

УДК 544.723.2:517.22

© Д. В. Майоров, Т. Т. Горбачева, Ю. О. Веляев, 2020

К ВОПРОСУ О КОРРЕКТНОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО РАСПРЕДЕЛЕНИЮ ПОР

Показано, что при графической интерпретации экспериментальных данных порометрии образцов каких-либо продуктов наиболее полные сведения и практический интерес представляют гистограммы распределения пор по их диаметру. Представление экспериментальных данных в виде графиков в координатах $(dV/dD, D)$ или $(dV/d\log(D), D)$, а также (V, D) не представляет практического (научного) интереса и может привести к неправильным выводам о преимущественном преобладании в образце пор определенного диаметра и другим ошибкам.

Кл. сл.: структурно-поверхностные свойства, порометрия, объем пор, диаметр пор, распределение пор по их объему

ВВЕДЕНИЕ

В научной и научно-технической литературе часто интерпретируют данные порометрии, полученные экспериментальным путем, двумя способами.

По первому — в виде графиков в координатах $dV/dD—D$ или $dV/d\log(D)—D$ [1–27], где значения dV/dD ($dV/d\log(D)$), отложенные по оси Y , имеют размерность $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{нм})$ (или $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{Å})$). При этом под V подразумевается объем пор (обычно в $\text{см}^3/\text{г}$) в определенном интервале диаметра $D_{\text{пор}}$ ($a < D_{\text{пор}} < b$, обычно в нм или Å), а под D — средний диаметр пор ($D_{\text{ср}}$) в этом интервале, т.к. практически невозможно измерить объем пор строго определенного диаметра (например, $D = 5.629$ нм). Здесь особо следует подчеркнуть, что для значения $dV/d\log(D)$ применение размерности $\text{см}^3/(\text{г}\cdot\text{нм})$, встречающееся в отдельных публикациях, неверно, поскольку логарифм размерности не имеет. Отсюда следует: соблюдать размерность параметра $dV/d\log(D)$, выраженную в $\text{см}^3/\text{г}$.

Во втором способе распределение объема частиц также представлено в виде $dV/dD—D$, но значения dV/dD имеют размерность $\text{см}^3/\text{г}$ [10, 13, 16, 28, 29]. Это указывает, что мы имеем дело с зависимостью $V—D$, что в явном виде представлено в работе [30] (рис. 1).

Однако оба эти представления, по мнению авторов, не представляют практического (научного) интереса и могут привести к неправильным выводам о преимущественном преобладании в образце пор определенного диаметра или об общем объеме пор.

Цель настоящей статьи — показать некорректность таких представлений экспериментальных

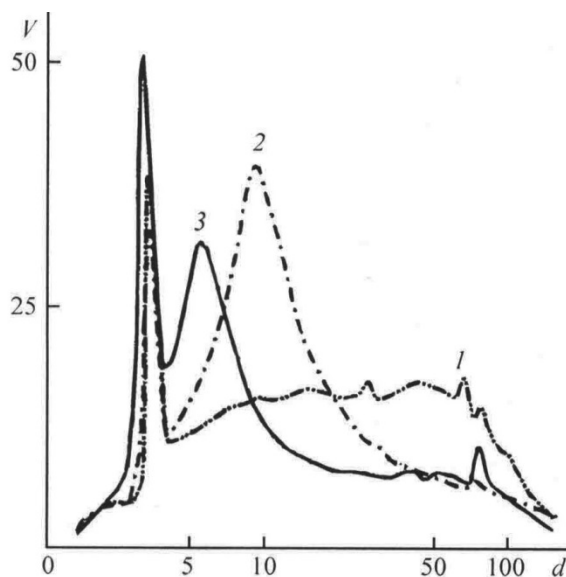


Рис. 1. Кривые распределения объема пор V ($\text{см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) в функции от диаметра пор d (нм) для аморфного фосфата титана [30]

данных и связанные с этим возможные ошибки в выводах, а также неполноту представляемой информации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице представлены экспериментальные данные о распределении пор образца магний-алю-

Экспериментальные данные по распределению удельных объема и площади пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру

Номер интервала диаметров пор	Интервал диаметров пор, нм	Среднее значение диаметров пор, нм	Дифференциал объема пор, см ³ /г	Интегральное значение объема пор, см ³ /г	Дифференциал площади пор, м ² /г	Интегральное значение площади пор, м ² /г
	a	b	c	d		
№ 1	1.8–2.0	1.9	0.000108	0.121157	0.224	60.532
	2.0–2.3	2.1	0.000294	0.121050	0.551	60.309
№ 2	2.3–2.4	2.3	0.000331	0.120756	0.569	59.757
	2.4–2.8	2.6	0.000979	0.120424	1.528	59.188
	2.8–3.0	2.9	0.001478	0.119446	2.053	57.660
№ 3	3.0–3.3	3.2	0.005640	0.117967	7.140	55.607
	3.3–3.7	3.5	0.013257	0.112327	15.199	48.467
	3.7–4.1	3.9	0.003327	0.099070	3.418	33.268
№ 4	4.1–4.6	4.3	0.003500	0.095744	3.221	29.850
	4.6–5.2	4.9	0.003797	0.092244	3.110	26.629
	5.2–6.0	5.5	0.004206	0.088448	3.035	23.519
№ 5	6.0–6.9	6.4	0.004661	0.084241	2.928	20.484
	6.9–8.1	7.4	0.005206	0.079580	2.806	17.556
№ 6	8.1–9.7	8.8	0.005555	0.074374	2.535	14.750
	9.7–12.1	10.6	0.007419	0.068818	2.800	12.216
№ 7	12.1–15.1	13.3	0.007331	0.061400	2.210	9.416
№ 8	15.1–24.9	17.7	0.014623	0.054068	3.312	7.206
№ 9	24.9–48.3	29.6	0.016884	0.039445	2.278	3.894
№ 10	48.3–214.9	55.9	0.022561	0.022561	1.615	1.615

миниевого слоистого двойного гидроксида (Mg-Al СДГ) по их диаметру. Продукт получен авто-рами методом твердофазного синтеза путем смешения кристаллических хлоридов магния и алюминия с карбонатом аммония и отвечает составу Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O [31, 32]. Результаты распределения пор образца получены на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 302 на основе изотермы десорбции азота с использованием метода ВЖН (Barret—Joyner—Halenda). Данные разбиты по интервалам размеров пор (№ 1–10).

