

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec

## Powierzchniowe i strukturalne właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych żeli krzemionkowych

Porowate żele krzemionkowe są szeroko stosowane w wielu dziedzinach współczesnej nauki i nowoczesnej technologii jako adsorbenty, nośniki katalizatorów, wypełniacze, wypełnienia kolumn chromatograficznych itp. [1–3]. Wiele z tych zastosowań wynika z bardzo dużej powierzchni właściwej, ściśle określonych wymiarów ziaren i wymiarów porów znajdujących się wewnątrz tych ziaren oraz dużej mechanicznej, termicznej i chemicznej trwałości tych adsorbentów [1–3]. Inną ważną zaletą porowatych żeli krzemionkowych jest ich duża powierzchniowa reaktywność w stosunku do wielu reagentów, która pozwala na otrzymanie porowatych żeli krzemionkowych o pożądanym właściwościach powierzchniowych. Stąd też żele te są szeroko stosowane do rozdzielania mieszanin (w wysokosprawnej chromatografii cieczowej, chromatografii jonowej, chromatografii gazowej), katalizie i biochemii. Na przykład chemiczne przyłączenie organicznych silanów do powierzchni porowatych krzemionek jest powszechnie znaną metodą przyłączania rozmaitych ligandów o zróżnicowanych wymiarach i właściwościach chemicznych [3]. W efekcie prowadzi to do otrzymania materiałów porowatych o wysokiej stabilności mechanicznej i chemicznej, o ściśle określonych wymiarach porów, mających dużą objętość i powierzchnię właściwą oraz pożądaną właściwości chemiczne powierzchni.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było zaprezentowanie sposobu charakterystyki powierzchniowych i strukturalnych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych żeli krzemionkowych za pomocą niskotemperaturowej ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) adsorpcji azotu. W wypadku żeli krzemionkowych równie ważnymi problemami jak synteza, modyfikacja i zastosowanie jest charakterystyka ich właściwości powierzchniowych i struktury porowatej. Praca ta jest więc próbą przedstawienia kompleksowej charakterystyki niemodyfikowanych i modyfikowanych porowatych żeli krzemionkowych na podstawie pomiarów adsorpcji azotu w szerokim przedziale ciśnień względnych. Proponowane metody pozwalają określić powierzchnię właściwą, objętość porów i funkcję rozkładu ich objętości.

Adsorpcja azotu w temperaturze  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  jest standardową, szeroko stosowaną metodą do wyznaczania powierzchni właściwej i funkcji rozkładu objętości mezoporowatych adsorbentów. Technika ta jest także ciągle stosowana do określania mikroporowatości adsorbentów [4]. Jednakże metoda ta jest niezwykle rzadko doceniana, jeśli chodzi o analizę danych adsorpcyjnych w obszarze niskich równowagowych ciśnień

względnych, chociaż dostarcza ona ciekawych danych o właściwościach powierzchniowych porowatego adsorbentu [5]. Współczesna aparatura adsorpcyjna pozwala na niskociśnieniowe pomiary nawet dla ciśnienia względnego rzędu  $10^{-7}$ . Biorąc to wszystko pod uwagę, najlepiej jest mierzyć dane adsorpcyjne azotu w jak najszerszym przedziale ciśnień względnych, tj. od około  $10^{-7}$  do około 1,0, aby uzyskać pełną informację o powierzchni właściwej, porowatości i właściwościach powierzchniowych badanego adsorbentu na podstawie pojedynczej izotermy adsorpcji. Jak powszechnie wiadomo [4], porowate adsorbenty (węgle aktywne, aktywne włókna węglowe, sita molekularne, żele krzemionkowe itp.) zazwyczaj wykazują silną strukturalną oraz powierzchniową niejednorodność. Ta pierwsza właściwość wynika z obecności porów o zróżnicowanych wymiarach i kształtach. Ta druga natomiast jest wynikiem powierzchniowej nieregularności, szorstkości i obecności domieszek nieorganicznych (w tym obcych atomów) oraz rozmaitych grup funkcyjnych. Oczywiście na przebieg procesu adsorpcyjnego na powierzchniach ciał stałych wpływa zarówno strukturalna jak i powierzchniowa niejednorodność i dlatego trudno jest oszacować udział każdej z tych niejednorodności. We wcześniejszych pracach na temat adsorpcji azotu na mezoporowatych krzemionkach Jaroniec i współpracownicy [6–9] dążyli do rozdzielania udziału tych efektów. Stwierdzono, że właściwości adsorpcyjne porowatych krzemionek w obszarze niskich równowagowych ciśnień względnych różnią się od właściwości wielu innych adsorbentów, takich jak grafityzowane i niegrafityzowane węgle, porowate tlenki cyrkonu, tytanu czy glinu [6,10]. Adsorpcja azotu w przedziale niskich ciśnień na wielu konwencjonalnych oraz uporządkowanych mezoporowatych krzemionkach (np. MCM-41) ma podobny przebieg, co świadczy o podobnych właściwościach tych materiałów. Podobieństwo to pozwala na łatwą detekcję mikroporowatości, nawet jeśli jej udział w strukturze porowatej jest stosunkowo mały. Ponadto adsorpcja azotu wydaje się być przydatna w badaniach chemicznej modyfikacji powierzchni adsorbentów krzemionkowych za pomocą silanów. W wyniku tej modyfikacji następuje wyraźna zmiana właściwości powierzchniowych adsorbentu, bezpośrednio wynikająca z chemicznej natury przyłączonych grup funkcyjnych [11,12]. Przytoczone rozważania wskazują, że adsorpcja azotu jest bardzo cenną techniką, pozwalającą analizować zarówno strukturę porowatą, jak i właściwości powierzchniowe niemodyfikowanych i modyfikowanych mezoporowatych żeli krzemionkowych.

