

Jerzy Choma, Mieczysław Jaroniec

Porowatość adsorbentów i katalizatorów: klasyczne metody analizy, ich możliwości i ograniczenia

Porowate materiały, takie jak węgle aktywne, zeolity, żele krzemionkowe, czy stosunkowo niedawno otrzymane uporządkowane mezoporowate żele krzemionkowe, są szeroko stosowane w adsorpcji i katalizie oraz w wielu innych dziedzinach nowoczesnej nauki i technologii. Z uwagi na wyjątkowe właściwości adsorpcyjne są one wykorzystywane do rozdzielania mieszanin ciekłych i gazowych, usuwania znacznych i śladowych ilości zanieczyszczeń z powietrza i wody oraz w wielu innych procesach [1–3]. Wyżej wspomniane właściwości zależą z kolei od właściwości powierzchniowych (budowa warstwy powierzchniowej, obecność heteroatomów, grup funkcyjnych i powierzchniowa nieregularność) oraz właściwości struktury porowatej (budowa geometryczna porów, ich wielkość i funkcja rozkładu ich objętości) [4]. Znaczny postęp w dziedzinie badania adsorbentów został dokonany z chwilą otrzymania nowej grupy materiałów o bardzo dobrze zdefiniowanej, a co ważniejsze, bardzo powtarzalnej porowatości. Adsorbenty te zawierają uporządkowane mikropory (pory o średnicach <2 nm) [5] lub mezopory (pory o średnicach 2–50 nm) [6]. Ponieważ większość najpopularniejszych porowatych materiałów, takich jak węgle aktywne czy żele krzemionkowe, charakteryzuje się zróżnicowaną porowatością, dlatego też jednym z istotnych problemów badawczych jest ocena porowatości adsorbentów i katalizatorów.

Adsorpcja gazów jest bardzo ważną metodą pozwalającą na określenie charakterystyki porowatych materiałów, bowiem umożliwia wyznaczenie powierzchni właściwej, objętości porów, wymiaru porów i funkcji rozkładu porów, a także na badanie ich właściwości powierzchniowych [7,8]. Chociaż techniki adsorpcji gazów i metody analizy danych adsorpcyjnych wydają się być od dawna dość dobrze poznane, to jednak dokładna i niezawodna analiza właściwości adsorbentów ciągle nie jest jeszcze łatwym zadaniem. Wynika to przede wszystkim z tego, iż większość znanych porowatych adsorbentów charakteryzuje się powierzchniową i strukturalną niejednorodnością. Wpływ tej niejednorodności na właściwości adsorpcyjne jest bardzo często trudny do oszacowania, jako że trudno jest rozdzielić każdy z tych rodzajów niejednorodności. Ostatnie osiągnięcia w syntezie nanoporowatych materiałów, w tym także w badaniach dotyczących mezoporowatych uporządkowanych ciał stałych o zróżnicowanych strukturach, przynoszą nowe wyzwania w dziedzinie badań adsorpcyjnych. Obecnie badania te mogą być efektywniej prowadzone, ponieważ ostatnie osiągnięcia w konstrukcji pomiarowych aparatów adsorpcyjnych są tak bardzo zaawansowane,

że przy ich pomocy można wykonywać powtarzalne pomiary, nawet dla bardzo niskich ciśnień względnych. Niewątpliwie ułatwia to charakterystykę właściwości powierzchniowych i strukturalnych adsorbentów, nawet dla bardzo mikroporowatych ciał stałych.

Znaczącym elementem analizy danych adsorpcyjnych jest wyznaczenie funkcji rozkładu objętości porów ciała stałego w zależności od ich wymiarów. Funkcję tę można wyznaczyć na podstawie adsorpcyjnej albo desorpcyjnej gałęzi izotermy dla wybranego adsorbentu (najczęściej azotu w temperaturze -196°C) na badanym adsorbencie. W trakcie izotermicznego procesu adsorpcji ciśnienie jest stopniowo zwiększane i na ściankach porów tworzy się zaadsorbowany film. W warunkach równowagowych zależność pomiędzy objętością poru V_p o promieniu r_p i objętością wewnętrzną kapilary V_k o promieniu r_k jest następująca:

$$V_p = V_k \frac{r_p^2}{r_k^2} \quad (1)$$

Zależność ta jest jednak bezużyteczna, ponieważ nie jest znana wartość V_k . W celu otrzymania użytecznych zależności niezbędne jest zwiększenie ciśnienia względnego z wartości $(p/p_0)_1$ do wartości $(p/p_0)_2$, co odpowiada przyrostowi objętości zaadsorbowanego gazu (ΔV). Zwiększenie ciśnienia względnego spowoduje wypełnienie najdrobniejszych porów ciekłym adsorbentem według mechanizmu kondensacji kapilarnej, ale także spowoduje zwiększenie grubości warstwy adsorpcyjnej w tych porach, które jeszcze nie są całkowicie wypełnione ciekłym adsorbentem. W konsekwencji zwiększenie ciśnienia względnego i odpowiadająca mu adsorpcja może być wyrażona zależnością:

$$V_p = R \Delta V \quad (2)$$

gdzie:

$$R = \frac{r_p^2}{(r_k + \Delta t)^2} \quad (3)$$

zaś ΔV jest obserwowaną objętością zaadsorbowanego gazu.