На основе представления полученных данных в виде дифференциального распределения dV/dD — D (рис. 2, а) можно сделать вывод, что в образце преобладают поры, имеющие средний диаметр 3.5 нм, т.е. распределение является мономодаль-

ным. И это все! Но среднее значение какого-либо параметра (в данном случае диаметра) характеризует какой-либо интервал этого параметра (от а до b). Из рис. 2, а, этот интервал как для $D_{cp} = 3.5$ нм, так и для других значений D_{cp} остается неизвестной величиной!

Как видно из таблицы, для пор в интервале диаметров № 10 (48.3–214.9 нм) средний диаметр составляет 55.9 нм, что даже не является средним арифметическим от значений на концах интервала $D_{cp,арифм.}$ ($D_{cp,арифм.} = (48.3 + 214.9)/2 = 131.6$ нм), и, вероятно, определяется как средневзвешенная величина. Ту же картину мы имеем для интервалов № 7–9, а при более точном вычислении D_{cp} , вероятно, и для остальных диапазонов. Кроме того, если бы аппаратное (или программное)

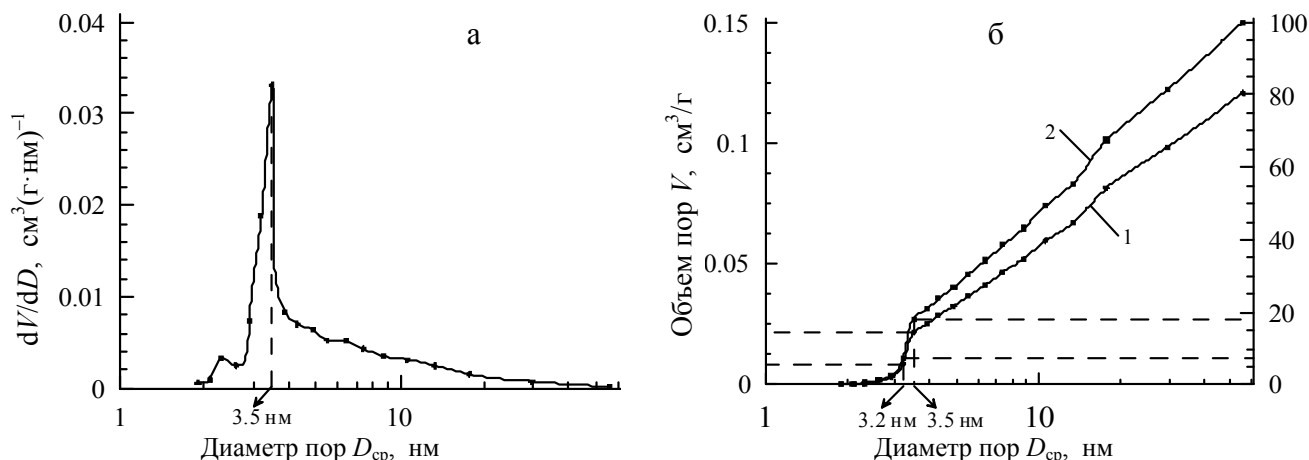


Рис. 2. Дифференциальное ($dV/dD-D$) (а) и интегральное ($V-D$) (б) распределения пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру (десорбционная ветвь). 1 — объем пор V выражен в $\text{cm}^3/\text{г}$, 2 — в %

обеспечение могло детализировать данные с большей точностью (в более узких диапазонах диаметров пор), мы, вероятно, получили бы несколько иную картину распределения и соответственно могли бы сделать совершенно иные выводы.

Несколько большую информацию можно почерпнуть из интегрального распределения пор по их диаметру (рис. 2, б). Так, поры со средним диаметром от 3.2 до 3.5 нм имеют объем $0.018897 \text{ cm}^3/\text{г}$, что составляет $\sim 15.6\%$ от общего объема пор ($0.121157 \text{ cm}^3/\text{г}$ (колонка d, таблица)). И такой характер распределения выявляется без учета микропор, объем которых в данном случае крайне не-

значителен (менее 1%). Маловато для преобладающего количества, определенного на основе данных дифференциального распределения (рис. 2, а). Кроме того, интегральное распределение дает только среднее значение диаметра пор какого-либо интервала, что не снимает вопроса о реальных интервалах диаметров пор.

Всех этих недостатков лишено представление данных порометрии (в нашем случае — таблица) в виде гистограмм (рис. 3, 4), которые тождественны данным таблицы, но удобнее для восприятия.