Zgodnie z zaleceniem IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) [13,14] pory, z punktu widzenia ich liniowych wymiarów, klasyfikuje się na mikropory (o średnicy mniejszej od 2 nm), mezopory (o średnicy 2–50 nm) i makropory (o średnicy większej od 50 nm). Dla mezoporowatych żeli

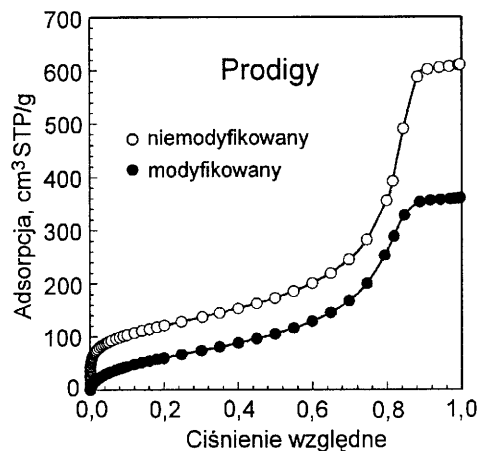
krzemionkowych najczęściej otrzymuje się izotermę adsorpcyjno-desorpcyjną azotu IV typu, zgodnie z klasyfikacją IUPAC [13]. Izotermę tę zazwyczaj zawierają wyraźnie wykształconą pętlę histerezy w okolicach ciśnienia względnego 0,4, wynikającą z kondensacji kapilarnej azotu w mezoporach. Jednakże jeśli wielkość mezoporów nie osiąga wymiaru około 4 nm, to nie stwierdza się wówczas odwracalności procesu adsorpcyjno-desorpcyjnego. Zgodnie z zaleceniami IUPAC [13] pętlę histerezy klasyfikuje się na cztery typy, od H1 do H4. Dwie z nich, H1 i H2, zazwyczaj obserwuje się dla większości mezoporowatych krzemionek. Pętle histerezy typu H1 mają dwie równoległe, prawie pionowe, gałęzie; są one często obserwowane dla materiałów złożonych z dużych aglomeratów. Pętle histerezy typu H2 mają trójkątny kształt i bardzo stromą gałąź desorpcyjną. Obserwuje się ją najczęściej dla wielu porowatych nieorganicznych tlenków.

Przedstawione rozważania wskazują, jak ważne są pomiary adsorpcji azotu w charakterystyce niemodyfikowanych i modyfikowanych mezoporowatych krzemionek. Wysokociśnieniowe dane adsorpcyjne pozwalają dokładnie charakteryzować mezoporowatą strukturę adsorbentu, dostarczając wartość powierzchni właściwej i funkcję rozkładu objętości porów. Niskociśnieniowe dane adsorpcyjne pozwalają na skuteczne badanie właściwości powierzchniowych tych materiałów i śledzenie zmian tych właściwości w wyniku modyfikacji powierzchni. W dalszej części pracy przedstawiono szczegółowe sposoby charakterystyki powierzchniowych i strukturalnych właściwości niemodyfikowanego i modyfikowanego żelu krzemionkowego.

## Część doświadczalna

Do badań wytypowano żel krzemionkowy Prodigy (partia #960433), otrzymany z *Phenomenex* (Torrance, California, USA). Zgodnie z informacją producenta, krzemionka charakteryzuje się średnim wymiarem porów równym 10 nm i wymiarem cząstek równym 5  $\mu\text{m}$ . Próbkę żelu krzemionkowego poddano silanizacji za pomocą n-oktylodimetylochlorosilanu. Szczegółowy sposób modyfikacji opisano w pracy [15]. Modyfikacja ta doprowadziła do wytworzenia fazy oktylowej. Tak modyfikowany żel krzemionkowy oznaczono jako Prodigy-C. Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że powierzchniowe pokrycie fazą oktylową wynosi 3,11 mol/m<sup>2</sup>, co odpowiada zawartość węgla 13,15% wag. [15]. Dla niemodyfikowanego (Prodigy) i modyfikowanego (Prodigy-C) żelu krzemionkowego wyznaczono niskotemperaturowe (-196 °C) izotermę adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od około 10<sup>-6</sup> do około 1,0 [15]. Do pomiarów wykorzystano objętościowy analizator adsorpcyjny ASAP-2010 firmy *Micromeritics* (Norcross, Georgia, USA). Analizator ten jest wyposażony w trzy typy reduktorów ciśnieniowych, tj. 1000, 10 i 1 mm Hg, które zapewniają bardzo dużą dokładność i precyzję pomiarów, nawet dla stosunkowo małych ciśnień względnych rzędu 10<sup>-7</sup>+10<sup>-6</sup>. Mierzono objętość zaadsorbowanego azotu w temperaturze -196 °C jako funkcję równowagowego ciśnienia (p) w przedziale od około 10<sup>-4</sup> do ciśnienia pary nasyconej. Odpowiadało to przedziałowi ciśnień względnych od około 10<sup>-6</sup> do 1,0. W pomiarach stosowano bardzo czysty azot (99,998%) otrzymany z firmy *Praxair Distribution* (Canton, Ohio, USA). Przed pomiarami próbki żeli krzemionkowych zostały odgazowane w temperaturze 200 °C w ciągu 2 godz. pod ciśnieniem 10<sup>-4</sup> mm Hg.

