«Оптика атмосферы и океана», **36**, № 4 (2023)
DOI: 10.15372/AOO20230402

УДК 535.343.31

Определение размера пор и статической емкости цеолитов по ИК-спектрам адсорбированной воды

Л.Н. Синица[1], Н.М. Емельянов✉[1], А.А. Луговской[1], А.П. Щербаков[1], С.А. Скорникова[2]*

[1] Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1
[2] Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Поступила в редакцию 3.11.2022 г.;
после доработки 27.12.2022 г.;
принята к печати 20.02.2023 г.

В настоящее время стандартным методом для определения размеров пор нанопористых материалов является метод газоадсорбционной порометрии. Однако для него необходим жидкий азот, а измерения занимают много времени.

Нами был предложен спектроскопический метод определения диаметра пор нанопористых кремниевых материалов по спектрам поглощения адсорбированной в веществе воды. В настоящей работе этот метод применен для измерения размера пор цеолитов. Используя регрессионный анализ, были оценены размеры пор пяти образцов. Полученные спектроскопическим методом значения хорошо согласуются с результатами измерения стандартным методом: погрешность спектроскопического метода менее 10%. По скорости спектроскопический метод превосходит стандартный в десятки раз. Спектроскопический метод также позволяет оперативно определять статическую емкость материала по воде.

Ключевые слова: Фурье-спектроскопия, спектр поглощения, цеолиты, нанопоры, метод порометрии; Fourier spectroscopy, absorption spectrum, nanopores, porosimetry.

Введение

Наноматериалы активно используются в современных технологиях, медицине, исследовании атмосферного аэрозоля. Во многих приложениях требуется диагностика структурных свойств пористых материалов [1–3], для чего разработаны различные методы на основе электронной микроскопии, дифракции, газоадсорбционной порометрии [4].

Для определения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов широко используется динамический метод тепловой десорбции газов-адсорбатов (азота или аргона) из потока смеси адсорбатов с гелием при температуре 77 К [5]. Метод основан на свойствах физической сорбции и не учитывает влияние химической сорбции. Для проведения измерений необходим жидкий азот; измерения занимают достаточно много времени.

В работах [6–8] предложен спектроскопический метод диагностики размера пор, учитывающий значительное уширение контура линий поглощения адсорбированного газа по сравнению с полушириной линий поглощения свободных молекул. Однако метод требует продолжительного времени для регистрации спектров и дорогостоящей аппаратуры высокого разрешения для их анализа. Применение данного метода возможно лишь для определения параметров сравнительно протяженных и прозрачных сред типа аэрогелей.

В [9, 10] было показано, что структура спектра поглощения адсорбированной в различных нанопористых материалах воды сильно зависит от размера пор, в которых находится вода. В [1] мы предложили метод определения диаметра пор нанопористых гидрофильных материалов по спектрам поглощения воды, содержащейся в образцах, среднего разрешения.

Цель настоящей работы – расширить метод [1] определения параметров пористой структуры (размеров пор и емкости по воде) цеолитов по спектрам поглощения адсорбированной воды.

Эксперимент

Приготовление образцов. Образцы представляют собой гидрофобные порошкообразные мелкодисперсные кремнеземы. Гидрофобными являются

* Леонид Никифорович Синица (sln@iao.ru); Никита Михайлович Емельянов (nikita.emelyanov.92@mail.ru); Алексей Александрович Луговской (laa@iao.ru); Анатолий Петрович Щербаков (molnija@mail.ru); Светлана Афанасьевна Скорникова (sskornikova@mail.ru).

© Синица Л.Н., Емельянов Н.М., Луговской А.А. и др., 2023

высококремнистые цеолиты ZSM-5, ZSM-12, NaM, BEA и ряд других с модулем $Si/Al \geq 10$ и минимальным содержанием катионов. Гидрофобные высококремнистые цеолиты нетоксичны, негорючи, термически стабильны вплоть до 1200 К, обладают развитой регулярной пористой структурой и способностью к регенерации. Высококремнистые цеолиты лучше адсорбируют слабо полярные органические молекулы и значительно хуже взаимодействуют с водой и другими сильно полярными молекулами.

