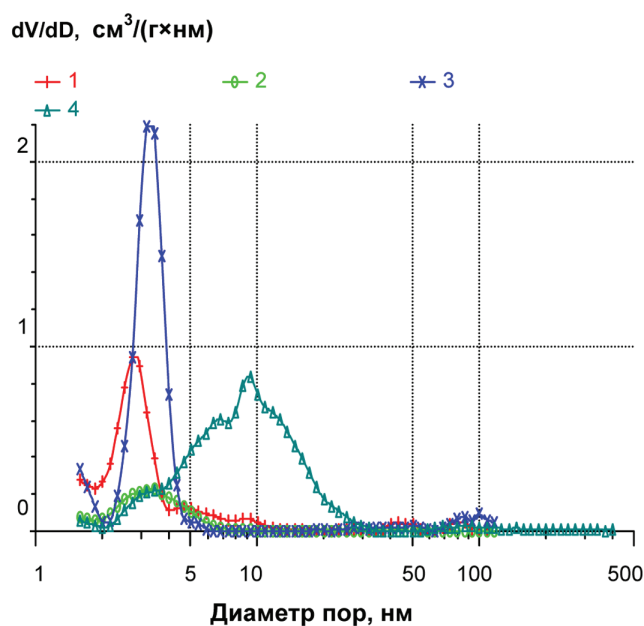


Рис. 2. Распределения пор по NDLFT титаносиликатов, полученных темплатным (1 и 3) и бестемплатным (2 и 4) методами с использованием метасиликата натрия (3 и 4) или жидкого стекла (1 и 2)

Fig. 2. NDLFT pore size distribution of titanosilicates obtained by template (1 and 3) and non template methods (2 and 4) using sodium metasilicate (3 and 4) or water glass (1 and 2)

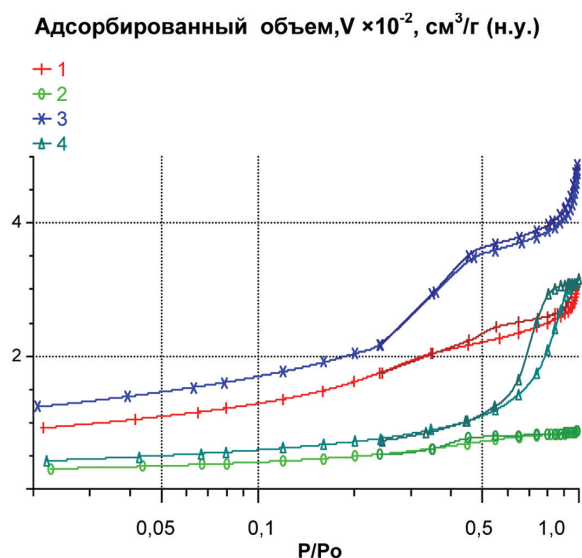


Рис. 3. Логарифмические изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота титаносиликатами, полученными темплатным (1 и 3) и бестемплатным (2 и 4) методами с использованием метасиликата натрия (3 и 4) или жидкого стекла (1 и 2)

Fig. 3. Nitrogen low-temperature adsorption–desorption logarithmic isotherms for titanosilicates obtained by template (1 and 3) and non template methods (2 and 4) using sodium metasilicate (3 and 4) or water glass (1 and 2)

деляемой необратимой изотермой IV(a)-типа [3]. Однако в безгистерезисной области относительных давлений, предшествующей началу петли (т. е. при значениях  $p/p_0 < 0,42$ ), изотерма отклоняется вверх, что свидетельствует о наличии обратимой капиллярной конденсации и отвечает диаметрам пор  $< 4$  нм, рассчитываемым по уравнению  $VJH$  [11]. Изотермы 1 и 3 подобны изотермам IV(b)-типа, присущим клиновидным или цилиндрическим мезопорам, закрытым с одного конца. Эффект более заметен у образца 3, полученного из метасиликата натрия, т. е. при низком силикатном модуле источника кремния.