Doświadczalne izotermę adsorpcji azotu w temperaturze -196 °C dla niemodyfikowanego (Prodigy) i modyfikowanego (Prodigy-C) żelu krzemionkowego (w skali liniowej) przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Niskotemperaturowe (-196 °C) izotermę adsorpcji azotu na żelu krzemionkowym

Na osi rzędnych pokazano ilość zaadsorbowanego azotu, wyrażoną w cm<sup>3</sup> STP na gram żelu krzemionkowego, natomiast na osi odciętych – ciśnienie względne azotu (p/p<sub>0</sub>). Jakościowa ocena właściwości adsorpcyjnych badanych adsorbentów przeprowadzona na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji azotu (rys.1) wskazuje, że proces modyfikacji żelu krzemionkowego za pomocą n-oktylodimetylochlorosilanu powodował zmniejszenie adsorpcji w całym zakresie ciśnień względnych.

## Dyskusja wyników

Do wyznaczenia powierzchni właściwej badanych żeli krzemionkowych zastosowano metodę Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [16]. Metoda BET, zaproponowana ponad 60 lat temu, jest najpowszechniej stosowaną metodą wyznaczenia powierzchni właściwej adsorbentów na podstawie danych adsorpcyjnych. Podstawowym założeniem tej metody jest możliwość wykorzystania równania Langmuira dla każdej, tworzącej się na powierzchni adsorbentu, warstwy adsorpcyjnej. W teorii BET występuje więc zlokalizowana adsorpcja wielowarstwowa, przebiegająca na jednorodnej energetycznie powierzchni. Liniowa postać równania BET jest następująca:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (1)$$

gdzie  $a_m$  oznacza pojemność monowarstwy, natomiast  $C$  jest stałą zależną od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji. Oczywiście w równaniu (1) parametr  $a$  jest wielkością adsorpcji, zaś  $p/p_0$  jest ciśnieniem względnym dla doświadczalnie wyznaczonej izoterm adsorpcji. Pojemność monowarstwy ( $a_m$ ) pozwala określić powierzchnię właściwą adsorbentu ( $S_{BET}$ ) z zależności:

$$S_{BET} = a_m \omega N_A \quad (2)$$

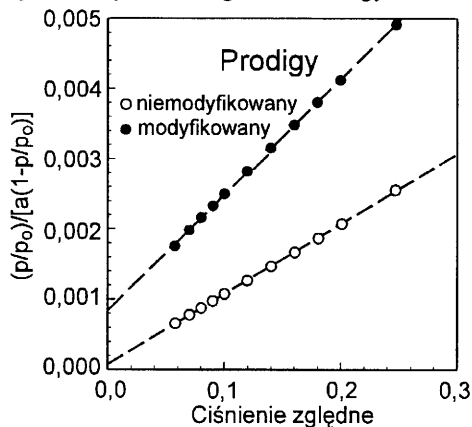
gdzie  $\omega$  jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w warstwie monomolekularnej, tzw. powierzchnią siadania, równą 0,162 nm<sup>2</sup>, natomiast  $N_A$  jest liczbą Avogadra.

Na rysunku 2 przedstawiono doświadczalne izotermę adsorpcji azotu dla badanych żeli krzemionkowych we

Tabela 1. Parametry struktury porowej niemodyfikowanego (Prodigy) i modyfikowanego (Prodigy-C) żelu krzemionkowego wyznaczone za pomocą metod BET i  $\alpha_s$  na podstawie niskotemperaturowych ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) izoterm adsorpcji azotu

Żel krzemionkowy	Metoda BET				Metoda $\alpha_s$	
	$a_m$ cm <sup>3</sup> STP/g	C	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	p/p <sub>0</sub>	$S_{g,\alpha_s}$ m <sup>2</sup> /g	$V_{p,g,\alpha_s}$ cm <sup>3</sup> /g
Prodigy	99,5	130	433	0,06+0,25	437	0,90
Prodigy-C	57,7	21	251	0,06+0,25	254	0,53

współrzędnych liniowego równania BET (1), natomiast w tabeli 1 wartości pojemności monowarstwy ( $a_m$ ), stałej C, powierzchni właściwej żeli krzemionkowych ( $S_{BET}$ ) i przedziału ciśnień względnych, dla którego wyznaczano parametry równania BET. Parametry równania BET wskazują, że proces modyfikacji żelu krzemionkowego Prodigy spowodował zmniejszenie powierzchni właściwej modyfikowanego żelu Prodigy-C niemal o połowę w stosunku do powierzchni właściwej niemodyfikowanego żelu Prodigy.