Zwiększająca się ilość zaadsorbowanej substancji, wynikająca ze zwiększania się ciśnienia adsorbentu, może być przeliczona na objętość zapełnionych porów, przy założeniu określonej geometrii porów i gęstości skondensowanego adsorbentu. Ta druga wielkość może być przybliżona gęstością ciekłego adsorbentu pod ciśnieniem pary nasyconej w temperaturze pomiaru izotermy. Biorąc pod uwagę, że geometria porów odgrywa istotne znaczenie, zazwyczaj zakłada się cylindryczny model porów, który jest całkiem realny dla wielu adsorbentów, a w dodatku pozwala na znaczne uproszczenie obliczeń. W literaturze zaproponowano kilka metod wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów, między innymi

metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [9], Dollimorea i Heala (DH) [10] czy Broekhoffa i de Boera (BdB) [11]. Pierwsza z nich została zaproponowana 50 lat temu i stanowi bardzo ważny etap w analizie porowatości materiałów adsorpcyjnych. Jak pokazano w pracy [12] wspomniane inne metody wprowadzają mniejsze lub większe udoskonalenia procedury BJH, lecz zasadniczo nie poprawiają uzyskiwanych rezultatów. Dlatego w niniejszej pracy skoncentrowano się na dyskusji dotyczącej metody BJH.

W metodzie BJH trudności w obliczaniu objętości porów, na podstawie ilości zaadsorbowanego adsorbentu, pojawiają się wówczas, gdy na skutek wzrostu ciśnienia adsorbentu przechodzi się do kolejnego etapu adsorpcji. Objętość zaadsorbowanej cieczy nie jest tylko objętością wynikającą z zapełnienia porów według mechanizmu kondensacji kapilarnej w poprzednim etapie, lecz również objętością wynikającą ze wzrostu grubości fizycznie zaadsorbowanej warstwy w tym etapie. Jeśli np. rozważanym etapem byłby etap drugi, to wówczas:

$$V_{p_2} = R_2(\Delta V_2 - V_{\Delta t_2}) \quad (4)$$

gdzie:

$$R_2 = \frac{r_{p_2}^2}{(r_{k_2} + \Delta t_2)^2} \quad (5)$$

Dla cylindrycznych porów, przy uwzględnieniu ich długości (L), objętość adsorbentu ($V_{\Delta t_2}$), wynikająca ze zwiększenia grubości warstwy adsorpcyjnej o t_2 , jest opisana następującym wyrażeniem:

$$V_{\Delta t_2} = \pi L_1(r_{k_1} + \Delta t_1 + \Delta t_2)^2 - \pi L_1(r_{k_1} + \Delta t_1)^2 \quad (6)$$

Alternatywnym wyrażeniem dla $V_{\Delta t_2}$ jest zależność:

$$V_{\Delta t_2} = \Delta t_2 A_{c_1} \quad (7)$$

gdzie A_{c_1} jest średnim polem powierzchni, na której jest fizycznie zaadsorbowany gaz.

Wyrażenie (7) można uogólnić, aby opisać każdy z kroków stopniowej adsorpcji:

$$V_{\Delta t_n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{p_j} c_j \quad (8)$$

Uogólniając równanie (4) na n etapów i podstawiając doń równanie (8) otrzymuje się ostatecznie równanie umożliwiające obliczenie objętości porów w funkcji ilości adsorbującego się w nich adsorbentu [9]:

$$V_{p_n} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{p_j} c_j \quad (9)$$

gdzie:

$$c = \frac{\bar{r} - t_{r_p}}{\bar{r}_p} \quad (10)$$

\bar{r}_p jest średnim promieniem porów zapełnionych w danym etapie, a t_{r_p} jest grubością warstwy adsorpcyjnej w porach o średnim promieniu \bar{r}_p .

Pole powierzchni każdego poru może być wyznaczone za pomocą następującej zależności:

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (11)$$

Aby można było za pomocą równania (9) wyznaczyć funkcję rozkładu objętości porów w zależności od ich wymiaru (np. promienia lub średnicy), niezbędna jest znajomość zależności promienia porów zapełnianych według mechanizmu

kondensacji kapilarnej od ciśnienia względnego (p/p_0), dla którego zachodzi to zapełnianie. Równaniem, które stosunkowo dobrze opisuje tę zależność jest równanie Kelvina o następującej postaci:

$$r_p(p/p_0) = \frac{2\gamma V_L}{R T \ln(p_0/p)} + t(p/p_0) \quad (12)$$

gdzie:

γ – napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbentu

V_L – objętość molowa ciekłego adsorbentu

R – uniwersalna stała gazowa

T – temperatura bezwzględna

W wypadku adsorpcji azotu w temperaturze -196°C $\gamma = 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, zaś $V_L = 34,68 \text{ cm}^3/\text{mmol}$, natomiast funkcja $t(p/p_0)$ jest statystyczną grubością filmu zaadsorbowanego na ściankach porów i jest drugą funkcją, której znajomość jest niezbędna, aby móc stosować równanie (9).