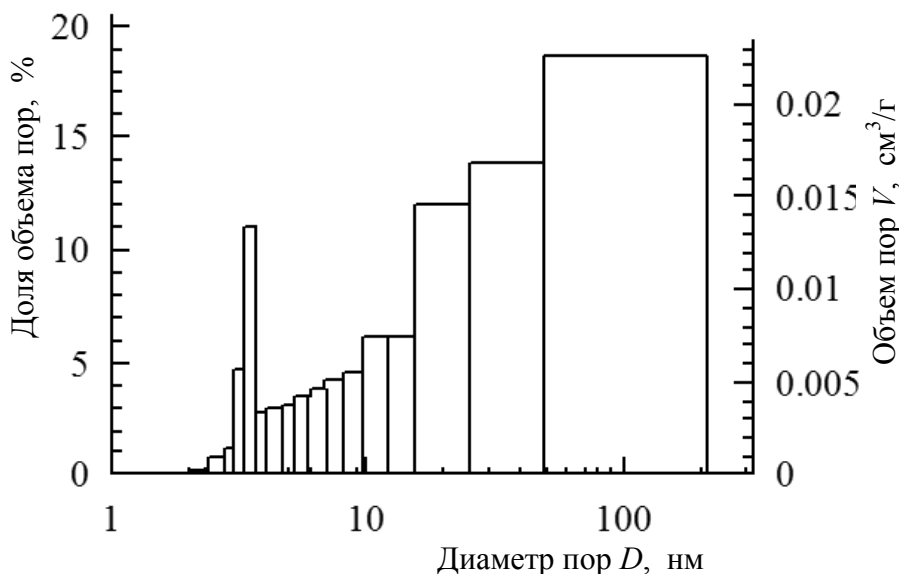


Рис. 3. Гистограмма (форма 1) распределения пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру (десорбционная ветвь) по каждому объему диапазонов диаметров пор (таблица)

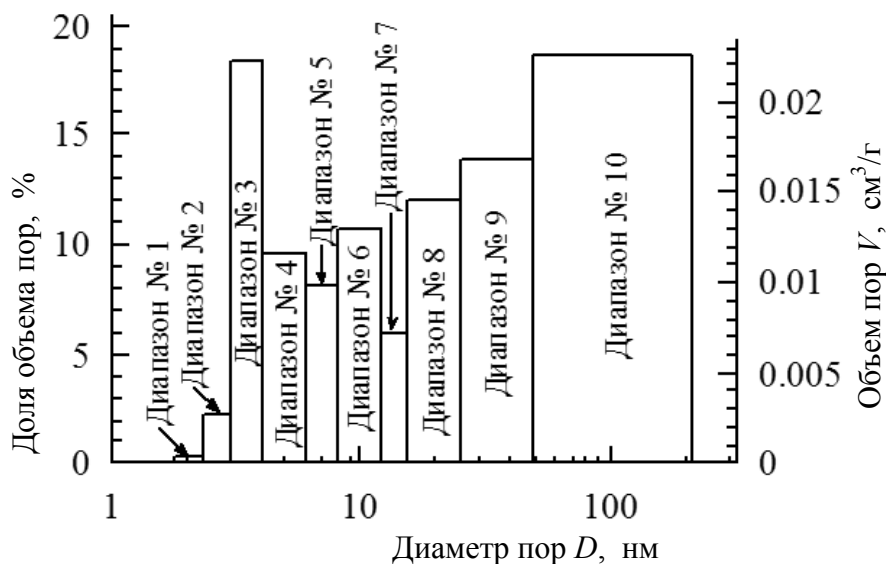


Рис. 4. Гистограмма (форма 2) распределения пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру (десорбционная ветвь) по суммарным объемам выбранных диапазонов № 1–10 диаметров пор (таблица)

По такой гистограмме можно точно сказать, какой объем имеют поры в том или ином диапазоне их диаметров. Так, на рис. 3 представлена детальная гистограмма по каждому из диапазонов объема пор по таблице, на рис. 4 (для удобства восприятия) — по выбранным нами суммарным диапазонам № 1–10. Кроме того, видно, что объем макропор с $D_{\text{пор}} > 50$ нм, равный $0.022561 \text{ см}^3/\text{г}$, сопоставим с объемом пор, имеющим $D_{\text{ср}} = 3.5$ нм, и составляет $\sim 18.6\%$ от общего объема пор образца. Таким образом, на основании данных таблицы или рис. 4 приходим к совершенно иным выводам и более полной информации о пористости образца.

1. Образец Mg-Al СДГ имеет мезопористый характер (объем мезопор $\sim 80\%$ от общего объема пор).

2. Распределение мезопор ($2 < D_{\text{пор}} < 50$ нм) имеет полимодальный характер с преобладанием множеств пор, имеющих $D_{\text{ср}} = 3.5, 17.7$ и 29.6 нм в интервалах их диаметров $3.3\text{--}3.7, 15.1\text{--}24.9$ и $24.9\text{--}48.3$ нм соответственно.

Вывод 2 говорит об ошибочности заключения о мономодальности распределения пор и преобладании пор, имеющих средний диаметр 3.5 нм, сделанного на основе данных рис. 2, а.

Второй из представленных во Введении для критического рассмотрения способ представления распределения объема частиц ($dV/dD\text{--}D$ или $V\text{--}D$) также не лишен недостатков и приводит (при детальном рассмотрении) к удивительным результатам. На рис. 5, 6 представлено распределение объема пор в координатах $V\text{--}D$ (по данным таблицы).