Образцы цеолитов были получены в лабораторных условиях гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмокремнегелей состава $xNa_2O{-}Al_2O_3{-}ySiO_2{-}zR_2O{-}nH_2O$ (R – структурообразующий компонент (темплат)) при температуре 423 К и аутогенном давлении. В качестве темплата использовали катион тетраэтиламмония (TEA) в составе соли (бромида) или гидроксида. По окончании кристаллизации твердый кристаллический продукт отделяли от маточного раствора, отмывали от избытка щелочи, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч, затем прокаливали при 830 К в течение 4–6 ч в токе воздуха до полного удаления темплата.

Для анализа образцов выполнялось их обзорное сканирование в области $2\theta = 5{-}80°$ на дифрактометре Shimadzu Maxima XRD 7000 с использованием медного анода и монохроматора на дифрагированном пучке ($U = 40$ кВ, $I = 50$ мА). Соединения идентифицировались методом рентгеновской дифракции по базе данных International Zeolite Association [11, 12].

Затем стандартными методами были определены структурные параметры образцов, которые далее использовались как модельные. С помощью прибора «Термосорб М» (Катакон, Россия) измерялись изотермы адсорбции паров азота при температуре 77 К. Затем проводили дегазацию образцов в вакууме при 650 К в течение 4 ч и прибором ASAP 2010M измеряли удельную поверхность методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) [13–15]. Общий объем пор рассчитывали по количеству адсорбированного азота при максимальном насыщении. Распределение пор по размерам определяли по методу BJH (Barrett–Joyner–Halenda) [16, 17]. Объем и площадь поверхность микропор находили с помощью *t*-графика де Бура [17].

В лабораторных условиях методом полного насыщения была также измерена статическая адсорбционная емкость по парам воды и *н*-гептана. Метод основан на определении полного насыщения парами адсорбата (вода, *н*-гептан) в стандартных условиях. Статическая адсорбционная емкость ($см^3/г$) находилась по формуле [18]:

$$A = m_а/(m_н \cdot \rho), \qquad (1)$$

где $m_а$ – масса поглощенного адсорбата (вода), г; $m_н$ – масса навески цеолита до проведения испытания, г; ρ – плотность воды, $г/см^3$.

Погрешность метода определения статической емкости составляет ± 10%.

Образцы цеолитов с измеренными стандартными методами параметрами в дальнейшем служили модельными образцами.

Регистрация спектров поглощения. Перед началом эксперимента порошок исследуемых образцов спрессовывался в таблетки. Для каждого образца цеолита было изготовлено по три таблетки для проверки повторяемости результатов. Толщина таблеток $h = 2$ мм была определена экспериментальным путем и соответствовала критерию отсутствия насыщения по поглощению в исследуемом спектральном интервале как в случае осушенного образца, так и образца, заполненного водой. Для заполнения пор водой таблетка выдерживалась на влажной ткани в течение 12 ч при температуре 310 К. При этом отслеживалось изменение спектра поглощения воды с целью определения насыщения образца водой.

Спектр поглощения воды в нанопористом образце регистрировался на Фурье-спектрометре IFS 125M фирмы Bruker в спектральном диапазоне 4600–5400 $см^{-1}$ со спектральным разрешением 2 $см^{-1}$. В данной спектральной области находится полоса $\nu + \delta$ воды (соответствующая комбинационному колебанию H_2O). Ширина полосы поглощения на полувысоте составляет порядка 150 $см^{-1}$. Интерферограмма усреднялась в течение 1 ч, что при данном спектральном разрешении соответствует 3000 сканам интерферометра; отношение сигнал/шум $S/N = 50$. В результате добились минимального разброса положений максимумов полос поглощения воды в таблетках из одного материала (различие центров полос не превышает 1 $см^{-1}$). Интегральные площади контуров полос различных образцов при нормировке на единицу согласуются между собой в пределах 2–5%.