Barrett, Joyner i Halenda [9] założyli, że grubość warstwy adsorbentu na ściankach porów adsorbentu jest niezależna od promienia porów i zależy tylko od ciśnienia adsorbentu. Tak więc w metodzie BJH wykorzystuje się dwie funkcje: zależność pomiędzy promieniem porów i ciśnieniem względnym, dla którego przebiega proces kondensacji kapilarnej w tych porach oraz zależność statystycznej grubości warstwy fizycznie zaadsorbowanego adsorbentu od ciśnienia względnego jego par.

Zasadniczym celem niniejszej pracy było pokazanie przydatności metody BJH do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów dla różnych adsorbentów. Okazuje się, że metoda ta jest bardziej uniwersalna do analizy porowatości ciał stałych niż do tej pory sądzono.

Część doświadczalna

Do badań wytypowano następujące adsorbenty:

– syntetyczny węgiel aktywny Carbon-J, otrzymany z firmy *Corning Research Center (Corning, New York, USA)* w ściśle kontrolowanych warunkach karbonizacji z prekursora fenolowego umieszczonego na nośniku ceramicznym (wcześniejsze właściwości adsorpcyjne tego węgla badali Kruk, Jaroniec i Gadkaree [13]),

– przemysłowy żel krzemionkowy Prodigy (partia #96043), otrzymany z firmy *Phenomenex (Torrance, California, USA)*; zgodnie z informacją producenta, żel krzemionkowy charakteryzuje się średnim wymiarem porów równym 10 nm i wymiarem cząstek równym 5 μm (wcześniejsze chromatograficzne właściwości tego żelu badali Berezniński i Jaroniec [14]),

– uporządkowany mezoporowaty adsorbent krzemionkowy MCM-41 C-16, otrzymany w laboratorium Wojskowej Akademii Technicznej metodą hydrotermiczną; jako źródło krzemionki wykorzystano tetraetoksylan – TEOS – $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, czysty (98%), z firmy *ABCR (Karlsruhe, Germany)*, a jako związek powierzchniowy czynny zastosowano bromek cetylotrimetyloamoniowy $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{NBr})$, czysty (98%), z firmy *ABCR (Karlsruhe, Germany)*.

Do kolbki Erlenmeyera wsypano srodek powierzchniowy czynny w ilości 7,667 g oraz dolano 36,5 cm^3 wody destylowanej. Do tej mieszaniny dolano 1,80 cm^3 roztworu NaOH (5 mol/dm^3). Roztwór mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego przez 0,5 godziny. Następnie dodano 6,7 cm^3 TEOS i mieszano przez kolejną godzinę. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny poreakcyjnej, zamkniętej w szczelnym metalowym zbiorniku, prowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100 $^\circ\text{C}$ przez 5 dób. Półprodukt odsączono na

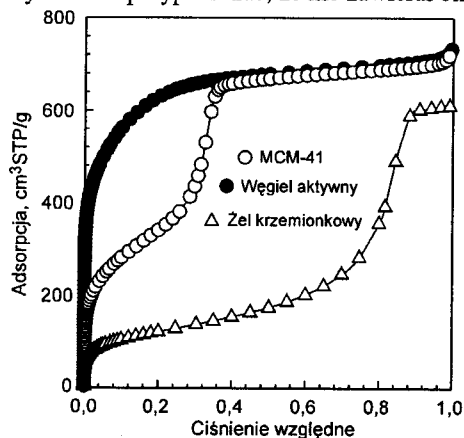
lejku Büchnera, umieszczono w kwarcowych łódeczkach w piecu i kalcynowano (wygrzewano) przy stałym przepływie czystego azotu ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$). Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do temperatury 550°C z przyrostem temperatury $1,8 \text{ deg}/\text{min}$, a następnie jeszcze przez godzinę ogrzewano w tej temperaturze. Po wystudzeniu pieca, kalcynację prowadzono następnego dnia w atmosferze czystego powietrza przy stałym przepływie ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$), ponownie ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 550°C z przyrostem temperatury $1,8 \text{ deg}/\text{min}$, a następnie jeszcze przez 5 godzin w tej temperaturze. Produkt w ilości ok. $1,4 \text{ g}$ umieszczono w eksykatorze.

Izotermie adsorpcji azotu dla badanych adsorbentów wyznaczono w temperaturze -196°C w przedziale ciśnień względnych od ok. 10^{-6} do $0,995$ za pomocą objętościowej aparatury adsorpcyjnej ASAP 2010 firmy *Micromeritics* (*Norcross, Georgia, USA*). Przed pomiarem izotermie adsorpcji próbki adsorbentów odgazowano w temperaturze 150°C przez 2 godziny w części analizatora, która służy do odgazowywania próbek. Doświadczalne izotermie adsorpcji dla węgla aktywnego Carbon-J i żelu krzemionkowego Prodigy zostały wcześniej opublikowane odpowiednio w pracach [13,14].