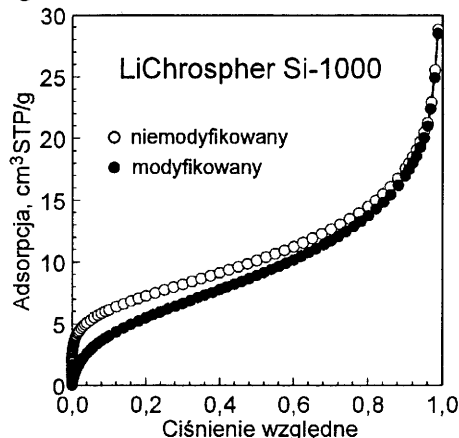
Rys. 2. Niskotemperaturowe ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) izotermy adsorpcji azotu w współrzędnych przostoliniowego równania BET (1) na żelu krzemionkowym

Drugą metodą, jaką wykorzystano do oceny właściwości powierzchniowych i strukturalnych niemodyfikowanego i modyfikowanego żelu krzemionkowego, była metoda  $\alpha_s$  zaproponowana w pracy [17]. Jest to powszechnie znana i szeroko stosowana porównawcza metoda analizy izoterm adsorpcji w szerokim przedziale ciśnień względnych. W metodzie tej doświadczalną izotermę adsorpcji, zmierzoną dla badanego adsorbentu porowatego, porównuje się z izotermą adsorpcji zmierzoną dla standardowego – nieporowatego – adsorbentu odniesienia. Szczególnie ważne w metodzie  $\alpha_s$  jest to, aby właściwości powierzchniowe adsorbentu porowatego i nieporowatego adsorbentu odniesienia były jak najbardziej zbliżone. Stąd wynika właśnie konieczność bardzo starannego doboru standardowego adsorbentu odniesienia i wyznaczenia na nim stosownej izoterm adsorpcji. W metodzie  $\alpha_s$  wartości adsorpcji na nieporowatym adsorbencie są wyrażone w postaci zredukowanej standardowej adsorpcji  $\alpha_s$ , która jest stosunkiem wartości adsorpcji ( $a_s$ ) dla danego ciśnienia względnego ( $p/p_0$ ) do wartości adsorpcji ( $a_{0,4}$ ), odpowiadającej ciśnieniu względnemu  $p/p_0=0,4$ :

$$\alpha_s = \frac{a_s}{a_{0,4}} \quad (3)$$

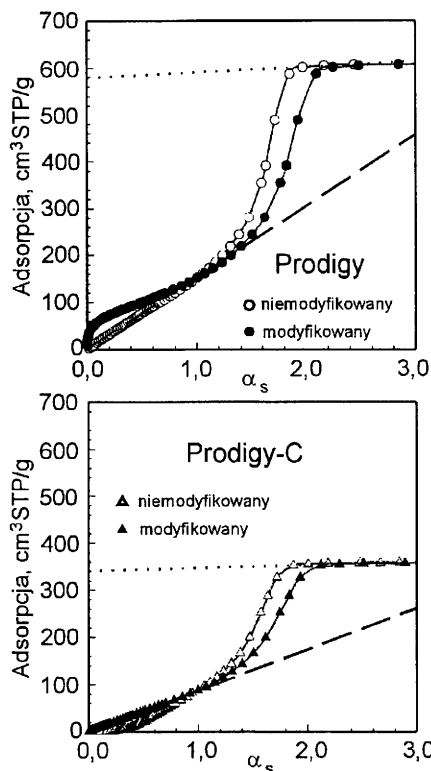
Wartość  $a_{0,4}$  przyjmuje się dlatego, gdyż odpowiadające tej wartości ciśnienie  $p/p_0=0,4$  jest wystarczające do całkowitego zapelnienia mikroporów cząsteczkami azotu. W niniejszej pracy wykorzystano dwojaki rodzaj danych standardowe. Po pierwsze, wykorzystano standardowe dane niskotemperaturowej ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) adsorpcji azotu na niemodyfikowanej,

makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 [18]. Po drugie, wykorzystano również standardowe dane niskotemperaturowej ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) adsorpcji azotu na modyfikowanej oktylodimetylosilanem makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 [19]. W celu porównania przebiegu standardowych izoterm adsorpcji azotu na niemodyfikowanej i modyfikowanej makroporowatej (praktycznie nieporowatej) krzemionce LiChrospher Si-1000 obie izotermy przedstawiono na rysunku 3 w układzie współrzędnych – adsorpcja azotu w cm<sup>3</sup> STP na gram adsorbentu w funkcji ciśnienia względnego.