Обратимая конденсация азота в образцах 1 и 3, пористая структура которых описывается гексагональной упаковкой однородных цилиндрических капилляров, связана с заполнением закрытых трубчатых мезопор [7]. Дополнительный гистерезис типа  $H4$  при значениях  $p/p_0 > 0,42$ , обычных для адсорбции–десорбции азота, относится к открытым вторичным мезопорам размером  $> 4$  нм в щелевидной форме.

Причиной их появления могут быть либо внутрочастичные дефекты, либо межчастичные контакты [10]. Третичные поры с гистерезисом  $H3$ , возможно, обусловлены разупорядочением вследствие блокировки мезопор, окружающих крупные полости, внедренные в каркас дополнительно к щелевидным и трубчатым порам. Черты гибридного гистерезиса  $H5$  на изотермах по классификации IUPAC доказывают наличие у образцов 1 и 3 как открытых, так и частично заблокированных мезопор.

Поскольку значения площади внешней поверхности  $A_{ext}$  превышают значения величины  $A_{BET}$  (табл. 1), можно утверждать, что микропоры и соответственно площадь поверхности и объем микропор в образцах фактически отсутствуют. Это связано с тем, что обычно удельную поверхность микропор ( $A_{micro}$ ) рассчитывают как разность величин  $A_{BET}$  (или альтернативно  $A_L$ ) и внешней площади поверхности  $A_{ext}$ , вычисленной  $t$ -методом, когда  $A_{BET} > A_{ext}$  (или  $A_L > A_{ext}$ ) [6, 9]:

$$A_{micro} = A_{BET} - A_{ext} \quad (6)$$

Измеренные изотермы относятся к типу IV изотерм адсорбции–десорбции, присущему мезопористым адсорбентам, согласно классификации IUPAC (рис. 3).

Капиллярно-конденсационной особенностью образцов 1 и 3 является наличие на изотермах гистерезиса гибридной формы  $H5$ . В области средних значений относительных давлений ( $0,42 < p/p_0 < 0,8–0,9$ ) на петле присутствует гистерезисная компонента типа  $H4$ , а при очень высоких значениях  $p/p_0 \approx 0,8–0,9$  – компонента типа  $H3$ . Оба типа петель связаны с упаковкой образованных силикатными слоями пластинчатых частиц, дающих щелевидные мезопоры [2]. Распределение пор «бестемплатных» образцов 2 и 4 широки и «размыты» в отличие от узких мономодальных кривых образцов 1 и 3, полученных с супрамолекулярным темплатом (рис. 2).

Гистерезис на изотерме сорбции азота образцом 4 имеет треугольную форму  $H2$  с чертами гистерезиса  $H1$ , присущими пористым телам с расширениями и сужениями цилиндрических мезопор по всей длине и с соответствующим распределением мезопор (рис. 2, 3).

В целом анализ изотерм доказывает, что текстура образцов 1 и 3 описывается хорошо опре-

Если изотерма не тождественна стандартной изотерме, то объем микропор ( $V_{micro}$ ) равен, согласно [6]:

$$V_{micro} = b V_L. \quad (7)$$

Обнаружено, что измеренные изотермы по форме идентичны стандартной изотерме, и  $t$ -графики имеют вид прямых, проходящих через начало координат с тангенсом угла наклона  $b$ , пропорциональным площади поверхности.

Приведенные в табл. 1 значения энергетической константы  $C$  уравнения БЭТ (1), экспоненциально связанной с энергией мономолекулярной адсорбции, равны  $\approx 50$ – $70$ , что также подтверждает отсутствие микропор в образцах 1–4. Согласно [2–6], микропоры отсутствуют при значениях константы  $80 > C > 50$ , т. е. в случаях хорошо идентифицируемой на линейных изотермах точки  $B$ , отвечающей завершению стадии формирования монослоя и началу полимолекулярной адсорбции. Лишь при очень высоких значениях константы  $C > 150$  можно было бы говорить об объемном заполнении микропор или возможности расчета  $A_{micro}$  по уравнению (6).

