

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Edward Michalski, Marcin Kloske

Charakteryzacja struktury uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych na podstawie adsorpcji argonu w temperaturze 77 K

Adsorpcja gazów jest powszechnie uznaną i popularną metodą charakteryzacji struktury porowatej adsorbentów i katalizatorów, pozwalającą na wyznaczenie ich powierzchni właściwej oraz objętości i funkcji rozkładu porów [1–3], przy czym adsorpcja azotu jest obecnie standardową techniką stosowaną do wyznaczenia powierzchni właściwej ciał stałych i jest podstawową metodą, którą wykorzystuje się do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów [1,2]. Adsorpcja innych gazów może dostarczać również wartościowych informacji o właściwościach struktury porowatej badanych materiałów [4,5]. Na przykład argon w temperaturze 87 K był stosowany do badania mikroporowatych materiałów, takich jak np. zeolity [6]. Jednakże potencjalne zastosowanie adsorbentów innych niż azot do charakteryzacji porowatych materiałów ciągle jeszcze napotyka na pewne trudności wynikające z braku pełnej informacji o oddziaływaniach danego adsorbentu z powierzchnią adsorbentu. Zazwyczaj do wyznaczenia funkcji rozkładu porów badanego materiału brakuje danych dotyczących statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego dla danego adsorbentu na powierzchni tego materiału. W celu pokonania tych trudności niekiedy wykorzystuje się do wyznaczenia funkcji rozkładu porów dobrze zdefiniowane materiały. Do tej pory były to najczęściej materiały mikroporowate, głównie zeolity, które charakteryzują się bardzo wąską funkcją rozkładu porów.

Odkrycie w 1992 r. uporządkowanych materiałów mezoporowatych [7,8] stworzyło nowe perspektywy do charakteryzacji adsorbentów na podstawie danych adsorpcji z fazy gazowej. Materiały te mają bardzo dobrze zdefiniowaną strukturę, co umożliwia ich stosowanie jako materiały modelowe do testowania zarówno nowych jak i poprzednio poznanych metod charakteryzacji ciał stałych.

Adsorpcja argonu została uznana jako użyteczna metoda charakteryzacji uporządkowanych materiałów nanoporowatych [4,9] i jest coraz częściej stosowana do oceny właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych krzemionek [10–14]. Większość z tych badań miała na celu bardziej kompleksowe wyjaśnienie kondensacji kapilarnej w jednorodnych mezoporach. Na przykład Neimark i współpracownicy [12]

badali adsorpcję argonu w temperaturach 77 K i 87 K przy użyciu niezlokalizowanej teorii funkcjonału gęstości. Teorię tę wykorzystano do wygenerowania teoretycznych izoterm adsorpcji dla różnych wymiarów porów, które następnie użyto do wyznaczenia funkcji rozkładu porów. Teoria funkcjonału gęstości jest dość skomplikowana z punktu widzenia realizowanych obliczeń, w szczególności w odniesieniu do niejednorodnych układów.

Zdecydowanie bardziej proste, a tym samym efektywniejsze, podejście do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych zaproponowali Kruk, Jaroniec i Sayari (KJS) [15]. Idea tej metody polega na wykorzystaniu danych adsorpcyjnych dla uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych o prostej geometrii porów i znanym wymiarze, określonym za pomocą niezależnych metod, np. metody małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD), czy transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Dane te pozwalają znaleźć doświadczalną zależność pomiędzy ciśnieniem kapilarnej kondensacji/opróżniania a wymiarem porów i wyznaczyć statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego w porach. Dane takie są niezbędne do obliczenia funkcji rozkładu porów metodami klasycznymi. Tak więc podejście Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) pozwala w sposób zadowalający analizować dane adsorpcyjne i wyznaczyć funkcje rozkładu porów, a korzystając z innych metod wyznaczyć również objętość i powierzchnię właściwą nanoporowatych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych.

Ogromne zainteresowanie nanoporowatymi uporządkowanymi adsorbentami krzemionkowymi wynika z ich potencjalnie nieograniczonych możliwości zastosowań w adsorpcji i katalizie. Bardzo interesującą (przeładową) pracę, dotyczącą właściwości katalitycznych i możliwości zastosowania uporządkowanych materiałów nanoporowatych, opublikował Corma [16]. Oprócz zastosowań katalitycznych tych materiałów bardzo interesujące są próby wykorzystania ich w inżynierii środowiska. Wynikają one przede wszystkim z unikalnej struktury porowatej i bardzo dużej powierzchni właściwej tych materiałów, przy czym istnieje również możliwość modyfikacji ich właściwości powierzchniowych. Grupy funkcyjne, np. merkaptopropylowe [17], czy inne grupy zawierające siarkę, mogą być wykorzystane do usuwania rtęci czy innych metali ciężkich z zanieczyszczonych roztworów wodnych. Tak więc, stosując odpowiednie metody syntezy i modyfikacji można przygotować bardzo specyficzne materiały o pożądanym właściwościach powierzchniowych [18].

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Akademia Świętokrzyska, Instytut Chemii, ul. Chęcińska 5, 25–365 Kielce

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, 44–242 Ohio, USA

Dr hab. inż. E. Michalski: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Fizyki Technicznej, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa

Mgr inż. M. Kloske: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00–908 Warszawa

Celem niniejszej pracy było pokazanie możliwości, jakie daje kompleksowa analiza danych niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji argonu do charakteryzacji struktury nanoporowatej uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych. Analiza ta została przedstawiona dla trzech materiałów MCM-41 o różnej wielkości porów.