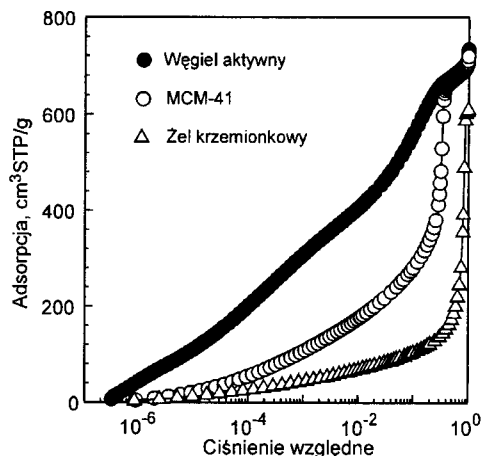
Dyskusja wyników

Doświadczalne izotermie adsorpcji azotu dla badanych adsorbentów przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Wartość adsorpcji wyrażono w $\text{cm}^3 \text{ STP}/\text{g}$ na gram adsorbentu. Na rysunku 1 izotermie przedstawiono w liniowej skali ciśnienia względnego, natomiast na rysunku 2 – w skali półlogarytmicznej, przy czym ciśnienie względne na rysunku 2 przedstawiono w logarytmicznej skali dziesiętnej. Takie przedstawienie doświadczalnych izoterm adsorpcji pozwoliło na lepszą jakościową ocenę ich przebiegu, a mianowicie skala liniowa umożliwiła to w obszarze średnich i wysokich ciśnień względnych, natomiast skala półlogarytmiczna w obszarze niskich ciśnień względnych.

Porównując przebieg doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu na węglu aktywnym Carbon-J, uporządkowanym mezoporowatym adsorbencie krzemionkowym MCM-41 i na żelu krzemionkowym Prodigy można stwierdzić, że w obszarze niskich ciśnień względnych największą adsorpcją charakteryzował się węgiel aktywny. Można przypuszczać, że zawierał on najwięcej najdrobniejszych porów (mikroporów), które stosunkowo szybko (dla małych ciśnień względnych) zapełniały się ciekłym azotem. Najmniejszą adsorpcją w przedziale niskich ciśnień względnych charakteryzował się żel krzemionkowy. Można przypuszczać, że nie zawierał on w ogóle



Rys. 1. Niskotemperaturowe (-196°C) izotermie adsorpcji azotu w liniowej skali ciśnienia względnego



Rys. 2. Niskotemperaturowe (-196°C) izotermie adsorpcji azotu w logarytmicznej skali ciśnienia względnego

mikroporów. Uporządkowany mezoporowaty adsorbent krzemionkowy MCM-41 ma w obszarze niskich ciśnień względnych pośrednie właściwości adsorpcyjne pomiędzy węglem aktywnym i żelem krzemionkowym. Adsorbent ten również nie zawiera mikroporów, a przyczyną jego większej pojemności adsorpcyjnej w stosunku do konwencjonalnego żelu krzemionkowego jest jego większa powierzchnia właściwa. Ponadto, izoterma adsorpcji azotu na MCM-41 ma wyraźny stopień w obszarze średnich ciśnień względnych, który odzwierciedla kondensację ciekłego azotu wewnątrz mezoporów. Podobny stopień zaobserwować można dla izotermie azotu na żelu krzemionkowym, z tym, że w wypadku żelu krzemionkowego stopień ten był przesunięty w kierunku większych ciśnień względnych, a więc i większych mezoporów. Warto również dodać, że skok kondensacyjny dla MCM-41 był dużo bardziej stromy, niż dla żelu krzemionkowego. Wskazywać to może na większą niejednorodność rozkładu objętości porów dla żelu krzemionkowego, w porównaniu z MCM-41. Warto również podkreślić, że w wypadku badanego węgla aktywnego nie zaobserwowano żadnego skoku na izotermie, a jedynie łagodny wzrost adsorpcji w obszarze średnich i wysokich ciśnień względnych. Ostry skok adsorpcji na izotermie azotu dla MCM-41 spowodował, że w obszarze średnich i wysokich ciśnień względnych adsorpcja dla tego adsorbentu była taka sama jak dla węgla aktywnego.

Doświadczalne izotermie adsorpcji azotu (rys. 1 i 2) pozwoliły na standardową charakterystykę badanych adsorbentów. Do wyznaczenia powierzchni właściwej zastosowano metodę Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) [15]. Liniowa postać równania BET:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{C-1}{a_m c} (p/p_0) \quad (13)$$

gdzie:

a – wielkość adsorpcji

p/p_0 – ciśnienie względne

a_m – pojemność monowarstwy

C – stała zależna od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji adsorbentu
 pozwoliła na obliczenie powierzchni właściwej adsorbentów (tab.1) według następującej zależności:

$$S_{\text{BET}} = a_m \omega N_A \quad (14)$$

gdzie ω jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę azotu w warstwie monomolekularnej, tzw. powierzchnią siadania, równą $0,162 \text{ nm}^2$, natomiast N_A jest liczbą Avogadra.