Несомненно, что обнаруживаемый рост поверхности по БЭТ и Ленгмюру, а также рост доступной внешней поверхности образцов 1 и 3 связан с высокой однородностью мезопор, увеличивающей доступ молекул азота во внешние поры (рис. 2, 3). Рис. 2 наглядно демонстрирует однородность распределения пор образцов с преобладающим диаметром мезопор  $\approx 3,3$ – $4,3$  нм. Близость этого значения к значениям средних диаметров пор в табл. 3 косвенно подтверждает высокую гомогенность текстуры.

Из полученных данных следует, что для формирования однородно мезопористого титаносиликата с заданным типом упорядочения структурных элементов предпочтительно использовать силикат натрия с более низким модулем по сравнению с материалами, имеющими более высокие силикатные отношения. Эти данные согласуются с известным утверждением Айлера [13], что коллоидные разновидности  $\text{SiO}_2$  присутствуют в силикатных растворах только в том случае, если отношение  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} > 2:1$ . При еще более высоких значениях модуля, в частности  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3$ , основная доля кремнезема находится в виде полисиликатных ионов или частиц с диаметром менее 30 нм, которые в свою очередь находятся в состоянии равновесной растворимости с мономером  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , существующим в равновесии с ионами  $\text{HSiO}_3^-$ .

Что касается механизма формирования текстуры с заданным типом упорядочения структурных элементов, то супрамолекулярная матрица действует как часть системы, вокруг которой полимеризуются оксидные структурные единицы. Из-за тесного взаимодействия анионной решетки и катионного темплата последний оказывается «запертым» в формирующемся силикатном каркасе, который в результате отражает геометрию органических молекул. Присутствие соли металла, влияя на взаимодействие полярных групп темплата и силиката, может вызывать переориентацию структуры формирующейся трубчатой мезофазы *MCM-41*, что сопровождается изменением ее морфологии и кристалличности, приводя к некоторому разупорядочению.

**Заключение.** Методом статической низкотемпературной адсорбции–десорбции азота показано, что титаносиликаты, осажденные в периодическом режиме на цетилпиридиниевом темплате при молярном соотношении  $\text{Ti/Si} = 25/75$ , относятся к мезопористым системам с преобладающим мотивом *MCM-41* упорядочения составляющих элементов, что свойственно адсорбентам с гексагональной упаковкой однородных цилиндрических мезопор. Измеренные изотермы относятся к типу *IV(a)* и *IV(b)* изотерм сорбции с гибридным гистерезисом *H5* по классификации *IUPAC*. Черты гистерезиса *H5* доказывают наличие в полученных образцах и открытых, и частично блокированных мезопор. Появление гистерезисной петли формы *H5* и отсутствие микропор могут быть объяснены особыми условиями синтеза титаносиликатного сорбента на супрамолекулярном темплате, в результате чего вклад мезопористых областей вблизи контактов частиц, а также влияние «выравнивания» мест контактов при старении и сушке гидрогеля следует признать чрезвычайно малым. Дополнительный анализ капиллярно–конденсационных свойств образцов позволяет идентифицировать в них, помимо обратимой капиллярной конденсации, гистерезис типа *H4* и *H3* при значениях  $p/p_0 > 0,42$ , обычных для адсорбции–десорбции азота и относящихся к вторичным и соответственно третичным мезопорам в щелевидной форме.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (X16PA-017).

**Acknowledgements.** This work has been performed with a financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project X16PA-017).