Część doświadczalna

Materiały

Próbki materiałów MCM-41, zostały otrzymane zgodnie z przepisem zaprezentowanym w pracy [19]. Jako źródło krzemionki wykorzystano tetraetoksylan ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – TEOS), a jako substancje powierzchniowo czynne bromek oktylotrimetyloamoniowy ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ – C8), bromek decylotrimetyloamoniowy ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ – C10) i bromek cetylotrimetyloamoniowy ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ – C16). Do kolbki Erlenmayera wsypano odpowiedni środek powierzchniowo czynny w ilości 0,021 mola oraz dolano $36,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej. Do tej mieszaniny dolano $1,80 \text{ cm}^3$ 5M roztworu NaOH. Roztwór mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 0,5 godz. Następnie dodano 0,03 mola TEOS i mieszano przez kolejną godzinę. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny poreakcyjnej, zamkniętej w szczelnym metalowym zbiorniku, newralgiczną dla całego procesu, przeprowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w stosunkowo długim czasie, bo aż 5 dób. Półprodukt po odsączeniu poddano kalcynacji w atmosferze azotu, a następnie powietrza w temperaturze 823 K w ciągu odpowiednio 1 godz. i 5 godz. W wyniku tak przeprowadzonej syntezy w każdym wypadku otrzymano około 1,5 g produktu oznaczonego symbolami MCM-41 C8, MCM-41 C10 lub MCM-41 C16, w zależności od rodzaju zastosowanego surfaktantu.

Pomiary

Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla próbek uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 wyznaczono za pomocą standardowego dyfraktometru do badania substancji polikrystalicznych HZG-4 (firmy VEB Freiburg Präzisionsmechanik, Niemcy) z użyciem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ z filtrem Ni [19].

Doświadczalne izoterm adsorpcji i desorpcji argonu w temperaturze 77 K wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, Georgia, USA), wyposażonego w trzy typy reduktorów ciśnienia, tj. 1000 mmHg, 10 mmHg i 1 mmHg, które zapewniły bardzo dużą dokładność i precyzję pomiarów, nawet dla stosunkowo małych ciśnień względnych rzędu 10^{-6} . Na początku pomiarów adsorpcyjnych ciśnienie równowagowe wynosiło około 10^{-4} mmHg. Wyznaczenie izoterm adsorpcji polegało na pomiarze objętości zaadsorbowanego argonu w temperaturze 77 K, jako funkcji równowagowego ciśnienia (p) w przedziale od około 10^{-4} do ciśnienia pary nasyconej. Próbki badanych adsorbentów krzemionkowych przed pomiarami były odgazowywane w temperaturze 473 K w ciągu 2 godz. pod ciśnieniem 10^{-4} mmHg.

Metody charakteryzacji

Powierzchnię właściwą trzech badanych materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-41 wyznaczono na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji argonu za pomocą metody Brunauera-Emmetta-Tellera (BET) [20]. Metoda BET,

zaproponowana ponad 60 lat temu, jest najpowszechniej stosowaną metodą wyznaczania powierzchni właściwej adsorbentów, najczęściej na podstawie danych adsorpcji azotu, choć i inne adsorbenty są wykorzystywane w tym celu. Podstawowym założeniem wielowarstwowej teorii adsorpcji BET jest możliwość wykorzystania równania Langmuira dla każdej warstwy adsorpcyjnej, przy założeniu energetycznie jednorodnej powierzchni adsorbentu. Jak wykazano, np. w pracy [21], powierzchnia właściwa BET jest bardzo przydatnym parametrem także do charakteryzacji powierzchniowych i strukturalnych właściwości adsorbentów krzemionkowych. 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 jest wartością adsorpcji dla danego ciśnienia względnego p/p_0 , a_m jest pojemnością monowarstwy, zaś C jest stałą zależną od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy i ciepłem kondensacji.

Znajomość pojemności monowarstwy (a_m) pozwala obliczyć powierzchnię właściwą adsorbentu (S_{BET}):

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

gdzie ω jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczy atom argonu w monowarstwie, tzw. powierzchnią siadania, równą $0,138 \text{ nm}^2$, natomiast N_A jest liczbą Avogadra.

Dla wielu próbek MCM-41 oraz innych uporządkowanych adsorbentów krzemionkowych i węglowych proces kondensacji adsorbentu wewnątrz porów przebiega dla ciśnień względnych położonych w przedziale, w jakim stosuje się równanie BET do opisu izoterm adsorpcji. Zazwyczaj jest to przedział ciśnień względnych zmieniających się od 0,05 do 0,30. Dlatego, aby pominąć przedział kondensacji kapilarnej, który dawałby nierzeczywiste wartości powierzchni właściwej (S_{BET}), należy wybrać właściwy zakres ciśnień względnych, w którym stosuje się tę metodę. Zakres ten jest oczywiście uzależniony od wymiaru mezoporów MCM-41 i zmienia się od $0,01 \pm 0,05$ do $0,10 \pm 0,25$.

Drugą metodą adsorpcyjną, jaką wykorzystano do charakteryzacji właściwości uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41, była metoda α_s , zaproponowana przez Gregga i Singa [22]. Jest to powszechnie znana i szeroko stosowana porównawcza metoda analizy izoterm adsorpcji w szerokim przedziale ciśnień względnych, mająca na celu ilościowy opis struktury porowatej adsorbentów. W metodzie tej, odniesionej do przypadku adsorpcji argonu na adsorbencie krzemionkowym z rodziny MCM-41, porównuje się tę izotermę z izotermą adsorpcji argonu zmierzoną dla standardowego nieporowatego adsorbentu odniesienia, tj. dla makroporowatej krzemionki LiChrospher Si-1000. Bardzo ważne w porównawczej metodzie α_s jest to, aby właściwości powierzchniowe porowatego uporządkowanego adsorbentu MCM-41 i nieporowatego adsorbentu odniesienia LiChrospher Si-1000 były jak najbardziej zbliżone. W metodzie α_s wartości adsorpcji na standardowym nieporowatym adsorbencie są wyrażone w postaci zredukowanej standardowej adsorpcji (α_s), która jest stosunkiem wartości adsorpcji dla danego ciśnienia względnego p/p_0 (a_s) do wartości adsorpcji odpowiadającej ciśnieniu względnemu $p/p_0=0,4$ ($a_{0,4}$):