Tabela 1. Standardowe strukturalne parametry badanych adsorbentów wyznaczone na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Adsorbent	Powierzchnia właściwa (S_{BET}) m^2/g	Objętość mezoporów (V_m) cm^3/g	Powierzchnia zewnętrzna (S_z) m^2/g	Całkowita objętość porów (V_c) m^3/g	Maksimum rozkładu (x_{max}) nm
Węgiel aktywny Carbon-J	2320	1,04	40	1,13	1,5
Uporządkowany adsorbent krzemionkowy MCM-41 C-16	1210	0,99	77	1,11	3,7
Żel krzemionkowy Prodigy	433	0,90	34	0,94	13,4

* W wypadku węgla aktywnego jest to objętość mikroporów

Największą wartością tej powierzchni charakteryzował się węgiel aktywny Carbon-J, a najmniejszą żel krzemionkowy Prodigy. Drugą metodą, jaką wykorzystano do standardowej charakterystyki struktury porowatej badanych adsorbentów, była porównawcza metoda α_s zaproponowana przez Gregga i Singa [8]. Za pomocą tej metody, której opis można znaleźć w pracach [16,17], wyznaczono objętość mezoporów (V_m) i ich powierzchnię zewnętrzną (S_z). Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 1. Wskazują one na bardzo dobre rozwinięcie struktury porowatej badanych adsorbentów. Węgiel aktywny Carbon-J miał bardzo dobrze rozwiniętą mikroporowość, ale tylko dostatecznie rozwiniętą mezoporowość. Powierzchnia zewnętrzna, czyli powierzchnia mezoporów, wynosiła $40\text{ m}^2/\text{g}$. Taką wartością dość często charakteryzują się przemysłowe węgle aktywne. Uporządkowany mezoporowaty adsorbent krzemionkowy MCM-41 charakteryzował się bardzo dobrze rozwiniętą mezoporowością. Jego objętość mezoporów wynosiła aż $0,99\text{ cm}^3/\text{g}$. Analogiczna sytuacja dotyczy żelu krzemionkowego Prodigy. Stosunkowo duża objętość mezoporów ($0,90\text{ cm}^3/\text{g}$), przy raczej średniej powierzchni właściwej wskazuje, że żel krzemionkowy charakteryzował się większymi mezoporami, w porównaniu z adsorbentem MCM-41.

Dysponując doświadczalnymi izotermami adsorpcji azotu, zmierzonymi dla dostatecznie dużych wartości ciśnień względnych, takimi jakie przedstawiono na rysunkach 1 i 2, można oszacować całkowitą objętość porów badanych materiałów. W tym celu należy wartość adsorpcji dla ciśnienia względnego $p/p_0=0,99$ przemnożyć przez $0,0015468$. Wartości całkowitej objętości porów (V_c) przedstawiono w tabeli 1. Wartości te w wypadku MCM-41 i żelu krzemionkowego Prodigy nie różniły się od objętości mezoporów, co oznacza, że adsorbenty te były mezoporowate. Inaczej sytuacja przedstawiała się w wypadku węgla aktywnego Carbon-J. Dla tego węgla aktywnego około 90% porowatości przypadało na mikropory, a tylko około 10% na mezopory.

Jak wspomiano, zasadniczym celem niniejszej pracy była charakterystyka struktury porowatej badanych adsorbentów za pomocą funkcji rozkładu objętości porów. Do wyznaczania tej funkcji wykorzystano metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [9]. W metodzie tej, oprócz przedstawionego wcześniej równania (9), wykorzystuje się dodatkowo dwie funkcje, tj. zależność pomiędzy promieniem porów (r_p) i ciśnieniem względnym (p/p_0), dla którego zachodzi proces kondensacji kapilarnej w tych porach oraz zależność statystycznej grubości warstwy zaadsorbowanego adsorbentu (t) od ciśnienia względnego jego par. Do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów węgla aktywnego Carbon-J jako pierwszą funkcję wykorzystano równanie Kelvina (12). Autorzy niniejszej pracy zdają sobie sprawę z kwestionowania przez niektórych badaczy poprawności stosowania równania Kelvina dla węgli aktywnych zawierających stosunkowo małe pory. Tym niemniej w celach porównawczych, kiedy średni wymiar porów przekracza 1 nm , wydaje się możliwe wykorzystanie tego równania. Szczególnie wówczas, kiedy dysponuje się poprawnie

wyznaczoną krzywą t dla właściwie dobranego nieporowatego adsorbentu standardowego. Pewnym przybliżeniem jest także posilkowanie się, w wypadku węgli aktywnych, cylindrycznym modelem porów, podczas gdy obecnie raczej częściej przypisuje się węglom aktywnym szczelinowy model porów.