### Список использованных источников

1. Corma, A. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons / A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez Pariente // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – Iss. 2. – P. 147–148.
2. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity / K. S. W. Sing [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – Vol. 57, N 4, – P. 603–619.
3. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 87, N 9–10. – P. 1051–1069.
4. Brunauer, S. The Use of van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts / S. Brunauer, P. H. Emmett // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1935. – Vol. 57, N. 9. – P. 1754–1755.
5. Emmett, P. H. The Use of Below Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysis / P. H. Emmett, S. Brunauer // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1937. – Vol. 59, N 5. – P. 1553–1590.
6. Gregg, S. J. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing. – London: Academic Press, 1982. – 304 p.
7. Adsorption of Carbon Dioxide, Sulphurdioxide and Water Vapour by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent / P. J. Branton [et al.] // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1995. – Vol. 91, N 13. – P. 2041–2043.
8. Kuznetsova, T. F. Formation of Titanosilicate Precursors of an Active Adsorption Phase / T. F. Kuznetsova, A. I. Ivanets, L. L. Katsoshvili // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 91, N 4. – P. 744–748.
9. Roque-Malherbe, R. M. A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials / R. M. A. Roque-Malherbe. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – 269 p.
10. Olivier, J. P. Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory / J. P. Olivier // *J. Porous Mater.* – 1995. – Vol. 3, N 1. – P. 9–17.
11. Barrett, E. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73, N 1. – P. 373–380.
12. Lin, H. P. Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica / H. P. Lin // *Acc. Chem. Res.* – 2002. – Vol. 35, N 11. – P. 927–935.
13. Iler, R. K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica / R. K. Iler. – New-York: Wiley, 1978. – 896 p.

### References

1. Corma A., Navarro M. T., Perez Pariente J. Synthesis of an Ultralarge Pore Titanium Silicate Isomorphous to MCM-41 and its Application as a Catalyst for Selective Oxidation of Hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1994, no. 2, pp. 147–148. Doi: 10.1039/C39940000147
2. Sing K. S. W., Everett D. H., Hall R. A. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 1985, vol. 57, no. 4, pp. 603–619. Doi: 10.1351/pac198254112201
3. 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, no. 9–10, pp. 1051–1069. Doi: 10.1515/pac-2014-1117
4. Brunauer S., Emmett P. H. The Use of van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 1935, vol. 57, no. 9, pp. 1754–1755. Doi: 10.1021/ja01312a503
5. Emmett P. H., Brunauer S. The Use of Below Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Area of Iron Synthetic Ammonia Catalysis *Journal of the American Chemical Society*, 1937, vol. 59, no. 8, pp. 1553–1590. Doi: 10.1021/ja01287a041
6. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.
7. Branton P. J., Hall P. G., Treguer M., Sing K. S. W. Adsorption of Carbon Dioxide, Sulphurdioxide and Water Vapour by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, vol. 91, no. 13, pp. 2041–2043. Doi: 10.1039/FT9959102041
8. Kuznetsova T. F., Ivanets A. I., Katsoshvili L. L. Formation of Titanosilicate Precursors of an Active Adsorption Phase. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2017, Vol. 91, no. 4, pp. 744–748. Doi: 10.1134/s0036024417040136
9. Roque-Malherbe R. M. A. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials. Boca Raton: CRC Press, 2007. 269 p. Doi: 10.1201/9781420046762
10. Olivier J. P. Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory. *Journal of Porous Materials*, 1995, vol. 3, no. 1, pp. 9–17. Doi: 10.1007/BF00486565.
11. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, vol. 73, no. 1, pp. 373–380. Doi: 10.1021/ja01145a126

12. Lin H. P., Mou C.-Y. Structural and Morphological Control of Cationic Surfactant-Templated Mesoporous Silica. *Accounts of Chemical Research*, 2002, vol. 35, no. 11, pp. 927–935. Doi: 10.1021/ar000074f

13. Iler R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. New-York, Wiley, 1978. 896 p.

### Информация об авторах

*Кузнецова Татьяна Федоровна* – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

*Савка Юстына Дмитриевна* – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

*Иванец Андрей Иванович* – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. адсорбентов и адсорбционных процессов, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: andreivanets@ya.ru

### Information about the authors

*Tatsiana F. Kuznetsova* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kouzn@igic.bas-net.by, tatyana.fk@gmail.com

*Yustyna D. Savka* – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: justyna.sauka@gmail.com

*Andrey I. Ivanets* – D. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreivanets@ya.ru