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

W niniejszej pracy jako dane standardowe wykorzystano dane niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji argonu na niemodyfikowanej, makroporowatej (praktycznie nieporowatej) krzemionce LiChrospher Si-1000. Dane te w postaci tabelarycznej zostały zaczerpnięte z pracy Kruka i Jarońca [23]. Wykresy α_s , uzyskane poprzez porównanie doświadczalnych izoterm adsorpcji argonu na MCM-41 C8, C10 i C16 z danymi na standardzie LiChrospher Si-1000, stanowią podstawę do wyznaczenia następujących parametrów struktury porowatej MCM-41:

– powierzchnia całkowita materiału porowatego (S_c); dla małych wartości α_s od 0 do około 0,5÷0,6 współczynnik kierunkowy prostej aproksymującej (κ), przechodzącej przez początek układu współrzędnych, jest związany z powierzchnią całkowitą MCM-41 zależnością:

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

gdzie a_s^0 jest pojemnością monowarstwy nieporowatej standardowej krzemionki LiChrospher Si-1000, która dla argonu w temperaturze 77 K wynosi 5,213 cm³STP/g, zaś $a_{0,4}$ jest wartością adsorpcji na standardowym adsorbencie, która dla argonu w temperaturze 77 K równa się 7,689 cm³STP/g,

– powierzchnia zewnętrzna (S_{zew}); dla dużych wartości α_s od około 1,0 do około 2,0 współczynnik kierunkowy prostej aproksymującej (η) jest związany z powierzchnią zewnętrzną MCM-41 następującą zależnością:

$$S_{zew} = \eta \frac{a_s^0}{a_{0,4}} N_A \omega \quad (5)$$

– objętość uporządkowanych (pierwotnych) mezoporów (V_{me}); dla mezoporowatych próbek prosta aproksymująca dla dużych wartości α_s od około 1,0 do około 2,0 odcina na osi rzędnych wartość adsorpcji równą pojemności pierwotnych mezoporów materiału MCM-41 (a_{me}^0), która to wartość jest proporcjonalna do objętości mezoporów (V_{me}):

$$V_{me} = a_{me}^0 \cdot 0,001279 \quad (6)$$

gdzie 0,001279 jest stałą do przeliczania objętości zaadsorbowanego argonu w cm³STP/g na objętość ciekłego argonu w cm³/g w temperaturze 77 K.

Trzecią metodą adsorpcyjną, którą zastosowano do charakteryzacji właściwości uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych MCM-41 była metoda Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [24], za pomocą której wyznaczono funkcje rozkładu objętości porów tych materiałów. Obliczenia przeprowadzono na podstawie adsorpcyjnej gałęzi izoterm dla porów o średnicy od 1 nm do około 100 nm. W trakcie izotermicznego procesu adsorpcji ciśnienie jest stopniowo zwiększane i na ściankach porów tworzy się zaadsorbowany film. Dla pewnej wartości ciśnienia par adsorbentu część porów, o ściśle określonej średnicy, zostaje zapełniona ciekłym adsorbentem na skutek kapilarnej kondensacji. Zwiększająca się ilość zaadsorbowanej substancji, wynikająca ze zwiększania się ciśnienia adsorbentu, może być przeliczona na objętość zapełnianych porów, przy założeniu określonej geometrii porów i gęstości skondensowanego adsorbentu. W wypadku materiałów MCM-41 pory mają kształt cylindryczny, więc ich geometria jest ściśle określona, natomiast gęstość

skondensowanego adsorbentu może być przybliżona gęstością ciekłego adsorbentu pod ciśnieniem pary nasyconej w temperaturze pomiaru izoterm. Objętość wnętrza porów, jakie są zapełniane w czasie kolejnego etapu adsorpcji, równa się objętości ciekłego adsorbentu, wynikającej ze zwiększenia adsorpcji, co ilustruje krzywa izoterm adsorpcji. Określenie całkowitej objętości tych porów wymaga dodatkowo uwzględnienia zwiększania się grubości filmu zaadsorbowanego na ściankach tych porów, które jeszcze nie zostały zapełnione kondensującym adsorbentem. Średnica porów adsorbentu, które są zapełniane kondensującym adsorbentem, może być skorelowana z ciśnieniem względnym (p/p_0) poprzez równanie Kelvina:

$$w = \frac{4 \gamma V_L}{R T \ln(p_0/p)} + 2t(p/p_0) \quad (7)$$

gdzie γ jest napięciem powierzchniowym ciekłego adsorbentu, V_L jest jego objętością molową, R jest uniwersalną stałą gazową, zaś T jest temperaturą bezwzględną, natomiast funkcja $t(p/p_0)$ jest statystyczną grubością filmu zaadsorbowanego na ściankach porów.

Barrett, Joyner i Halenda [24] założyli, że grubość warstwy adsorbentu na ściankach porów jest niezależna od średnicy porów i zależy tylko od ciśnienia adsorbentu. Tak więc w metodzie BJH wykorzystuje się dwie funkcje, tj. zależność pomiędzy średnicą porów i ciśnieniem względnym, dla którego przebiega proces kondensacji kapilarnej w tych porach oraz zależność statystycznej grubości warstwy zaadsorbowanego adsorbentu od ciśnienia względnego jego par. Niestety, równanie Kelvina (7), jak wykazały badania eksperymentalne, niezbyt dobrze opisuje zależność pomiędzy średnicą porów i ciśnieniem względnym dla materiałów MCM-41 i dlatego w literaturze zaproponowano poprawioną postać równania Kelvina, która jest uzależniona przede wszystkim od rodzaju adsorbentu, ale również od rodzaju adsorbentu, a w szczególności od stanu chemicznego powierzchni tego adsorbentu.