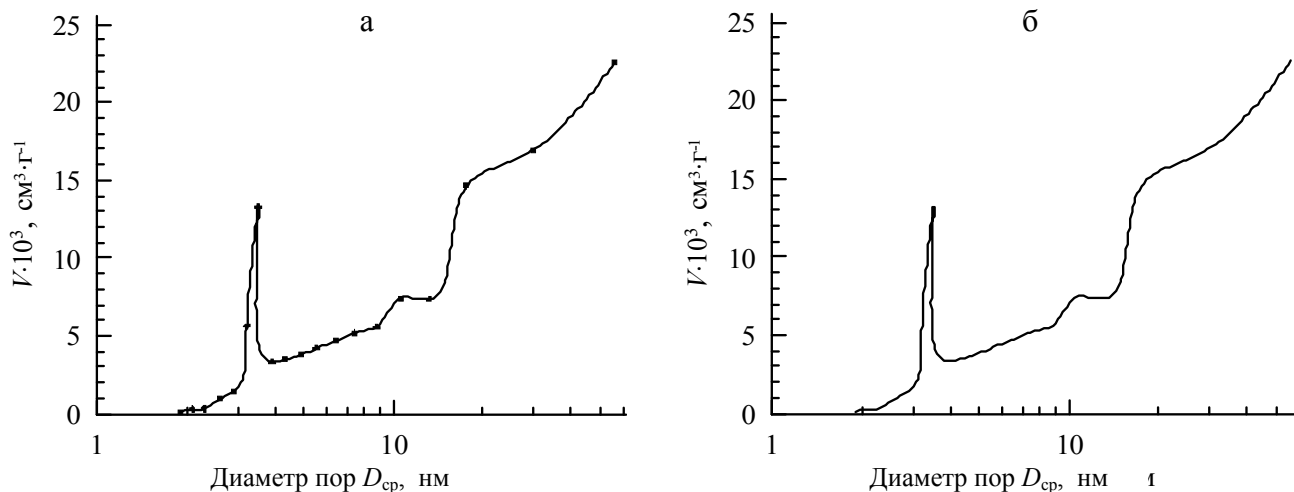


Рис. 5. Распределение пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру (десорбционная ветвь). а — на кривой обозначены экспериментальные точки, б — без указания точек

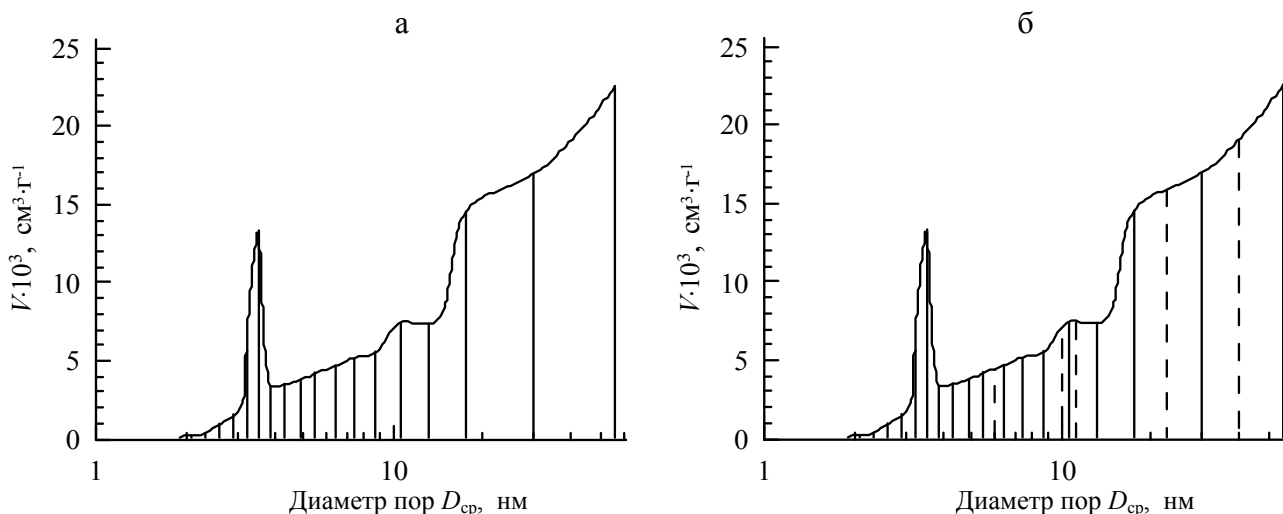


Рис. 6. Распределение пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру (десорбционная ветвь) и результаты обработки.
а — результат обработки данных рис. 5, а, (с использованием экспериментальных точек); б — то же с дополнительными точками (пунктир)

На рис. 5, а, распределение пор приведено с сохранением экспериментальных точек (что несомненно улучшает положение), на рис. 5, б, — без сохранения (что в литературе встречается чаще). Обработывая данные с рис. 5, а, (рис. 6, а), находим суммарный (общий объем) пор образца (рис. 6, а), который составляет $0.121157 \text{ см}^3/\text{г}$. Полученное значение соответствует экспериментальным данным, что неудивительно, т.к. мы знаем положение экспериментальных точек и провели линии точно через них. А если мы их не знаем?

На рис. 6, б, общий объем пор определен с использованием дополнительных точек (значений D) (нанесены пунктирными линиями) с сохранением точек рис. 6, а. Тогда получаем общий объем пор больше реального ($0.121157 \text{ см}^3/\text{г}$) и соответственно более 100%! Ну а если, не зная данных таблицы, определим значения общего объема пор по другим значениям D ? Крайне маловероятно, что нам повезет, и мы выберем (угадаем) реальные значения D , по которым построена эта кривая, и соответственно реальную величину объема пор ($0.121157 \text{ см}^3/\text{г}$). Скорее всего, значения D будут отличаться, и мы получим значения общего объема пор или меньше, или больше реального.

Кроме того, такое распределение не снимает вопроса, рассмотренного ранее, о $D_{\text{ср}}$ и диапазоне пор, относящемуся к данному параметру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, авторы считают, что представление распределения пор по их диаметру только

в координатах $dV/dD—D$ или $dV/d\log(D)—D$, а также $V—D$ неоправдано и может привести к ошибочным выводам. Наиболее корректным способом является представление данных порометрии либо в виде таблиц (см. пример выше), либо в виде гистограмм (рис. 3, 4 и [33–36]). В работе [36] (рис. 7) приведено распределение частиц по их размерам — по мнению авторов, именно так должны представляться данные и по распределению объема пор. В случае, если распределение пор по их диаметру в координатах $dV/dD—D$, $dV/d\log(D)—D$ или $V—D$ несет какую-либо другую дополнительную информацию, неизвестную авторам, то для полноты информации и достоверности их следует представлять совместно с гистограммами (рис. 8).