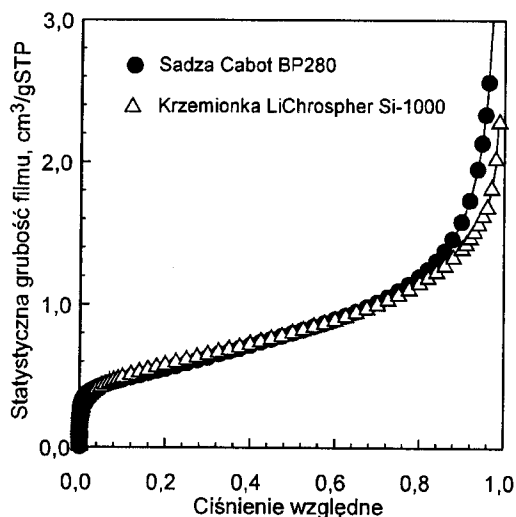
Statystyczną grubość azotu zaadsorbowanego na ściankach porów węgla aktywnego (grubość filmu adsorpcyjnego) w funkcji ciśnienia względnego ($t(p/p_0)$), nazywaną zazwyczaj krzywą t , otrzymano wykorzystując standardowe dane adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 [18]. Jednocześnie statystyczną grubość azotu zaadsorbowanego na ściankach MCM-41 i żelu krzemionkowego w funkcji ciśnienia względnego otrzymywano wykorzystując standardowe dane adsorpcji azotu w temperaturze $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na niemodyfikowanej makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 [19]. W związku z nieco większą powierzchnią właściwą sadzy Cabot BP280 ($S_{\text{BET}}=40\text{ m}^2/\text{g}$), w porównaniu z powierzchnią właściwą krzemionki LiChrospher Si-1000 ($S_{\text{BET}}=26\text{ m}^2/\text{g}$), adsorpcja azotu w całym przedziale ciśnień względnych była większa dla niegrafityzowanej sadzy.

W celu wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów węgla aktywnego, z wykorzystaniem metody Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [9], posłużono się doświadczalną izotermą adsorpcji na tym węglu, skorygowanymi standardowymi danymi adsorpcji azotu na niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280 [16] oraz równaniem Kelvina (12). Korekta doświadczalnej izotermy adsorpcji azotu na sadzy Cabot BP280 polegała na przemnożeniu jej przez współczynnik $0,615$ w celu maksymalnego zbliżenia jej do izotermy adsorpcji na standardowej krzemionce LiChrospher Si-1000 w przedziale ciśnień względnych od $0,1$ do $0,9$. Autorzy uważają, że pokrywanie azotem obu rodzajów powierzchni w obszarze wielowarstwy powinno być bardzo zbliżone – stąd wynika ta korekta.

Na rysunku 3 przedstawiono statystyczną grubość filmu azotu zaadsorbowanego na krzemionce LiChrospher Si-1000 i poprawioną grubość filmu azotu na sadzy Cabot BP280. Obie zaprezentowane krzywe t są zgodne w szerokim przedziale ciśnień względnych i właśnie takie były wykorzystane do obliczeń rozkładu porów. W wypadku przemysłowego żelu krzemionkowego Prodigy oraz uporządkowanego mezoporowatego adsorbentu krzemionkowego MCM-41 C-16 funkcje rozkładu objętości porów wyznaczono metodą BJH, wykorzystując doświadczalne izotermy adsorpcji na tych adsorbentach, standardowe dane adsorpcji azotu na makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 [19] oraz poprawione przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [20] równanie Kelvina o następującej postaci:

$$r_p(p/p_0) = \frac{2\gamma V_L}{R T \ln(p_0/p)} + t(p/p_0) + 0,3 \quad (15)$$

Ważnym aspektem tego podejścia jest poprawne oszacowanie grubości filmu adsorpcyjnego azotu na nieporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 w oparciu o dane adsorpcji na dobrze zdefiniowanych adsorbentach MCM-41 [20].

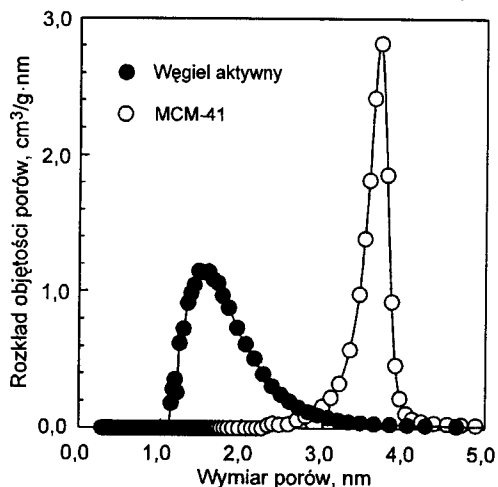


Rys. 3. Porównanie statystycznej grubości filmu azotu zaadsorbowanego na powierzchni krzemionkowej makroporowej krzemionki LiChrospher Si-1000 i powierzchni węglowej niegrafityzowanej sadzy Cabot BP280

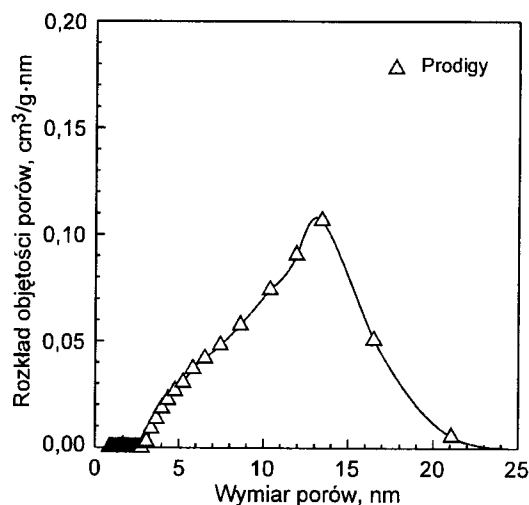
Na rysunku 4 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów węgla aktywnego i uporządkowanego adsorbentu krzemionkowego MCM-41, na rysunku 5 funkcję rozkładu objętości porów żelu krzemionkowego, a na rysunku 6, w celach porównawczych, wszystkie trzy funkcje rozkładu.