Нормированные на единицу спектры цеолитов BEA, ZSM-12, ZSM-5, NaM, SAPO-11 представлены на рис. 1. В зависимости от размеров пор материала наблюдается изменение контура полосы, а также смещение максимума, которое достигает 50 $см^{-1}$.

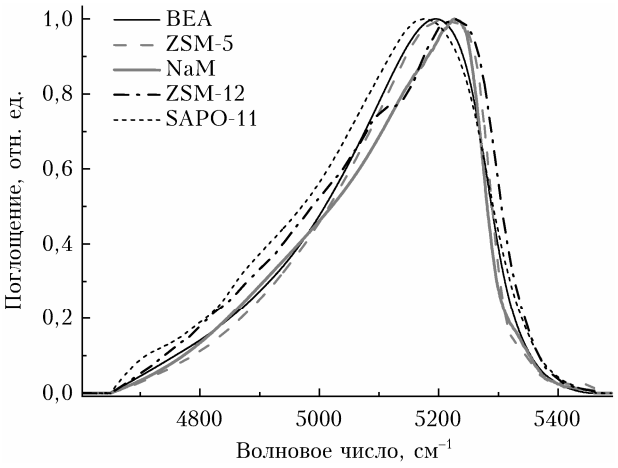


Рис. 1. Спектр поглощения воды в исследуемых образцах цеолитов

Определение размера пор спектроскопическим методом. По спектрам поглощения воды модельных образцов строится линейная регрессионная модель, связывающая диаметры пор с коэффициентами поглощения в точках спектра. В качестве известных (входных) параметров используются диаметры пор модельных образцов.

Диаметр пор исследуемого образца цеолита определялся из зарегистрированного спектра поглощения H_2O этого образца путем минимизации среднеквадратичного отклонения модели от зарегистрированного спектра одновременно по всем его точкам [1].

Зарегистрированные спектры проходят предварительную обработку, которая включает в себя коррекцию базовой линии и обрезку по шкале волновых чисел в заданном спектральном интервале. Далее запускается процедура интерполяции, которая обеспечивает эквидистантность значений волнового числа по выбранному диапазону для всех спектров. В результате получается матрица элементов a_{ij}, где столбец a_{i1} — частотная шкала, а все остальные — интенсивность. Кроме того, каждому столбцу, исключая a_{i1}, присваивается «весовой» параметр (забегая вперед, скажем, что это диаметр нанопор).

Математический аппарат процедуры работы с такой матрицей с использованием регрессионного анализа подробно описан нами ранее [1]. Суть его заключается в решении обратной задачи с целью определения одного неизвестного «весового» параметра при наличии всех остальных данных.

Результаты и обсуждение

Метод определения размера пор по спектру поглощения адсорбированной воды среднего разрешения был ранее [1] опробован на четырех образцах кремнеземов: S.A. C30M, Acus, ssp2t8, Panreac Silica gel 60 (табл. 1, № 1–4), с диаметром пор от 6 до 14 нм, для которых была построена регрессионная модель (модель 1). В настоящей работе мы использовали ее для измерения размеров пор пяти образцов цеолитов: BEA, ZSM-12, ZSM-5, NaM, SAPO-11 (табл. 1, № 5–9) по спектрам поглощения адсорбированной воды. В табл. 1 приведены диаметры пор для девяти образцов, найденные с помощью модели 1. Видно, что она дает хорошие результаты для образцов цеолитов: ее погрешность меньше 10% относительно стандартного метода низкотемпературной сорбции азота. Для всех девяти образцов RMS = 0,59.

Далее была создана новая модель, включающая как «старые» спектры кремнеземов, так и спектры «новых» образцов цеолитов (модель 2). При этом особое внимание уделялось выбору и подгонке базовой линии при обработке экспериментальных спектров поглощения «новых» образцов. При использовании модели 2 RMS = 0,28, то есть уменьшилась более чем в два раза по сравнению с моделью 1.