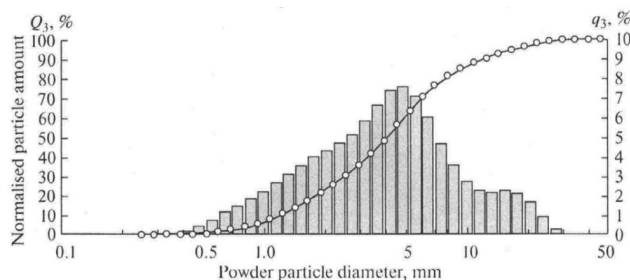


Рис. 7. Распределение размеров частиц диоксида титана [36]

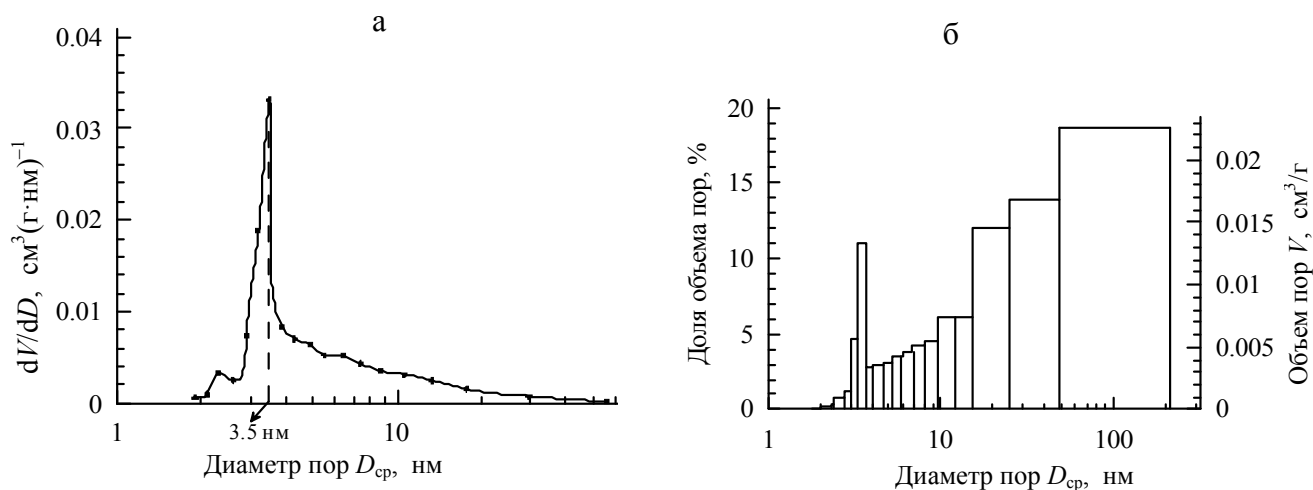


Рис. 8. Дифференциальное распределение (а) и гистограмма (б) распределения пор синтезированного образца Mg-Al СДГ по их диаметру (десорбционная ветвь)

Аналогичную проблему можно увидеть и при рассмотрении кривой распределения поверхности пор по их диаметру. Однако данный аспект выходит за рамки обсуждения, проведенного в данной работе. Возможно, после детального ознакомления с литературными данными по указанной проблеме, мы приступим к ее обсуждению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлева Н.В. Исследование характеристик пористости объемно-пористых нанокатализаторов на основе оксида алюминия и интерметаллидов системы никель-алюминий // Вопросы материаловедения. 2013. Т. 73, № 1. С. 95–101.
2. Глыздова Д.В., Смирнова Н.С., Темерев В.Л., Храмов Е.В., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г. Исследование влияния добавок цинка на структуру и каталитические свойства Pd/Al₂O₃ катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 12. С. 1575–1585.
3. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С. Получение мезопористого γ -Al₂O₃ из пептизированного органическими кислотами гидроксида алюминия // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 12. С. 1632–1639.
4. Бакланова О.Н., Княжева О.А., Лавренов А.В., Пьянова Л.Г., Пучков С.С., Кудря Е.Н., Арбузов А.Б., Митряева Н.С., Русских Г.С. Влияние параметров механической активации на изменение размеров агрегатов, текстуры и функционального состава поверхности технического углерода // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 12. С. 1654–1662.
5. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Мотина Н.В. Деструкция фосфата титана при его водной обработке // Химическая технология. 2011. № 1. С. 1–7.
6. Маслова М.В., Герасимова Л.Г. Влияние условий синтеза на формирование фосфатов титана и их сорбционные свойства // Перспективные материалы. 2015. № 7. С. 72–83.
7. Schmitt M.S, Fernandes C.P., Fabiano G.W., Bellini da Cunha Neto J.A., Rahner C.P., Santiago dos Santos V.S. Characterization of Brazilian tight gas sandstones relating permeability and Angstrom-to micron-scale pore structures // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2015. Vol. 27. P. 785–807. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.027
8. Maslova M.V., Gerasimova L.G. Ion-exchange materials based on hydroxooxotitane for waste water purification // Ecology and Safety. 2016. Vol. 10. P. 177–187. URL: <https://www.scientific-publications.net/get/1000017/1465309450699597.pdf>
9. Cervantes-Martinez C.V., Emo M., Lebeau B., Garcia-Celmad M.-J., Stébé M.-J., Blin J.-L. Insights of the kollophor/water system for the design of mesostructured silica materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2019. Vol. 285. P. 231–240. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.019
10. Xiao D., Lu Z., Jiang S., Lu S. Comparison and integration of experimental methods to characterize the full-range pore features of tight gas sandstones. A case study in Songliao Basin of China // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2016. Vol. 34. P. 1412–1421. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.08.029
11. Trublet M., Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O.N. Mild syntheses and surface characterization of amorphous TiO(OH)(H₂PO₄)·H₂O ion-exchanger // Materials Chemistry and Physics. 2016. Vol. 183. P. 467–475. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.002
12. Maslova M.V., Rusanova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G. Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties // Journal of Non-Crystalline Solids.