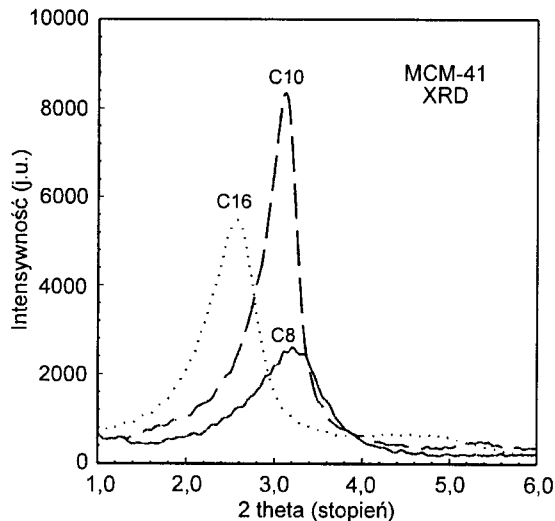
W wypadku analizy danych adsorpcji argonu w temperaturze 77 K dla uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41, o niemodyfikowanej powierzchni i cylindrycznych porach, uzyskuje się następującą zależność pomiędzy wymiarem porów i ciśnieniem kondensacji [23]:

$$w = \frac{1,0786}{\log(0,8259p/p_0)} + 0,686 + 2t(p/p_0) \quad (8)$$

Na podstawie właśnie tego równania można wyznaczać funkcję rozkładu objętości mezoporów MCM-41, z wykorzystaniem gałęzi adsorpcyjnej izotermi argonowej. Statystyczną grubość warstwy $t(p/p_0)$ argonu zaadsorbowanego na ściankach mezoporów MCM-41, czyli tzw. krzywą t w równaniu (8), otrzymano poprzez przeliczenie standardowej izotermi adsorpcji argonu w temperaturze 77 K na nieporowatej (makroporowatej) krzemionce LiChrospher Si-1000. Współczynnik do przeliczenia izotermi standardowej na krzywą t uzyskano poprzez odpowiednie dopasowanie stosownych danych. Właśnie tą doświadczalną izotermą adsorpcji, zaczerpniętą z pracy Kruka i Jarońca [23], posłużono się w obliczeniach rozkładu porów adsorbentów MCM-41 C8, C10 i C16.

Dyskusja wyników

Wyniki rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla badanych materiałów porowatych MCM-41 C8, C10 i C16 przedstawiono na rysunku 1.



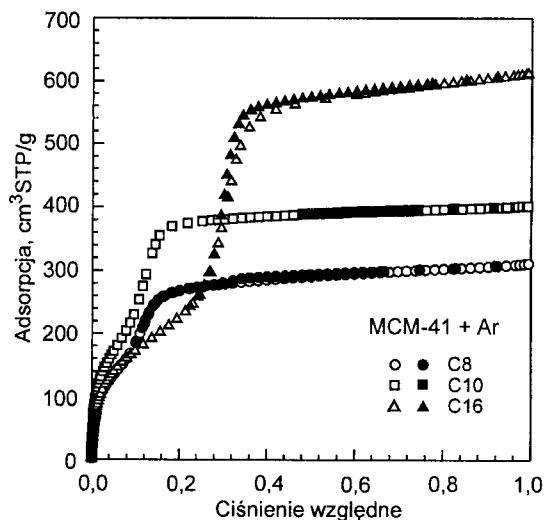
Rys. 1. Widma rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla materiałów MCM-41 C8, C10 i C16

Zgodnie z wcześniej opublikowanymi wynikami [25,26] główny pik (100) przesuwa się w kierunku mniejszych kątów dyfrakcji wraz ze zwiększaniem się długości łańcucha alkilowego (C8→C16) w cząsteczce związku powierzchniowo czynnego, stosowanego do syntezy MCM-41. Na podstawie widm rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) można wnioskować o jakości otrzymanych materiałów. Dla badanych próbek MCM-41 C8, C10 i C16 otrzymano widma o stosunkowo małej dyspersji, co wskazuje na dobre uporządkowanie mezoporów. Dziwić mogą jedynie zbyt blisko położone maksima pików dla materiałów C8 i C10, gdyż można by się spodziewać nieco większej odległości między nimi. Niezbyt duża czułość aparatu rentgenowskiego stosowanego w tych badaniach nie pozwoliła na precyzyjne wydzielenie pików (110) i (200), które dogłębniej potwierdziłyby strukturalne uporządkowanie tych próbek. Tym niemniej, uzyskane widma XRD były wystarczająco dobre do tego, aby określić na ich podstawie odległości między płaszczyznami (100) (d_{100}) i dalej na podstawie równania:

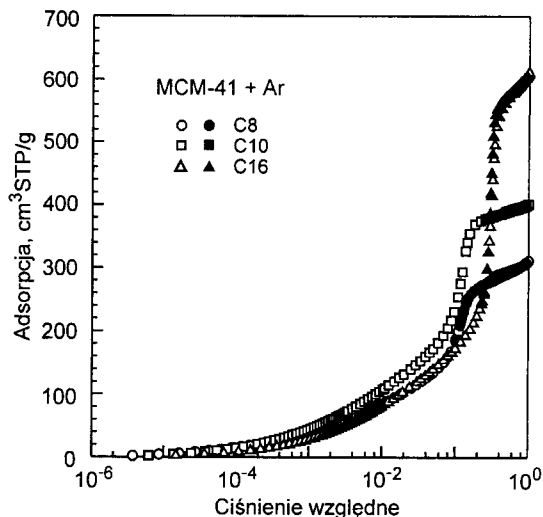
$$a_{\text{MCM-41}} = \frac{2}{\sqrt{3} d_{100}} \quad (9)$$

odległość między środkami heksagonalnie uporządkowanych nanoporów ($a_{\text{MCM-41}}$) dla próbek MCM-41 C8, 10 i C16. W tabeli 1 przedstawiono odległości między płaszczyznami (100) (d_{100}) oraz wartości odległości pomiędzy środkami cylindrycznych porów ($a_{\text{MCM-41}}$). Zarówno wartości d_{100} jak i $a_{\text{MCM-41}}$ wzrastały wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego (C8 → C16) w cząsteczce związku powierzchniowo czynnego, co świadczyło również o wzroście średnicy mezoporów dla badanych układów wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

Doświadczalne izotermie adsorpcji argonu dla badanych materiałów MCM-41 przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Na rysunku 2 adsorpcja, wyrażona w $\text{cm}^3 \text{STP/g}$ argonu na g materiału krzemionkowego, jest przedstawiona w funkcji ciśnienia względnego wyrażonego w skali liniowej, natomiast na rysunku 3 adsorpcja ta jest funkcją ciśnienia względnego wyrażonego w skali logarytmicznej.



Rys. 2. Niskotemperaturowe (77 K) izotermie adsorpcji argonu dla materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 w liniowej skali ciśnień względnych



Rys. 3. Niskotemperaturowe (77 K) izotermie adsorpcji argonu dla materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 w logarytmicznej skali ciśnień względnych

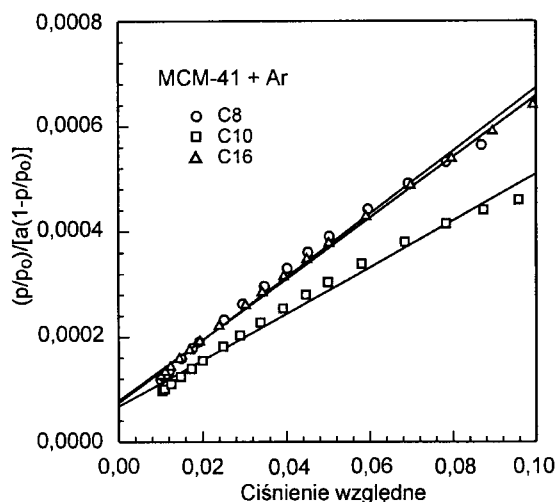
Takie przedstawienie doświadczalnych izoterm adsorpcji argonu pozwala na lepszą jakościową ocenę ich przebiegu, a mianowicie skala liniowa jest wygodna dla obszaru średnich i wysokich ciśnień względnych, natomiast skala logarytmiczna dla obszaru niskich ciśnień względnych. Porównując przebieg doświadczalnych izoterm adsorpcji argonu w temperaturze 77 K na adsorbentach MCM-41 C8, C10 oraz C16 można stwierdzić, że izotermie te w obszarze niskich ciśnień względnych, tj. do około 10^{-3} niemal się pokrywają, natomiast znaczna różnica w ich przebiegu daje się zauważyć w obszarze średnich (od ok. 0,05 do ok. 0,4) i wysokich (od 0,4 do 1,0) ciśnień względnych. Trzy przebadane próbki MCM-41 wykazały wyraźny skok – stopień na izotermie dla ciśnień względnych w przedziale 0,1+0,16 dla C8, 0,1+0,2 dla C10 oraz

Tabela 1. Wartości odległości pomiędzy płaszczyznami (100) (d_{100}), odległości pomiędzy środkami porów ($a_{\text{MCM-41}}$) oraz powierzchni właściwej (S_{BET}) wyznaczone dla ciśnień względnych $p/p_0=0,01+0,1$ dla materiałów MCM-41

Materiał MCM-41	d_{100} nm	$a_{\text{MCM-41}}$ nm	S_{BET} m^2/g
C8	2,76	3,18	651
C10	2,85	3,29	828
C16	3,53	4,08	632

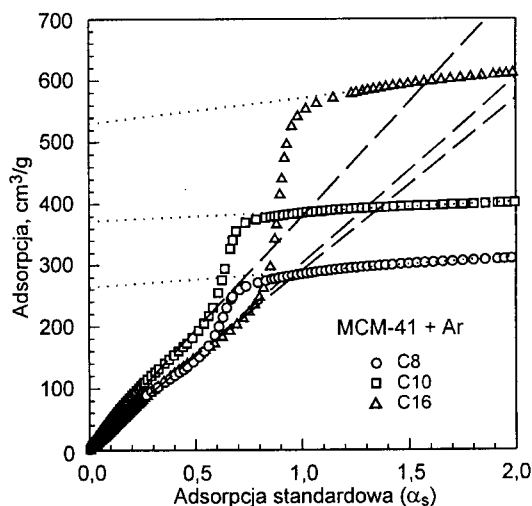
0,16÷0,40 dla C16. Ten skok adsorpcji wynika oczywiście z kondensacji ciekłego adsorbentu wewnątrz pierwotnych mezoporów. Mezopory będące jednym z trzech rodzajów porów (obok mikro- i makroporów) mają – zgodnie z klasyfikacją IUPAC – średnice zawarte w przedziale od 2 nm do 50 nm. Skoki kondensacyjne na wszystkich trzech izotermach są stosunkowo strome, lecz – co należy podkreślić – nie są pionowe, jak należałoby sądzić na podstawie wyników uzyskanych zgodnie z niezlokalizowaną teorią funkcjonału gęstości i komputerowych symulacji dla monodispersyjnych porów materiałów z rodziny MCM-41. Brak w pełni pionowego skoku na izotermie adsorpcji może wskazywać na niewielką niejednorodność funkcji rozkładu objętości porów badanych adsorbentów. Pory tych adsorbentów nie są więc idealnie monodispersyjne. Dodatkowo, teoretyczne badania dotyczące powierzchniowych właściwości adsorbentów wskazały, że materiały krzemionkowe, w tym z rodziny MCM-41, były nieco niejednorodne, z powodu ich amorficznego charakteru i obecności zróżnicowanych grup powierzchniowych, takich jak silanolowe i silanoksyłowe. Tak więc i powierzchniowa niejednorodność materiału może mieć pewien wpływ na mechanizm kondensacyjnego zapełniania porów MCM-41. Dodatkowo również pewien wpływ na niejednorodność funkcji rozkładu objętości porów może mieć również i geometria tych porów, a w szczególności znaczna krzywizna najmniejszych, cylindrycznych porów MCM-41. Wszystkie wymienione czynniki wpływają na stromość schodka kondensacji kapilarnej i kształt pętli histerezy, która w wypadku adsorpcji argonu na badanych adsorbentach MCM-41 C8, C10 i C16 była minimalna.