На рис. 2 приведены корреляционные зависимости между диаметрами пор модельных образцов цеолитов и значениями, определенными спектроскопическим методом с помощью модели 1 и модели 2. Видно, что с увеличением количества нанопористых образцов точность модели увеличивается, что дает преимущество регрессионной модели перед газоадсорбционным методом в плане скорости определения характеристик образцов.

Таблица 1

Диаметр пор цеолитов, определенный с помощью моделей 1 и 2

№	Образец	Модель 1	Модель 2	Метод низкотемпературной сорбции азота
1	S, A, C30M	6,5(7)	5,9(6)	6,15(1,2)
2	Acus	8,7(9)	8,6(8)	9(1,8)
3	Ssp2t8	11,5(1,2)	9,6(1)	10(2)
4	Panreac Silica gel 60	14,3(1,4)	14,0(1,2)	13,8(2,7)
5	BEA	3,0(3)	2,9(3)	2,7(5)
6	ZSM-12	4,5(5)	4,3(4)	4,1(8)
7	ZSM-5	2,5(3)	2,0(2)	2,2(4)
8	NaM	2,7(3)	3,1(3)	3(6)
9	SAPO-11	4,3(4)	4,8(5)	4,4(8)

Примечание. В скобках указана погрешность в последнем знаке.

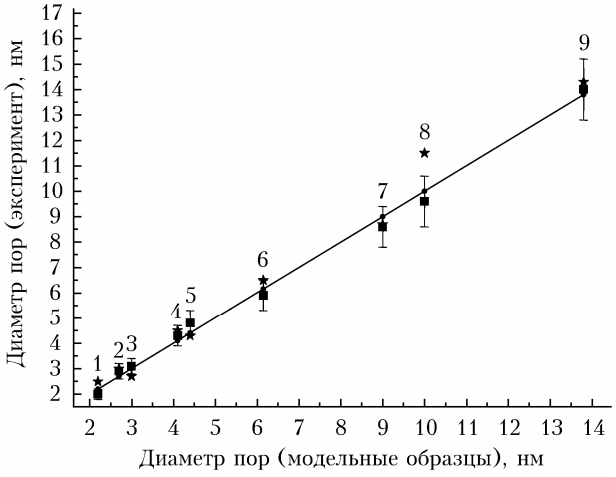


Рис. 2. Корреляционная зависимость между значениями диаметров пор, восстановленными спектроскопическим методом с помощью модели 2 (квадрат) и модели 1 (звездочка), и модельными значениями для образцов цеолитов: 1 – ZSM-5; 2 – BEA; 3 – NaM; 4 – ZSM-12; 5 – SAPO-11; 6 – S.A. C30M; 7 – Acus; 8 – ssp2t8; 9 – Panreac Silica gel 60. Прямая – линия единичного наклона

Разработанный спектроскопический метод также был применен для нахождения одной из самых важных характеристик цеолитов — статической емкости материала по H_2O. В качестве исследуемых выступают пять «новых» образцов цеолитов. На основе модельных значений статической емкости этих образцов была создана регрессионная модель (модель 3). В табл. 2 и на рис. 3 приведены значения статической емкости цеолитов, полученные из спектральной зависимости поглощения влажных образцов.

Из табл. 2 и рис. 3 видно, что модель 3 показала достаточно хороший результат, определив статическую емкость с погрешностью до 10%

Таблица 2

Статическая емкость цеолитов, определенная с помощью модели 3 и методом полного насыщения

Образец	Статическая емкость H_2O, $см^3/г$	
	спектроскопический метод	метод полного насыщения
BEA	0,12(1)	0,14(2)
ZSM-12	0,14(1)	0,13(2)
ZSM-5	0,12(1)	0,12(2)
NaM	0,11(1)	0,11(2)
SAPO-11	0,12(1)	0,12(2)