2012. Vol. 358. P. 2943–2950.
DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.033
13. Zhang L., Lu S., Xiao D., Gu M. Characterization of full pore size distribution and its significance to macroscopic physical parameters in tight glutenites // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2017. Vol. 38. P. 434–449. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.12.026
14. Assaker K., Lebeau B., Michelin L., Gaudin P., Carteret C., Vidal L., Bonne M., Blin J.-L. Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling // Journal of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 649. P. 1–10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.085
15. Naboulsi I., Lebeau B., Michelin L., Carteret C., Bonne M., Blin J.-L. Influence of crystallization conditions and of gaseous ammonia treatment on mesoporous TiO₂ properties // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. Vol. 262. P. 1–12. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.11.025
16. Cervantes-Martinez C. V., Emo M., García-Celma M.-J., Stébé M.J., Blin J.-L. Morphosynthesis of porous silica from biocompatible templates // Chemical Engineering Research and Design. 2019. Vol. 151. P. 179–189. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.09.006
17. Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогелевого типа // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76, № 3. С. 356–362. DOI: 10.1134/S1061933X14030089.
18. Кузнецова Т.Ф., Еременко С.И. Свойства кремнеземных мембран, полученных золь-гель-методом // Неорганические материалы. 2013. Т. 49, № 2. С. 151–157. DOI: 10.1134/S002016851302012X
19. Иванец А.И., Ратько А.И., Кузнецова Т.Ф., Воронец Е.А. Влияние термообработки на физико-химические свойства Cu- и Mg-содержащих оксидных катализаторов // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 9. С. 1028–1033. DOI: 10.1134/S0020168512090075
20. Кузнецова Т.Ф., Ратько А.И., Еременко С.И. Текстуры и адсорбционные свойства мезопористого силикофосфата // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 1. С. 82–89. DOI: 10.1134/S1061933X11060111
21. Зенковец Г.А., Шутлов А.А., Гаврилов В.Ю., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н. Формирование структуры диоксида титана, модифицированного оксидом иттрия // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 5. С. 792–799. DOI: 10.1134/S0023158407050205
22. Зима Т.М., Бакланова Н.И., Ляхов Н.З. Композиты на основе мезопористого Al₂O₃ с железо- и кобальтсодержащими наноразмерными частицами // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 8. С. 949–954. DOI: 10.1134/S0020168510080091
23. Воронцова О.А., Лебедева О.Е., Ресснер Ф. Синтез слоистых гидроксидов, устойчивых в окислительно-восстановительных средах // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 6. С. 899–902. DOI: 10.1134/S002315840906010X
24. Новосёлова Л.Ю., Сироткина Е.Е. Влияние термообработки на свойства сорбентов, полученных из осадка водоподготовки // Журнал физической химии. 2009. Т. 83, № 12. С. 2330–2335. DOI: 10.1134/S003602440912022X
25. Атякишева Л.Ф., Чухрай Е.С., Иванова И.И., Князева Е.Е., Овсянников Р.А. Кинетика адсорбции гемоглобина на силикатных адсорбентах // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 6. С. 1187–1191. DOI: 10.1134/S0036024410060324
26. Дектерев А.А., Осипов П.В., Чернецкий М.Ю., Рыжков А.Ф. Влияние скорости предварительного нагрева угольной пыли на реакционную способность коксового остатка // Химия твердого топлива. 2017. № 1. С. 21–27. DOI: 10.3103/S0361521917010037
27. Julve D., Ramos J., Pérez J., Menéndez M. Analysis of mercury porosimetry curves of precipitated silica, as an example of compressible porous solids // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. Vol. 357. P. 1319–1327. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.042
28. Hua J. Synthesis and characterization of bentonite based inorgano-organocomposites and their performances for removing arsenic from water // Applied Clay Science. 2015. Vol. 114. P. 239–246. DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.005
29. Zaleski R., Kierys A., Grochowicz M., Dziadosz M., Goworek J. Synthesis and characterization of nanostructural polymer-silica composite: Positron annihilation lifetime spectroscopy study // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 358. P. 268–276. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.03.008
30. Маслова М.В., Герасимова Л.Г. Влияние химической модификации на структурные и сорбционные свойства фосфатов титана // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 1. С. 3–9. DOI: 10.1134/S1070427211010010
31. Матвеев В.А., Майоров Д.В. Способ получения слоистого гидроксида магния и алюминия. Патент РФ № 2678007, 05.12.2017.
32. Матвеев В.А., Копкова Е.К., Майоров Д.В., Михайлова О.Б. Новый подход к синтезу Mg–Al слоистых гидроксидов // Химическая технология. 2020. № 2. С. 57–63. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63
33. 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 // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 11. С. 1729–1735. DOI: 10.1134/S1070427212110018
34. Zhang Z., Yang Z. Theoretical and practical discussion of measurement accuracy for physisorption with micro- and mesoporous materials // Chinese Journal of Catalysis. 2013. Vol. 34. P. 1797–1810. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60601-9

35. Fedoročková A., Plešingerová B., Sučik G., Raschman P., Doráková A. Characteristics of amorphous silica prepared from serpentinite using various acidifying agents // International Journal of Mineral Processing. 2014. Vol. 130. P. 42–47. DOI: 10.1016/j.minpro.2014.05.005
36. Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Маслова М.В., Гладких С.Н., Гараева Г.Р., Колобкова В.М. Синтез рутилового диоксида титана из минерального сырья России // Клеи, герметики, технологии. 2016. № 7. С. 6–10. DOI: 10.1134/S1995421217010099

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты (Майоров Д.В.)

Институт проблем промышленной экологии Севера (ИППЭС КНЦ РАН), г. Апатиты (Горбачева Т.Т.)

ФГАОУ ВО "Севастопольский государственный университет", Политехнический институт, г. Севастополь (Веляев Ю.О.)