Powierzchnię właściwą badanych próbek MCM-41 wyznaczono za pomocą metody BET. Na rysunku 4 przedstawiono doświadczalne izotermi adsorpcji argonu dla próbek C8, C10 i C16 we współrzędnych prostoliniowego równania BET (1). Wartości ciśnień względnych z uwagi na kondensację kapilarną, o której wspomiano poprzednio, przesuwano w kierunku nieco niższych ciśnień względnych. W wypadku badanych materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 ciśnienia względne stosowane do wyznaczania powierzchni właściwej zawarte były w jednakowym przedziale od 0,01 do 0,10. Wartości powierzchni właściwej (S_{BET}) uzyskane metodą BET na podstawie równania (2) przedstawiono w tabeli 1. Największą wartością tej powierzchni charakteryzował się materiał MCM-41 C10.



Rys. 4. Niskotemperaturowe (77 K) izotermi adsorpcji argonu dla materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 we współrzędnych prostoliniowej postaci równania BET (1)

W celu wyznaczenia całkowitej powierzchni właściwej, powierzchni zewnętrznej i objętości pierwotnych mezoporów badanych próbek MCM-41 posłużono się porównawczą metodą α_s Gregga i Singa [22]. Jak wspomniano, zastosowanie metody α_s wymaga znajomości izotermi adsorpcji danego adsorbentu na odpowiednim nieporowatym (makroporowatym) adsorbencie odniesienia. W niniejszej pracy posłużono się standardowymi danymi adsorpcji argonu w temperaturze 77 K na makroporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 (o powierzchni właściwej $S_{BET}=19,3 \text{ m}^2/\text{g}$), zaczerpniętymi z pracy Kruka i Jarońca [23]. Standardową izotermę adsorpcji argonu na krzemionce LiChrospher Si-1000 zastosowano do sporządzenia wykresów α_s dla badanych porowatych materiałów MCM-41 C8, C10 i C16. Wykresy te przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wykresy α_s dla adsorpcji argonu w temperaturze 77 K dla materiałów MCM-41 C8, C10 i C16

Początkowa część wykresów, w przedziale małych wartości α_s (od 0 do ok. 0,6) jest liniowa, co świadczy jednoznacznie o braku mierzalnych ilości mikroporów (tj. porów o średnicach mniejszych od 2 nm) wśród mezoporów (tj. porów o średnicach zawartych w przedziale od 2 nm do 50 nm), stanowiących zasadniczą część struktury porowatej MCM-41. Ta prostoliniowa część wykresów α_s pozwoliła wyznaczyć na podstawie równania (4) powierzchnie całkowite (S_c) tych adsorbentów ze współczynników kierunkowych prostych (oznaczonych liniami przerywanymi). Wartości powierzchni przedstawiono w tabeli 2.

Najlepiej rozwiniętą powierzchnią właściwą cechował się adsorbent C10, natomiast powierzchnie właściwe adsorbentów C8 i C16 były sobie bliskie. Porównując wartości powierzchni właściwej próbek MCM-41 wyznaczone za pomocą metody BET (tab. 1) i metody α_s (tab. 2) trzeba podkreślić, że

Tabela 2. Wartości parametrów struktury porowatej badanych materiałów MCM-41

Materiał MCM-41	S_c m ² /g	S_{zew} m ² /g	V_{me} cm ³ /g	V_g cm ³ /g	W_{BJH} nm
C8	703	61	0,34	0,40	2,39
C10	939	38	0,48	0,51	2,48
C16	759	103	0,68	0,78	3,41

S_c – powierzchnia całkowita adsorbentu wyznaczona metodą α_s
 S_{zew} – powierzchnia zewnętrzna adsorbentu wyznaczona metodą α_s
 V_{me} – objętość pierwotnych mezoporów adsorbentu wyznaczona metodą α_s
 V_g – całkowita objętość porów adsorbentu wyznaczona dla $p/p_0=0,99$
 W_{BJH} – średnica porów odpowiadająca maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH, zmodyfikowaną w pracy [23]

odpowiednie wartości różnią się od siebie. Brak takiej zgodności był pewnym zaskoczeniem, jako że metoda wyznaczenia powierzchni z nachylenia początkowej części wykresu α_s (rys. 5) jest w pewnym sensie równoważna metodzie BET (rys. 4), gdyż polega ona na przemnożeniu powierzchni BET dla adsorbentu odniesienia przez odpowiedni współczynnik. Być może przyczyną tej niezgodności były zbyt małe wartości powierzchni MCM-41, wynikające z niezbyt dokładnego wyboru przedziałów ciśnień względnych, w jakich tę metodę stosowano.