Rys. 3. Niskotemperaturowe ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) izotermy adsorpcji azotu na makroporowatym żelu krzemionkowym LiChrospher Si-1000

Z rysunku tego wynika, że obie izotermy różniły się najbardziej w obszarze niskich równowagowych ciśnień względnych, natomiast w obszarze wysokich ciśnień względnych (powyżej 0,6) izotermy te różniły się nieznacznie. Porównując wartości adsorpcji na porowatym niemodyfikowanym i modyfikowanym żelu krzemionkowym (rys.1) z wartościami adsorpcji na nieporowatej modyfikowanej i niemodyfikowanej krzemionce (rys.3) należy stwierdzić, że wartości te na tych ostatnich adsorbentach były nieporównywalnie mniejsze. Wynikało to ze znacznie mniejszej powierzchni właściwej niemodyfikowanej nieporowatej krzemionki LiChrospher Si-1000 ( $S_{BET}=26,2\text{ m}^2/\text{g}$ ) [18] oraz powierzchni właściwej modyfikowanej nieporowatej krzemionki LiChrospher Si-1000 ( $S_{BET}=22,6\text{ m}^2/\text{g}$ ) [19]. Wykresy  $\alpha_s$  sporządzono przez porównanie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu uzyskanych na niemodyfikowanym żelu krzemionkowym Prodigy i modyfikowanym żelu krzemionkowym Prodigy-C z danymi otrzymanymi na niemodyfikowanym standardzie LiChrospher Si-1000 i modyfikowanym standardzie LiChrospher Si-1000 (rys.4).

Na górnym rysunku przedstawiono wykresy  $\alpha_s$  dla niemodyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy otrzymane przy zastosowaniu standardu niemodyfikowanego i modyfikowanego, natomiast na rysunku dolnym przedstawiono wykresy  $\alpha_s$  dla modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C, otrzymane podobnie jak poprzednio przy zastosowaniu obu



Rys. 4. Wykresy  $\alpha_s$  wyznaczone dla żelu krzemionkowego przy użyciu standardowych danych adsorpcji azotu na makroporowatym żelu krzemionkowym LiChrospher Si-1000

standardów. Tak otrzymane wykresy  $\alpha_s$  stanowiły podstawę do wyznaczenia następujących parametrów struktury porowatej żeli krzemionkowych:

– powierzchni właściwej adsorbentu ( $S_{c,\alpha_s}$ ); dla małych wartości  $\alpha_s$  współczynnik kierunkowy prostej (przerwanej)  $\kappa$ , przechodzącej przez początek układu współrzędnych, był związany z powierzchnią całkowitą żelu krzemionkowego zależnością:

$$S_{c,\alpha_s} = \kappa \frac{a_s^0}{a_{0,4}} N_A \omega \quad (4)$$

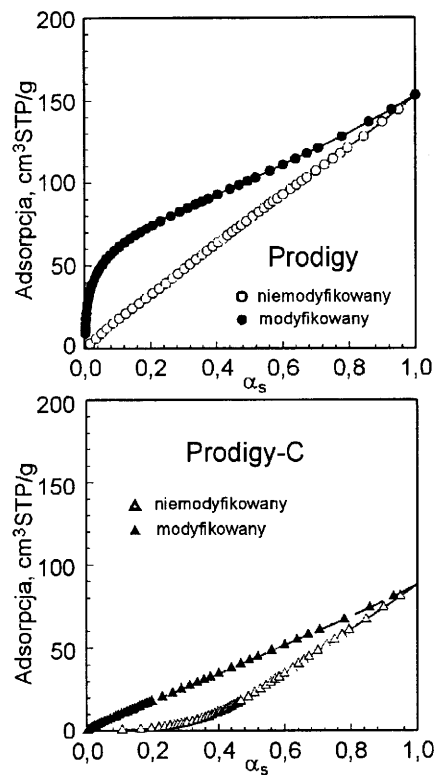
gdzie  $a_s^0$  jest pojemnością monowarstwy nieporowatego standardowego adsorbentu,  $a_{0,4}$  jest wartością adsorpcji na nieporowatym standardowym adsorbencie dla  $p/p_0=0,4$ ; stałe  $N_A$  i  $\omega$  zostały opisane w równaniu (2),

– objętości porów ( $V_{p,\alpha_s}$ ); prosta (kropkowana) dla dużych wartości  $\alpha_s$  odcina na osi rzędnych wartość adsorpcji równą pojemności adsorpcyjnej porów  $a_p^0$ , która jest związana z objętością porów:

$$V_{p,\alpha_s} = a_p^0 \cdot 0,0015468 \quad (5)$$

gdzie 0,0015468 jest stałą do przeliczania objętości zaadsorbowanego azotu w  $\text{cm}^3\text{STP/g}$  na objętość ciekłego azotu w  $\text{cm}^3/\text{g}$  w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$ .

Wykresy  $\alpha_s$  dla niemodyfikowanego żelu Prodigy i modyfikowanego żelu Prodigy-C dla małych pokryć powierzchni przedstawiono na rysunku 5. Ilustrują one różnice właściwości powierzchniowych niemodyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy w stosunku do standardu niemodyfikowanego LiChrospher Si-1000 i standardu modyfikowanego LiChrospher Si-1000 (rysunek górny) oraz dla modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C w stosunku do tych standardów (rysunek dolny). W wypadku pełnej zgodności właściwości powierzchniowych adsorbentu porowatego i nieporowatego