Rozmiar porów jest średnicą tych porów dla modelu cylindrycznego, równą podwojonej wartości promienia porów $r_p(p/p_0)$ z równań (12) i (15). Wartości rozmiaru porów, dla których funkcje osiągnęły maksimum rozkładu (x_{max}) przedstawiono w tabeli 1. Z porównania tych wartości wynika, że najdrobniejszymi porami charakteryzował się węgiel aktywny, dalej MCM-41, a największe pory miał żel krzemionkowy. Takich wyników można się było spodziewać.

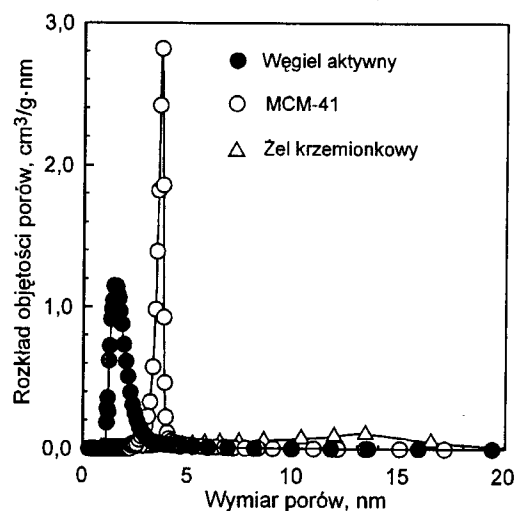
Należy dodać, że wartość rozmiaru porów $x_{max}=1,5$ nm, dla której funkcja rozkładu ich objętości dla węgla Carbon-J osiągnęła maksimum, była stosunkowo dobrze zgodna ze średnią wartością rozmiaru porów uzyskaną na podstawie analizy funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego ($w_{x(A)}=1,37$ nm) i ze średnią wartością rozmiaru porów ($w_{DFT}=1,46$ nm) uzyskaną metodą DFT. Te dwie ostatnie wartości zaczerpnięto z pracy [13]. Warte podkreślenia jest i to, że najmniejszą dyspersją charakteryzowała się funkcja rozkładu dla adsorbentu MCM-41, natomiast największą dyspersją charakteryzował się



Rys. 4. Funkcje rozkładu objętości mezoporów wyznaczone metodą BJH dla węgla aktywnego Carbon-J i uporządkowanego mezoporowatego adsorbentu krzemionkowego MCM-41



Rys. 5. Funkcja rozkładu objętości mezoporów wyznaczona metodą BJH dla żelu krzemionkowego Prodigy



Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości mezoporów wyznaczone metodą BJH dla węgla aktywnego Carbon-J, uporządkowanego mezoporowatego adsorbentu krzemionkowego MCM-41 i żelu krzemionkowego Prodigy

żel krzemionkowy Prodigy. Interesujące było również to, że najbardziej symetryczną funkcją rozkładu charakteryzował się uporządkowany mezoporowaty adsorbent krzemionkowy MCM-41, funkcja rozkładu węgla aktywnego była asymetryczna, rozciągnięta w kierunku większych wartości wymiarów porów, natomiast funkcja rozkładu żelu krzemionkowego miała charakter najbardziej asymetryczny i nieregularny. Istotne były również różnice w objętościach porów dla poszczególnych maksymalnych rozmiarów porów wyznaczanych adsorbentów (rys.6). Objętości porów MCM-41 dla maksimum funkcji rozkładu były o ponad rząd wielkości większe od objętości porów dla żelu krzemionkowego.

Bardzo różne rozmiary porów badanych adsorbentów dla ich maksimum funkcji rozkładu wskazywały również na odmienne mechanizmy adsorpcji, według których będą one zapełniane. I tak najdrobniejsze pory węgla aktywnego będą zapełniane według mechanizmu objętościowego, który przebiega dla stosunkowo niskich ciśnień względnych, znacznie niższych od 0,1, stosunkowo małe mezopory MCM-41 będą zapełniane według mechanizmu kondensacji kapilarnej dla ciśnień względnych około 0,3, natomiast znacznie większe mezopory żelu krzemionkowego będą zapełniane także według mechanizmu kondensacji kapilarnej, ale dla znacznie większych ciśnień względnych około 0,8.

Podsumowanie

Pomiary adsorpcji azotu w szerokim przedziale ciśnień względnych od około 10^{-6} do około 1,0 wykorzystano do charakterystyki strukturalnych właściwości porowatych adsorbentów, tj. węgla aktywnego, uporządkowanego mezoporowatego MCM-41 i żelu krzemionkowego. Szczególną uwagę zwrócono na wyznaczenie funkcji rozkładu objętości porów w zależności od ich liniowych wymiarów. W tym celu zastosowano metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) z poprawionym przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) równaniem Kelvina.