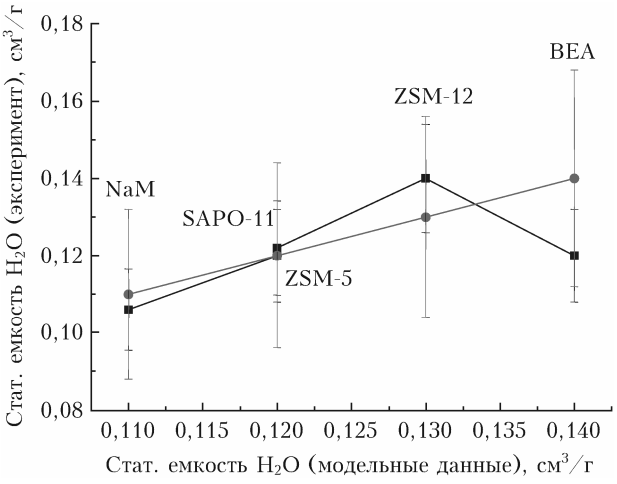


Рис. 3. Статическая емкость образцов цеолитов, измеренная методом полного насыщения (круги) [18] и восстановленная спектроскопическим методом по ИК-спектрам поглощения H_2O (квадраты)

относительно стандартного метода полного насыщения. Для одного образца (BEA) из пяти погрешность превышает 10%.

Таким образом, метод линейного регрессионного анализа может быть использован для оперативного определения статической емкости образца по H_2O. Для уменьшения погрешности измерений необходимо увеличить число образцов для составления модели 3.

Заключение

Спектроскопический метод определения структурных характеристик нанопористых материалов, основанный на линейном регрессионном анализе, показал высокую эффективность при определении диаметров пор и статической емкости образцов цеолитов как с помощью модели, включающей в себя девять образцов с разным химическим составом, так и модели из пяти образцов одного состава. С увеличением количества модельных образцов цеолитов точность модели будет расти, что даст преимущество спектроскопическому методу перед газоадсорбционным в скорости определения размеров пор образцов.

В дальнейших экспериментах мы планируем увеличить число образцов для составления моделей.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН с использованием оборудования ЦКП «Атмосфера» при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-661).