Контакты: Майоров Дмитрий Владимирович, d.maigorov@ksc.ru

Материал поступил в редакцию 27.04.2020

CORRECT INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA ON PORE DISTRIBUTION

D. V. Mayorov¹, T. T. Gorbacheva², Yu. O. Velyaev³

¹*Tananayev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals (ИХТРЕМС КНЦ РАН), Apatity, Russia*

²*Institute of Industrial Ecology of the North (ИПЭС КНЦ РАН), Apatity, Russia*

³*Polytechnical Institute, Sevastopol State University, Sevastopol, Russia*

The paper reveals that in the graphical interpretation of the experimental data of the porosimetry of samples of any products, the most complete information and practical interest are histograms of the distribution of pores by their diameter. According to such a histogram, it is possible to say exactly what volume pores have in one or another range of their diameters. Presentation of experimental data in the form of graphs in the coordinates (dV/dD , D) or ($dV/d\log(D)$, D), as well as (V , D) is not of practical (scientific) interest and may lead to incorrect conclusions about the predominance of a certain diameter and other errors in the pore sample. If the pore diameter distribution in the coordinates (dV/dD , D), ($dV/d\log(D)$, D) or (V , D) carries any other additional information unknown to researches, then for completeness of information and reliability, they should be presented together with histograms.

Keywords: structural and surface properties, porosimetry, pore volume, pore diameter, pore volume distribution

REFERENCES

1. Yakovleva N.V. [Study of the porous characteristics of nanocatalysts based on aluminum oxide and intermetallic compounds of nickel-aluminum]. *Voprosy Materialovedeniya* [Materials science questions], 2013, vol. 73, no. 1, pp. 95–101.
URL: [http://crism-prometey.org/en/science/editions/English1\(73\)2013.pdf](http://crism-prometey.org/en/science/editions/English1(73)2013.pdf)
2. Glyzdova D.V., Smirnova N.S., Temerev V.L., Khramov E.V., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Shlyapin D.A., Tsyurul'nikov P.G. [Study of the Influence Exerted by Zinc Additive on the Structure and Catalytic Properties of Pd/Al₂O₃ Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation of Acetylene]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2017, vol. 90, no. 12, pp. 1575–1585. DOI: 10.1134/S1070427217120035
3. Tregubenko V.Y., Udras I.E., Belyi A.S. [Preparation of Mesoporous γ -Al₂O₃ from Aluminum Hydroxide Peptized with Organic Acids]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian

- Journal of Applied Chemistry], 2017, vol. 90, no. 12, pp. 1632–1639. DOI: 10.1134/S1070427217120102
4. Baklanova O.N., Knyazheva O.A., Lavrenov A.V., P'yanova L.G., Puchkov S.S., Kudrya E.N., Arbuzov A.B., Mitryaeva N.S. Russkikh G.S. [Influence of Mechanical Activation Parameters on the Aggregate Size, Texture, and Functional Composition of the Surface of Carbon Black]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2017, vol. 90, no. 12, pp. 1654–1662. DOI: 10.1134/S1070427217120138]1
 5. Maslova M.V., Gerasimova L.G., Motina N.V. [Destruction of titanium phosphate during its aqueous treatment]. *Khimicheskaya Tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2011, no. 1, pp. 1–7. (In Russ.).
 6. Maslova M.V., Gerasimova L.G. [Effect of synthesis conditions on the structure and properties of the titanium phosphate]. *Perspektivnye Materialy* [Perspective materials], 2015, no. 7, pp. 72–83. (In Russ.).
 7. Schmitt M.S., Fernandes C.P., Fabiano G.W., Bellini da Cunha Neto J.A., Rahner C.P., Santiago dos Santos V.S. Characterization of Brazilian tight gas sandstones relating permeability and Angstrom-to micron-scale pore structures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, vol. 27, pp. 785–807. DOI: 10.1016/j.jngse.2015.09.027
 8. Maslova M.V., Gerasimova L.G. Ion-exchange materials based on hydroxooxotitane for waste water purification. *Ecology and Safety*, 2016, vol. 10, pp. 177–187. URL: <https://www.scientific-publications.net/get/1000017/1465309450699597.pdf>
 9. Cervantes-Martinez C.V., Emo M., Lebeau B., Garcia-Celma M.-J., Stébé M.-J., Blin J.-L. Insights of the kollophor/water system for the design of mesostructured silica materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, vol. 285, pp. 231–240. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.05.019
 10. Xiao D., Lu Z., Jiang S., Lu S. Comparison and integration of experimental methods to characterize the full-range pore features of tight gas sandstone. A case study in Songliao Basin of China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 34, pp. 1412–1421. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.08.029
 11. Trublet M., Maslova M.V., Rusanova D., Antzutkin O.N. Mild syntheses and surface characterization of amorphous $\text{TiO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{PO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ion-exchanger. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, vol. 183, pp. 467–475. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.09.002
 12. Maslova M.V., Rusanova D., Naydenov V., Antzutkin O.N., Gerasimova L.G. Extended study on the synthesis of amorphous titanium phosphates with tailored sorption properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, pp. 2943–2950. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.06.033
 13. Zhang L., Lu S., Xiao D., Gu M. Characterization of full pore size distribution and its significance to macroscopic physical parameters in tight glutenites. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2017, vol. 38, pp. 434–449. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.12.026
 14. Assaker K., Lebeau B., Michelin L., Gaudin P., Carteret C., Vidal L., Bonne M., Blin J.-L. Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 649, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.07.085
 15. Naboulsi I., Lebeau B., Michelin L., Carteret C., Bonne M., Blin J.-L. Influence of crystallization conditions and of gaseous ammonia treatment on mesoporous TiO₂ properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 262, pp. 1–12. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.11.025
 16. Cervantes-Martinez C.V., Emo M., Garcia-Celma M.-J., Stébé M.-J., Blin J.-L. Morphosynthesis of porous silica from biocompatible templates. *Chemical Engineering Research and Design*, 2019, vol. 151, pp. 179–189. DOI: 10.1016/j.cherd.2019.09.006
 17. Kuznetsova T.F., Eremenko S.I. [Synthesis of aerogel-type mesoporous silica]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal], 2014, vol. 76, no. 3, pp. 356–362. DOI: 10.1134/S1061933X14030089 (In Russ.).
 18. Kuznetsova T.F., Eremenko S.I. [Properties of sol-gel derived silica membranes]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2013, vol. 49, no. 2, pp. 151–157. DOI: 10.1134/S002016851302012X (In Russ.).
 19. Ivanets A.I., Rat'ko A.I., Kuznetsova T.F., Voronets E.A. [Effect of heat treatment on the physicochemical properties of Cu- and Mn-containing oxide catalysts]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2012, vol. 48, no. 9, pp. 1028–1033. DOI: 10.1134/S0020168512090075 (In Russ.).
 20. Kuznetsova T.F., Rat'ko A.I., Eremenko S.I. [Textural and adsorption properties of mesoporous silicophosphate]. *Kolloidnyj zhurnal* [Colloid Journal], 2012, vol. 74, no. 1, pp. 82–89. DOI: 10.1134/S1061933X11060111 (In Russ.).
 21. Zenkovets G.A., Shutilov A.A., Gavrilov V.Yu., Tsybulya S.V., Kryukova G.N. [Formation of the structure of cerium oxide-modified titanium dioxide]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2007, vol. 48, no. 5, pp. 792–799. DOI: 10.1134/S0023158407050205 (In Russ.).
 22. Zima T.M., Baklanova N.I., Lyakhov N.Z. [Composites of mesoporous Al₂O₃ and Fe- or Co-containing nanoparticles]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2010, vol. 46, no. 8, pp. 949–954. DOI: 10.1134/S0020168510080091 (In Russ.).
 23. Vorontsova O. A., Lebedeva O. E., Roessner F. [Synthesis of layered hydroxides stable in redox media]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2009, vol. 50, no. 6, pp. 899–902. DOI: 10.1134/S002315840906010X (In Russ.).
 24. Novoselova L.Y., Sirotkina E.E. [The influence of thermal treatment on the properties of sorbents prepared from water conditioning precipitates]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2009, vol. 83, no. 12, pp. 2330–2335. DOI: 10.1134/S003602440912022X (In Russ.).
 25. Atyaksheva L.F., Chukhrai E.S., Ivanova I.I., Knyazheva E.E., Ovsyannikov R.A. [Adsorption kinetics of hemoglobin onto silicate adsorbents]. *Zhurnal fizicheskoy himii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2010, vol. 84, no. 6, pp. 1187–1191. DOI: 10.1134/S0036024410060324 (In Russ.).
 26. Dekterev A.A., Chernetskiy M.Y., Osipov P.V., Ryzhkov A.F. [Effect of the rate of pulverized coal preheating