Potwierdzono, że wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu funkcje rozkładu objętości porów są bardzo przydatne do oceny jakości badanych adsorbentów, gdyż pozwalają na dokładne określenie maksimum objętości porów oraz dyspersji rozkładu. Pozwalają także przewidywać mechanizm procesu zapełniania porów tych adsorbentów. Autorzy niniejszej pracy zdają sobie sprawę, że ze względu na stosunkowo małe wymiary porów funkcja rozkładu ich objętości wyznaczona dla węgla aktywnych z wykorzystaniem równania Kelvina ma charakter przybliżony i może być wykorzystywana tylko z innymi parametrami ich struktury porowatej, wyłącznie w celach porównawczych. Na to przybliżenie rzutuje również przyjęty cylindryczny model porów węgla aktywnego.

Należy podkreślić, że charakterystyka porowatych adsorbentów (węgli aktywnych, mezoporowatych MCM-41 czy żeli krzemionkowych) za pomocą funkcji rozkładu objętości porów wyznaczonych metodą BJH dostarcza interesujących danych o tych adsorbentach i ułatwia ich praktyczne zastosowanie, jeśli wykorzystuje się poprawną zależność dla grubości filmu adsorpcyjnego na adsorbencie odniesienia oraz poprawną postać równania Kelvina.

Niniejszą pracę wykonano w ramach grantu nr 3 T09B 03616, sfinansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active Carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
2. E. F. VANSANT, P. VAN DER VOORT, K. C. VRANCKEN: Characterization and Modification of the Silica Surface. Elsevier, Amsterdam 1995.
3. J. A. SCHWARZ, C. I. CONTESCU [Eds.]: Surface and Structural Properties of Modified Porous Silicas. Marcel Dekker, New York 1999.
4. J. CHOMA, M. JARONIEC: Analiza strukturalnych i energetycznych właściwości mikroporowatych adsorbentów węglowych. Wiadomości Chemiczne, 1996, t. 50, ss. 759–788.
5. J. C. JANSEN, M. STOCKER, H. G. KARGE, J. WEITKAMP [Eds.]: Advanced zeolite science and applications. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 85, Elsevier, Amsterdam 1994.
6. C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULLI, J. S. BECK: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. Nature, 1992, Vol. 359, pp. 710–712.
7. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
8. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press. London 1982.
9. 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.
10. D. DOLLIMORE, G. R. HEAL: An improved method for the calculation of pore size distributions from the adsorption data. J. Appl. Chem., 1964, Vol. 14, pp. 109–114.
11. J. C. P. BROEKHOFF, J. H. DE BOER: Studies on pore systems in catalysis. X. Calculations of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. B. Applications. J. Catal., 1967, Vol. 9, pp. 15–21.
12. J. CHOMA, M. JARONIEC: Porównanie metod wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Biul. WAT, 2000, t. 49 (nr 11), ss. 37–55.
13. M. KRUK, M. JARONIEC, K. P. GADKAREE: Determination of the specific surface area and the pore size of microporous carbons from adsorption potential distributions. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 1442–1448.
14. Y. BEREZNIŃSKI, M. JARONIEC: Liquid chromatography studies of acetonitrile sorption on silica-based octyl phase. J. Liq. Chrom. & Rel. Technol., 1999, Vol. 22, pp. 1945–1964.
15. J. OŚCIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
16. J. CHOMA, M. JARONIEC: Powierzchniowe i strukturalne właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych żeli krzemionkowych. Ochrona Środowiska, 2000, nr 2(77), ss. 3–8.
17. J. CHOMA, M. JARONIEC, E. MICHALSKI, M. KLOSKE: Adsorpcyjna charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41. Biul. WAT (w druku).
18. M. KRUK, Z. LI, M. JARONIEC, W. R. BETZ: Nitrogen adsorption study of surface properties of graphitized carbon blacks. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 1435–1441.
19. M. JARONIEC, M. KRUK, J. P. OLIVIER: Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. Langmuir, 1999, Vol. 15, pp. 5410–5413.
20. M. JARONIEC, M. KRUK, A. SAYARI: Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. Studies in Surface Science and Catalysis. L. BONNEVIOT, F. BELAND, C. DANUMAH, S. GIASSON, S. KALIA-GUINE [Eds.], 1998, Vol. 117, pp. 325–332.

Porosity of Adsorbents and Catalysts: Classical Methods of Porosity, their Possibilities and Limitations

A comparative analysis of porosity is presented for active carbon, ordered mesoporous silica MCM-41 and silica gel on the basis of nitrogen adsorption isotherms measured over the entire relative pressure range (from 10^{-6} to 0.99) at 77 K. It is shown that the classical method of porosity analysis proposed by Barrett, Joyner and Halenda (BJH) fifty years ago provides realistic results even for active carbons with larger micropores, if use is made of the proper film thickness and the proper form of the Kelvin equation. The film thickness for nitrogen

on the silica surface estimated on the basis of adsorption data for a series of the MCM-41 samples allowed for more accurate evaluation of the film thickness on the carbon surface, and consequently for better analysis of porosity for carbon adsorbents. After these improvements, the BJH method seems to be promising for comparative porosity analysis of various adsorbents and catalysts.