Список литературы

1. *Синица Л.Н., Емельянов Н.М., Луговской А.А., Щербаков А.П., Анненков В.В.* Определение размера пор кремниевых материалов по ИК-спектрам адсорбированной воды // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 7. С. 483–487; *Sinitsa L.N., Emel'yanov N.M., Shcherbakov A.P., Lugovskoi A.A., Annenkov V.V.* Estimation of silica material pore sizes from IR spectra of adsorbed water // Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 6. P. 542–546.
2. *Serdyukov V.I., Sinitsa L.N., Lugovskoi A.A.* Influence of gas humidity on the reflection coefficient of multilayer dielectric mirrors // Appl. Opt. 2016. V. 55, N 17. P. 4763–4768.
3. *Панченко М.В., Кабанов М.В., Пхалагов Ю.А., Белан Б.Д., Козлов В.С., Сакерин С.М., Кабанов Д.М., Ужегов В.Н., Щелканов Н.Н., Полькин В.В., Терпугова С.А., Толмачев Г.Н., Яушева Е.П., Аршинов М.Ю., Симоненков Д.В., Шмаргунов В.П., Чернов Д.Г., Турчинович Ю.С., Полькин В.В., Журавлева Т.Б., Насртдинов И.М., Зенкова П.Н.* Комплексные исследования тропосферного аэрозоля в ИОА СО РАН (этапы развития) // Оптика атмосф. и океана. 2019. Т. 32, № 9. С. 703–716; *Panchenko M.V., Kabanov M.V., Pkhalagov Yu.A., Belan B.D., Kozlov V.S., Sakerin S.M., Kabanov D.M., Uzhegov V.N., Shchelkanov N.N., Pol'kin V.V., Terpugova S.A., Tolmachev G.N., Yausheva E.P., Arshinov M.Yu., Simonenkov D.V., Shmargunov V.P., Chernov D.G., Turchinovich Yu.S., Pol'kin Vas.V., Zhuravleva T.B., Nasrtdinov I.M., Zenkova P.N.* Integrated studies of tropospheric aerosol at the Institute of Atmospheric Optics (development stages) // Atmos. Ocean. Opt. 2020. V. 33, N 1. P. 27–41.
4. *Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Бормонтов Е.Н.* Адсорбционно-емкостная порометрия // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35, № 9. С. 850–853.
5. *Способ* измерения размера пор гидрофильных материалов: Патент № 2150101 РФ, МПК G01N15/08. Синица Л.Н., Щербаков А.П., Емельянов Н.М., Луговской А.А. Заявл. 22.03.2021; Опубл. 01.11.21.
6. *Vander Auwera J., Ngo N.H., El Hamzaoui H., Capoen B., Bouazaoui M., Ausset P., Boulet C., Hartmann J.-M.* Infrared absorption by molecular gases as a probe of nanoporous silica xerogel and molecule–surface collisions: Low-pressure results // Phys. Rev. A. 2013. V. 88, N 4. P. 042506.
7. *Петрова Т.М., Пономарев Ю.Н., Солодов А.А., Солодов А.М., Данилюк А.Ф.* Спектроскопическая нанопорометрия аэрогеля // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. С. 68–70.
8. *Svensson T., Adolfsson E., Burresi M., Savo R., Xu C.T., Wiersma D.S., Svanberg S.* Pore size assessment based on wall collision broadening of spectral lines of confined gas: Experiments on strongly scattering nanoporous ceramics with fine-tuned pore sizes // Appl. Phys. B. 2013. V. 110, N 2. P. 147–154.
9. *Sinitsa L.N., Lugovskoy A.A.* Dynamic registration of the absorption spectrum of water in the SiO_2 nanopores

in high frequency range // J. Chem. Phys., 2010. V. 133, N 20. P. 204506-1–5.
10. *Sinitsa L.N., Serdyukov V.I., Danilyuk A.F., Lugovskoi A.A.* Observation of water dimers in nanopores of silicon aerogel // JETP Lett. 2015. V. 102, N 1. P. 32–35.
11. *Treacy M.M., Higgins J.B.* Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. 5th Revised Edition. Elsevier, 2007.
12. *King M.* Powder Diffraction File-Hanawalt Search Manual Inorganic Phases. Pennsylvania: International Centre for Diffraction Data, 1994.
13. *ГОСТ* 23401-90. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. М.: Изд-во стандартов, 1992. 12 с.
14. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60, N 2. P. 309–319.
15. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
16. *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 // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73, N 1. P. 373–380.
17. *Вячеславов А.С., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А.* Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота // Методические рекомендации. М., 2006.
18. *Ещенко Л.С.* Технология катализаторов и адсорбентов. Минск: БГТУ, 2015. 76 с.

L.N. Sinitsa, N.M. Emel'yanov, A.A. Lugovskoi, A.P. Shcherbakov, S.A. Skornikova. **Estimation of pore diameters and static H_2O capacity of zeolites from IR spectra of absorbed water.**

Today, the gas-adsorption porosimetry technique is standard for determining the pore sizes of nanoporous materials. However, it requires liquid nitrogen, and measurements take a long time.

We have suggested a spectroscopic technique for determining the pore diameters of nanoporous silicon materials from the absorption spectra of water adsorbed in a material (Atmos. Ocean. Opt. 2021. V. 34, N 6. P. 542–546). In this work, this technique is used to measure the pore size of zeolites. The pore sizes of five samples are estimated with the use of the regression analysis. The values obtained by the spectroscopic technique are in a good agreement with measurements by the standard one: the error of the spectroscopic technique is less than 10%. In terms of speed, the spectroscopic technique exceeds the standard one by dozens of times. The spectroscopic technique can also be applied to determining the static water capacity of materials.