Rys. 5. Wykresy  $\alpha_s$  dla małych pokryć powierzchni wyznaczone dla żelu krzemionkowego przy użyciu standardowych danych adsorpcji azotu na makroporowatym żelu krzemionkowym LiChrospher Si-1000

standardu punkty doświadczalne układały się wzdłuż linii prostej, jak to miało miejsce dla niemodyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy i niemodyfikowanego standardu, a także dla modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C i modyfikowanego standardu (rys.5). Tak więc takie przedstawienie wykresów  $\alpha_s$  pozwala właściwie ocenić, na ile zastosowany adsorbent standardowy odpowiada swoimi właściwościami powierzchniowymi badanemu adsorbentowi porowatemu. Szczegółowe omówienie tych zagadnień zostało przedstawione przez Jarońca i Kaneko w pracy [20]. Wyznaczone za pomocą metody  $\alpha_s$  parametry struktury porowatej niemodyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy, przy wykorzystaniu niemodyfikowanego standardu oraz modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C i modyfikowanego standardu, przedstawiono w tabeli 1. Porównując wartości powierzchni właściwej żeli krzemionkowych wyznaczone za pomocą metod BET i metody  $\alpha_s$  trzeba podkreślić, że wartości te były podobne. W zasadzie nie było w tej zgodności nic zaskakującego, gdyż metoda wyznaczania całkowitej powierzchni z początkowego nachylenia wykresu  $\alpha_s$  (rys.4) jest praktycznie równoważna metodzie BET (rys.2), gdyż polega ona na przemnożeniu powierzchni BET dla adsorbentu odniesienia przez odpowiedni współczynnik. Z metody  $\alpha_s$  wynika również i to, iż proces modyfikacji żelu krzemionkowego spowodował, że wartość objętości porów zmniejszyła się z  $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$  dla żelu niemodyfikowanego do  $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$  dla żelu modyfikowanego.

W charakterystyce żeli krzemionkowych nie mniej ważna od znajomości parametrów ich struktury porowatej jest znajomość funkcji rozkładu objętości porów, w zależności od ich liniowych wymiarów. Spośród wielu metod wyznaczania funkcji rozkładu porów [5,17], z których większość może być z powodzeniem stosowana do analizy mezoporowatych żeli krzemionkowych, najchętniej wykorzystuje się metody

Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [21]. W niniejszej pracy do wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów zastosowano metodę Dollimore'a i Heala (DH) [22], która zasadniczo nie różni się od metody BJH i prowadzi do tej samej funkcji rozkładu dla danego układu adsorbent-adsorbat. W metodach BJH i DH przyjmuje się, że na proces adsorpcji w mezoporach składa się tworzenie warstwy adsorpcyjnej na ściankach porów oraz dalsza kondensacja adsorbentu wewnątrz porów. Proces desorpcji przebiega w sposób odwrotny, tzn. najpierw następuje kapilarne odparowanie adsorbentu z wnętrza porów i następnie stopniowe zmniejszenie grubości zaadsorbowanego filmu na ściankach porów.

Aby móc stosować którąkolwiek metodę wyznaczania funkcji rozkładu porów należy znać zależność pomiędzy liniowym wymiarem porów i ciśnieniem kapilarnej kondensacji/odparowania adsorbentu oraz dodatkowo zależność statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego od ciśnienia par adsorbentu. Do opisu zależności pomiędzy ciśnieniem kondensacji kapilarnej ( $p/p_0$ ) i promieniem porów ( $r$ ) można wykorzystać poprawioną przez Kruka-Jaróńca-Sayari'ego (KJS) [23] postać równania Kelvina:

$$r(p/p_0) = \frac{2 \gamma V_L}{R T \ln(p_0/p)} + t(p_0/p) + 0,3 \quad (6)$$

gdzie  $r(p/p_0)$  jest promieniem porów w zależności od ciśnienia względnego  $p/p_0$ ,  $\gamma=8,8810^{-3}$  N/m i  $V_L=34,68$  cm<sup>3</sup>/mol są odpowiednio napięciem powierzchniowym i objętością mola ciekłego azotu w temperaturze  $T=-196$  °C (77 K), zaś  $R=8,314$  J/(Kmol) jest uniwersalną stałą gazową.

Statystyczną grubość zaadsorbowanego na ściankach porów azotu (grubość filmu adsorpcyjnego) w funkcji ciśnienia względnego  $t(p/p_0)$ , opisywaną niekiedy jako krzywa  $t$ , otrzymano wykorzystując standardowe dane adsorpcji azotu na niemodyfikowanej [18] i modyfikowanej [19] makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000. Statystyczna grubość azotu zaadsorbowanego na niemodyfikowanej powierzchni krzemionkowej w przedziale ciśnień względnych od 0,1 do 0,95 może być wyrażona za pomocą równania Harkinsasa-Jury z parametrami wyznaczonymi w pracy [23]:

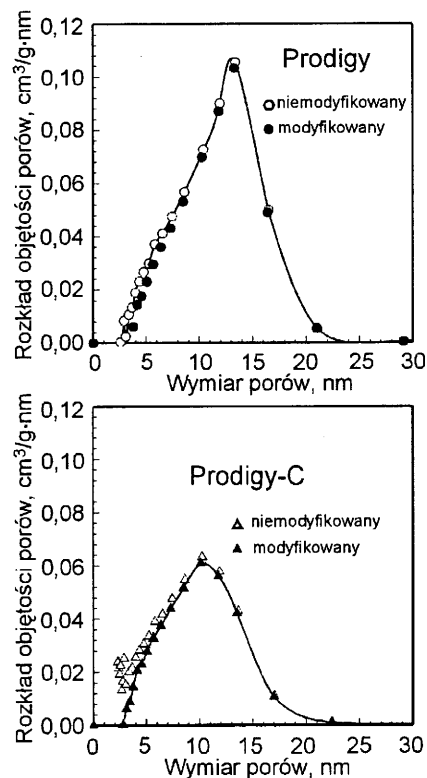
$$t(p/p_0) = 0,1 \left[ \frac{60,65}{0,03071 - \log(p/p_0)} \right]^{-0,3968} \quad (7)$$

Statystyczna grubość warstwy azotu zaadsorbowanego na modyfikowanej oktylodimetylosilanem makroporowatej powierzchni krzemionkowej w przedziale ciśnień względnych od 0,1 do 0,95 może być wyrażona również za pomocą równania Harkinsasa-Jury z parametrami przedstawionymi w pracy [19]:

$$t(p/p_0) = 0,1 \left[ \frac{8,873}{0,08004 - \log(p/p_0)} \right]^{-0,6147} \quad (8)$$

W równaniach (6)+(8)  $t(p/p_0)$  wyrażone jest w nanometrach.

Na rysunku 6 przedstawiono wyniki obliczeń metodą DH funkcji rozkładu objętości porów niemodyfikowanego żelu Prodigy i modyfikowanego żelu Prodigy-C. Na górnym rysunku przedstawiono funkcje rozkładu objętości mezoporów niemodyfikowanego żelu Prodigy wykorzystując krzywą  $t$  opisaną równaniem (7) dla niemodyfikowanej powierzchni krzemionkowej i krzywą  $t$  opisaną równaniem (8) dla modyfikowanej powierzchni krzemionkowej, natomiast na dolnym rysunku przedstawiono funkcje rozkładu objętości mezoporów modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C, wykorzystując tak jak poprzednio obie krzywe  $t$  opisane równaniami (7) i (8). Analizując funkcje rozkładu objętości



Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości mezoporów wyznaczone metodą Dollimore'a i Heala dla żelu krzemionkowego przy użyciu standardowej grubości filmu azotu na żelu krzemionkowym LiChrospher Si-1000

mezoporów w zależności od ich liniowego wymiaru można stwierdzić, że rodzaj przyjętego standardu miał pewien wpływ na przebieg tych funkcji. Szczególnie dobrze było to widoczne dla modyfikowanego żelu Prodigy-C i niewłaściwego dlań niemodyfikowanego standardu LiChrospher Si-1000. Funkcja oznaczona białymi trójkątami wykazywała wyraźne anomalie przebiegu w obszarze małych wymiarów porów od 1 do 5 nm.

Rodzaj użytych danych standardowych miał także wpływ na dwa parametry charakteryzujące porowatość badanego żelu krzemionkowego, a mianowicie na objętość porów ( $V_p$ ) i maksimum funkcji rozkładu ( $w_{max}$ ). Oba te parametry wynikają z przebiegu funkcji rozkładu objętości porów, w zależności od ich liniowych wymiarów. Dla niemodyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy i niemodyfikowanego standardu krzemionkowego otrzymano  $V_p=0,93$  cm<sup>3</sup>/g i  $w_{max}=13,4$  nm, natomiast dla standardu modyfikowanego  $V_p=0,86$  cm<sup>3</sup>/g i  $w_{max}=13,3$  nm. Dla modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C i niemodyfikowanego standardu krzemionkowego uzyskano  $V_p=0,61$  cm<sup>3</sup>/g i  $w_{max}=10,3$  nm, zaś dla standardu modyfikowanego  $V_p=0,56$  cm<sup>3</sup>/g i  $w_{max}=10,1$  nm. Wniosek więc nasuwa się jednoznaczny. Charakterystyka porowatości żeli krzemionkowych wymaga starannego doboru standardowych danych adsorpcyjnych na ściśle zdefiniowanej powierzchni krzemionkowej. Niemodyfikowany żel krzemionkowy Prodigy wymagał wykorzystania standardowych danych na niemodyfikowanej krzemionce LiChrospher Si-1000, natomiast w wypadku modyfikowanego żelu krzemionkowego Prodigy-C powinny być stosowane standardowe dane na modyfikowanej krzemionce LiChrospher Si-1000. Analiza funkcji rozkładu objętości porów w zależności od ich liniowego wymiaru wskazuje również na fakt znacznego wpływu procesu modyfikacji na porowatość żelu krzemionkowego. Proces silanizacji spowodował zmniejszenie objętości porów

żelu krzemionkowego z  $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$  do  $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$  i przesunięcie maksimum funkcji rozkładu z  $13,4 \text{ nm}$  do  $10,1 \text{ nm}$ .