- on char reactivity]. *Himiya tverdogo topliva* [Solid Fuel Chemistry], 2017, no. 1, pp. 21–27. DOI: 10.3103/S0361521917010037 (In Russ.).
27. Julve D., Ramos J., Pérez J., Menéndez M. Analysis of mercury porosimetry curves of precipitated silica, as an example of compressible porous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, pp. 1319–1327. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.042
 28. Hua J. Synthesis and characterization of bentonite based inorgano–organo-composites and their performances for removing arsenic from water. *Applied Clay Science*, 2015, vol. 114, pp. 239–246. DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.005
 29. Zaleski R., Kierys A., Grochowicz M., Dziadosz M., Goworek J. Synthesis and characterization of nanostructural polymer–silica composite: Positron annihilation lifetime spectroscopy study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, vol. 358, pp. 268–276. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.03.008
 30. Maslova M.V., Gerasimova L.G. [The Influence of Chemical Modification on Structure and Sorption Properties of Titanium Phosphates]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2011, vol. 84, no. 1, pp. 3–9. DOI: 10.1134/S1070427211010010 (In Russ.).
 31. Matveev V.A., Majorov D.V. *Sposob polucheniya sloistogo gidroksida magniya i alyuminiya* [Method of obtaining layered hydroxide of magnesium and aluminium]. Patent RF no. 2678007. Prioritet 05.12.2017. (In Russ.).
 32. Matveev V.A., Koptkova E.K., Majorov D.V., Mikhajlova O.B. [New approach to the synthesis of Mg-Al layered hydroxides]. *Khimicheskaya Tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2020, no. 2, pp. 57–63. DOI: 10.31044/1684-5811-2020-21-2-57-63 (In Russ.).
 33. Zakharov V.I., Matveev V.A., Mayorov D.V., Balbukova A.A., Kondratenko T.V., Knyazeva A.I. [A study of the effect of nepheline acid processing conditions on structural-surface properties of silica products formed]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2012, vol. 85, no. 11, pp. 1729–1735. DOI: 10.1134/S1070427212110018 (In Russ.).
 34. Zhang Z., Yang Z. Theoretical and practical discussion of measurement accuracy for physisorption with micro- and mesoporous materials. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, vol. 34, pp. 1797–1810. DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60601-9
 35. Fedoročková A., Plešingerová B., Sučík G., Raschman P., Doráková A. Characteristics of amorphous silica prepared from serpentinite using various acidifying agents. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, vol. 130, pp. 42–47. DOI: 10.1016/j.minpro.2014.05.005
 36. Gerasimova L.G., Shchukina E.S., Maslova M.V., Gladkikh S.N., Garaeva G.R., Kolobkova V.M. [Synthesis of Rutile Titanium Dioxide from Russian Raw Materials]. *Klei, germetiki, tekhnologii* [Polymer Science, Series D], 2016, no. 7, pp. 6–10. DOI: 10.1134/S1995421217010099 (In Russ.).

Contacts: *Mayorov Dmitriy Vladimirovich*,
d.maivorov@ksc.ru

Article received by the editorial office on 27.04.2020