Dalsze części wykresów α_s (rys. 5) w przedziale dużych wartości α_s (od ok. 1,0 do ok. 2,0) pozwoliły na podstawie równań (5) i (6) wyznaczyć kolejne parametry struktury porowatej MCM-41 C8, C10 i C16, a mianowicie powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) i objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}). Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 2. Na szczególną uwagę zasługuje bardzo mała powierzchnia zewnętrzna adsorbentu MCM-41 C10, co świadczy o braku dodatkowej porowatości związanej z aglomeracją cząstek. Inna sytuacja wystąpiła w wypadku materiału MCM-41 C16, dla którego powierzchnia zewnętrzna wynosiła ponad $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dysponując doświadczalnymi izotermami adsorpcji argonu, dla dostatecznie dużych wartości ciśnień względnych, takimi jakie przedstawiono na rysunkach 2 i 3, można obliczyć całkowitą objętość porów badanych materiałów, korzystając z zależności:

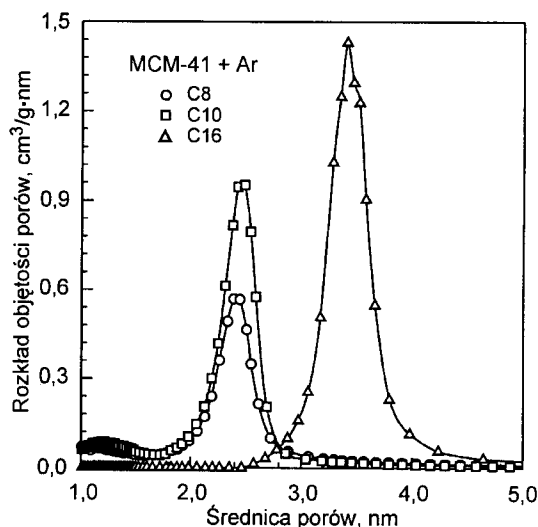
$$V_c = a_p/p_0=0,99-0,001279 \quad (10)$$

gdzie $a_p/p_0=0,99$ jest wartością adsorpcji dla ciśnienia względnego $p/p_0=0,99$, a stała 0,001279 służy do przeliczania objętości zaadsorbowanego argonu w $\text{cm}^3 \text{STP/g}$ na objętość ciekłego argonu w cm^3/g w temperaturze 77 K.

Wartości całkowitej objętości porów (V_c) niewiele się różnią od wartości objętości pierwotnych mezoporów (V_{me}) (tab. 2). Porównując wartości V_{me} i V_c trzeba ponownie podkreślić brak dodatkowej (nieuporządkowanej) porowatości dla materiału MCM-41 C10, dla którego różnica V_c i V_{me} jest bardzo mała.

Następnie wyznaczono funkcje rozkładu objętości porów dla tych materiałów. Funkcje te otrzymano na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm argonowych wyznaczonych w temperaturze 77 K za pomocą metody Barretta, Joynera i Halendy [24], zmodyfikowanej przez Kruka i Jarońca [23]. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki obliczeń funkcji rozkładu objętości porów w zależności od ich średnicy dla MCM-41 C8, C10 i C16.

Należy podkreślić, że funkcje te charakteryzują się pojedynczym pikiem o stosunkowo małej dyspersji. Wymiary porów, odpowiadające maksimum pików w_{BJH} , przedstawiono w tabeli 2. Wartości w_{BJH} wskazują, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu (od C8 do C16), stosowanego do otrzymywania MCM-41, wzrastał średni wymiar porów otrzymanego materiału. Do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 wybrano metodę BJH, gdyż – jak wynika z wcześniejszych badań [27,28] – metoda ta, w porównaniu z innymi metodami, najlepiej oddaje rzeczywistą strukturę adsorbentu. Porównanie średnic porów (w_{BJH}), otrzymanych w wypadku adsorpcji argonu w niniejszej pracy i azotu przedstawionych w pracy [26], wskazuje na pewne drobne różnice w wartościach tego wymiaru. Tym niemniej charakteryzując strukturę porowatej



Rys. 6. Funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 wyznaczone metodą BJH na podstawie adsorpcji argonu w temperaturze 77 K

adsorbentów krzemionkowych z rodziny MCM-41 za pomocą funkcji rozkładu objętości porów należy uznać za bardzo przydatną i w pełni uzasadnioną.

Podsumowanie

Pomiary adsorpcji argonu w szerokim przedziale ciśnień względnych wykorzystano do charakteryzacji strukturalnych właściwości materiałów z rodziny MCM-41. Próbki MCM-41 C8, C10 i C16 otrzymano według nieco zmodyfikowanej procedury, w stosunku do przepisów podawanych w literaturze przez innych autorów. Modyfikacja procedury polegała na długotrwałej pięciodobowej obróbce hydrotermicznej tych adsorbentów. Wydaje się, że obróbka ta w temperaturze 373 K odgrywała szczególne znaczenie w procesie formowania materiałów MCM-41, zawierających mezopory o stosunkowo małych średnicach. Ta ostatnia uwaga dotyczy zwłaszcza materiałów MCM-41 C8 i C10. Potwierdzono, że pomiary adsorpcyjne argonu mogą być wykorzystywane do oceny jakości otrzymywanych materiałów MCM-41 na podstawie uzyskanych wartości parametrów struktury porowatej i funkcji rozkładu objętości porów. Wykazano, że wspomniane parametry i funkcje można otrzymać za pomocą metody BET, porównawczej metody α_s oraz zmodyfikowanej przez Kruka i Jarońca metody BJH.