## Podsumowanie

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy pokazują, jak duże znaczenie w charakterystyce niemodyfikowanych i modyfikowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych mogą mieć pomiary adsorpcji azotu. Wysokociśnieniowe dane adsorpcyjne (od ok. 0,1 do 0,95) pozwalają na szczegółową charakterystykę mezoporowatości tych adsorbentów, dostarczając ilościowych danych o ich powierzchni właściwej, objętości i rozkładzie porów. Niskociśnieniowe pomiary adsorpcji azotu (od ok.  $10^{-6}$  do 0,1) są dogodne do badania właściwości powierzchniowych tych materiałów i śledzenia zmian ich właściwości w wyniku modyfikacji powierzchni. Dlatego pomiary adsorpcji azotu w szerokim przedziale ciśnień względnych są bardzo przydatne do charakterystyki zarówno powierzchniowych jak i strukturalnych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych mezoporowatych krzemionek.

*Praca została wykonana ze środków Komitetu Badań Naukowych – projekt badawczy WAT/754.*

## LITERATURA

1. M. KRUK, M. JARONIEC: Surfaces Nanoparticles and Porous Materials. J. A. Schwarz, C. I. Contescu (Eds.), Surface and Structural Properties of Modified Porous Silicas, Marcel Dekker, New York 1999, pp. 443–472.
2. H. E. BERGNA (Ed.): The Colloidal Chemistry of Silica. American Chemical Society, Washington DC 1994.
3. E. F. VANSANT, P. VAN DER VOORT, K. C. VRANCKEN: Characterization and Modification of the Silica Surface. Elsevier, Amsterdam 1995.
4. J. CHOMA, M. JARONIEC: Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych. Ochrona Środowiska, 1999, nr 3(74), ss. 12–17.
5. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
6. M. JARONIEC, M. KRUK, J. CHOMA: Characterizations of Porous Solids: Adsorption potential distribution and its thermodynamic implications. In: Characterization of Porous Solids IV (B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing, K. K. Unger Eds.), Royal Society of Chemistry, London 1997, pp. 163–170.
7. A. SAYARI, P. LIU, M. KRUK, M. JARONIEC: Characterization of large-pore MCM-41 molecular sieves obtained via hydrothermal restructuring. Chem. Mat., 1997, Vol. 9, pp. 2499–2506.
8. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore size. J. Phys. Chem. B, 1997, Vol. 101, pp. 583–589.
9. M. KRUK, M. JARONIEC, R. RYOO, J. M. KIM: Characterization of high-quality MCM-48 and SBA-1 mesoporous silicas. Chem. Mat., 1999, Vol. 11, pp. 2568–2572.
10. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Surface heterogeneity analysis of MCM-41 metallosilicates by using nitrogen adsorption data. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 5683–5688.
11. C. P. JARONIEC, R. K. GILPIN, M. JARONIEC: Adsorption and thermogravimetric studies of silica-based amide bonded phases. J. Phys. Chem. B, 1997, Vol. 101, pp. 6861–6866.
12. C. P. JARONIEC, M. KRUK, M. JARONIEC A. SAYARI: Tailoring surface and structural properties of MCM-41 silicas by bonding organosilanes. J. Phys. Chem. B, 1998, Vol. 102, pp. 5503–5510.
13. K. S. W. SING, D. H. EVERRETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem., 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
14. J. ROUQUEROL, D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, D. H. EVERRETT, J. H. HAYNESS, N. PERNICONE, J. D. F. RAMSAY, K. S. W. SING, K. K. UNGER: Recommendations for the characterization of porous solids. Pure Appl. Chem., 1994, Vol. 66, pp. 1739–1758.
15. Y. BEREZNITSKI, M. JARONIEC: Liquid chromatography studies of acetonitrile sorption on silica-based octyl phases. J. Liq. Chrom. & Rel. Technol., 1999, Vol. 22, pp. 1945–1964.
16. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
17. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London 1991.
18. M. JARONIEC, M. KRUK, J. P. OLIVIER: Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 5410–5413.
19. M. KRUK, V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: New approach to evaluate pore size distributions and surface areas for hydrophobic mesoporous solids. J. Phys. Chem. B, 1999, Vol. 103, pp. 10670–10678.
20. M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterizing of adsorbents by using high-resolution comparative plots. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
21. E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, P. P. HALENDA: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc., 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
22. D. DOLLIMORE, G. R. HEAL: An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data. J. Appl. Chem., 1964, Vol. 14, pp. 109–114.
23. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. Langmuir, 1997, Vol. 13, pp. 6267–6273.

## Surface and Structural Properties of Unmodified and Modified Silica Gels

*Of the set of methods for the characterization of the surface and structural properties of unmodified and modified mesoporous silica gels (which is reviewed in the present paper), special consideration was given to the BET,  $\alpha_s$ -plot and Dollimore-Heal methods for the characterization of the adsorption process. For the needs of these characterization, use was made of the low-temperature (77 K) nitrogen adsorption isotherms on unmodified and octyl phase modified silica gel. Nitrogen adsorption isotherms on unmodified*

*and modified macroporous LiChrospher Si-1000 silica were used as the reference data. As shown by the results, an accurate characterization of nanoporous silica gels requires that the adsorption data be measured in the entire range of relative pressures. Another crucial problem is the selection of the reference solid because the resulting parameters of the porous structure depend on the reference adsorption isotherm used. The reference silica should display properties analogous to those of the silica studied.*