Należy stwierdzić, że przytoczone parametry i funkcje bardzo dobrze charakteryzują badane porowate materiały krzemionkowe z rodziny MCM-41 i potwierdziły dobrą jakość badanych materiałów.

Niniejszą pracę wykonano częściowo w ramach zadania statutowego Instytutu Chemii Akademii Świętokrzyskiej oraz w ramach pracy badawczej własnej zrealizowanej w Wojskowej Akademii Technicznej.

LITERATURA

1. M. JARONIEC, R. MADEY: Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, Amsterdam 1988.
2. W. RUDZIŃSKI, D. H. EVERETT: Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. Academic Press, London 1992.

3. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: Active carbon. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
4. M. KRUK, M. JARONIEC: Accurate method for calculating mesopore size distributions from argon adsorption data at 87 K developed using model MCM-41 materials. *Chem. Mater.*, 2000, Vol. 12, pp. 222–230.
5. C. M. BAMBROUGH, R. C. T. SLADE, R. T. WILLIAMS, S. L. BURKETT, S. D. SIMS, S. MANN: Sorption of nitrogen, water vapor, and benzene by a phenyl-modified MCM-41 sorbent. *J. Colloid and Interface Sci.*, 1998, Vol. 201, pp. 220–222.
6. A. SAITO, H. C. FOLEY: Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE Journal*, 1991, Vol. 37, pp. 429–436.
7. C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULI, J. S. BECK: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, Vol. 359, pp. 710–712.
8. J. S. BECK, J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T.-W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPARD, S. B. McCULLEN, J. B. HIGGINS, J. L. SCHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
9. M. KRUK, M. JARONIEC: Adsorption and thermogravimetric characterization of mesoporous materials with uniform organic – inorganic frameworks. *J. Phys. Chem. B*, 2001, Vol. 105, pp. 681–689.
10. C. G. SONWANE, S. K. BHATIA: Characterization of pore size distributions of mesoporous materials from adsorption isotherms. *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp. 9099–9110.
11. P. J. BRANTON, P. G. HALL, K. S. W. SING: Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, Vol. 90, pp. 2965–2967.
12. A. V. NEIMARK, P. I. RAVIKOVITCH, M. GRÜN, F. SCHÜTH, K. K. UNGER: Pore size analysis of MCM-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, Vol. 207, pp. 159–169.
13. C. G. SONWANE, S. K. BHATIA, N. CALOS: Experimental and theoretical investigations of adsorption hysteresis and criticality in MCM-41: studies with O₂, Ar, and CO₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, Vol. 37, pp. 2271–2283.
14. R. RYOO, CH. H. KO, M. KRUK, V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network? *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp. 11465–11471.
15. 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.
16. A. CORMA: From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.*, 1997, Vol. 97, pp. 2373–2419.
17. J. CHOMA, M. JARONIEC: Studies of adsorption properties of ordered mesoporous silica (MCM-41) with mercaptopropyl groups. 8th International Symposium on Separation Sciences, 2002, Toruń, Poland, p. 194.
18. U. CIESLA, F. SCHÜTH: Ordered mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, Vol. 27, pp. 131–149.
19. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, E. MICHALSKI, M. KLOSKE: Synthesis and characterization of C10- and C16-MCM-41 materials. *Biul. WAT*, 2001, Vol. 50 (No. 10), pp. 5–14.
20. J. OŚIK: Adsorpcja. PWN, Warszawa 1979.
21. J. CHOMA, M. JARONIEC: Powierzchniowe i strukturalne właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych żeli krzemionkowych. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 2(77), ss. 3–8.
22. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London 1991.
23. M. KRUK, M. JARONIEC: Determination of mesopore size distributions from argon adsorption data at 77 K. *J. Phys. Chem. B*, 2002, Vol. 106, pp. 4732–4739.
24. 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. 373–383.
25. 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.
26. J. CHOMA, M. JARONIEC, E. MICHALSKI, M. KLOSKE: Adsorpcyjna charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. *Biul. WAT*, 2001, t. 50 (nr 10), ss. 63–82.
27. J. CHOMA, M. JARONIEC: Pore size analysis for ordered mesoporous materials: Comparison of various methods and recommendations. 3rd International Conference on Progress in Inorganic and Organometallic Chemistry, 2000, Polanica Zdrój, Poland, p. 47.
28. J. CHOMA, J. A. ZDENKOWSKI: Strukturalne i powierzchniowe właściwości wybranych adsorbentów mineralnych. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 4(83), ss. 5–8.

Choma, J., Jaroniec, M., Michalski, E., Kloske, M. Characterization of Ordered Nanoporous Materials on the Basis of Argon Adsorption at 77 K. *Ochrona Środowiska* 2002, Vol. 24, No. 4, pp. 3–9.

Abstract: Three ordered nanoporous siliceous materials, MCM-41, were synthesized by using tetraethoxysilane (TEOS) as silica source and the following surfactants: octyltrimethylammonium bromide (C8), decyltrimethylammonium bromide (C10) and cetyltrimethylammonium bromide (C16) as templates. A key feature of this synthesis was a long (5 days) hydrothermal treatment of the samples at 373 K. The resulting MCM-41 samples were characterized by powder X-ray diffraction and

argon adsorption at 77 K. Pore size analysis was performed by the Barrett-Joyner-Halenda method, using the experimental relation between the pore width and condensation pressure reported recently by Kruk and Jaroniec. As expected, the average pore width is dependent on the length of alkyl chain in the surfactant. The BET and α_s methods were used to estimate the structure parameters such as the BET specific surface area, total surface area, external surface area, volume of ordered mesopores and total pore volume. Comparative analysis of these parameters shows that the MCM-41 samples studied are good quality materials and argon adsorption at 77 K is a useful technique for the characterization of these materials.