

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec

Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych

Adsorbenty krzemionkowe – obok adsorbentów węglowych – są bardzo często stosowane w przemyśle, a także w szeroko rozumianych badaniach naukowych związanych z inżynierią środowiska, separacją, katalizą i nanotechnologią. Główną zaletą obu rodzajów materiałów jest bardzo duża powierzchnia właściwa, dobra chemiczna i termiczna stabilność, bardzo dobrze rozwinięta porowatość oraz duże możliwości w zakresie modyfikacji ich właściwości powierzchniowych. Struktura porowata, określaną niekiedy jako tekstura, jest jednym z najistotniejszych elementów budowy wewnętrznej każdego adsorbentu. Odgrywa ona decydującą rolę w takich procesach, jak adsorpcja, kataliza czy chromatografia. Zasadniczymi parametrami służącymi do opisu porowatości są powierzchnia właściwa, objętość porów, ich kształt i średni wymiar, a także funkcja rozkładu objętości porów [1–3]. Jeszcze na początku lat 90. XX w. jedyną znaną grupą materiałów krzemionkowych (glinokrzemianowych), zawierających jednorodne pory (mikropory) o wymiarach mniejszych od 1,5 nm były zeolity. Wówczas zespół badaczy z firmy Mobil Co. [4,5] zsyntezował po raz pierwszy nową rodzinę mezoporowatych molekularnych sit krzemionkowych, włączając takie materiały jak MCM-41 i MCM-48. Od tamtej pory, czyli od 1992 r., rozpoczął się burzliwy rozwój badań naukowych poświęconych otrzymywaniu, charakteryzacji, modyfikacji i zastosowaniu nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Modyfikacja właściwości powierzchniowych materiałów krzemionkowych polega na przyłączaniu do ich powierzchni lub wbudowywaniu w ich strukturę zarówno prostych jak i złożonych grup organicznych i nieorganicznych.

Woda – najważniejszy składnik ekosystemu – i jej oczyszczanie [6], w tym szczególnie usuwanie jonów metali ciężkich, jest w centrum zainteresowania wielu badaczy. Znaczna różnorodność typów materiałów, wśród których można wymienić węgle aktywne, glinokrzemiany, adsorbenty mineralne i polimeryczne, były badane pod względem ich przydatności do usuwania z roztworów wodnych jonów, np. metali ciężkich, chlorowcopochodnych metanu i etanu (THM), jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, tj. benzenu, toluenu i ksylenów (BTX), czy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [7–10]. Obecność metali ciężkich, w tym w szczególności rtęci, w środowisku jest poważnym społecznym i środowiskowym problemem. Dlatego istnieje pilna potrzeba otrzymania odpowiednich adsorbentów, w tym adsorbentów krzemionkowych, o dużej efektywności usuwania rtęci i innych metali ciężkich z wody [7,9,11].

Szczególną rolę w procesie usuwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych mogą odegrać materiały krzemionkowe zawierające grupy funkcyjne, najczęściej tiolowe, wykazujące właściwości adsorpcyjne w stosunku do jonów rtęci. Właśnie takie modyfikowane nanoporowate materiały krzemionkowe mogą być przydatne w inżynierii środowiska. Modyfikację powierzchni uporządkowanego, nanoporowatego adsorbentu krzemionkowego, polegającą na równoczesnym wypieraniu cząsteczek substancji powierzchniowo czynnej z wnętrza jednorodnych, cylindrycznych mezoporów i przyłączaniu grup alkilowych do tej powierzchni przedstawiono po raz pierwszy w pracy Antochshuka i Jarońca [12].

W niniejszej pracy skoncentrowano się na hydrotermicznym, jednoetapowym, sposobie otrzymywania uporządkowanych, nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych z rodziny MCM-41, z chemicznie związanymi grupami merkaptopropylowymi i aminopropylowymi. Dla porównania badano także niemodyfikowany adsorbent MCM-41. Powyższe materiały scharakteryzowano za pomocą adsorpcji azotu, wysokorozdzielczej termogravimetrii i małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Oczekuje się, że dobrze uporządkowane adsorbenty krzemionkowe, o rozwiniętej strukturze porowatej i odpowiednich właściwościach powierzchniowych, znajdą zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych, w tym do usuwania jonów rtęci.

Część doświadczalna

Synteza materiałów

Modyfikowany materiał krzemionkowy zsyntezowano używając w tym celu bromku cetylotrimetyloamoniowego ($(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-)$). 7,667 g (0,021 mol) tej substancji powierzchniowo czynnej wsypano do kolbki Erlenmayera i dolano $36,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej. Następnie dodano $1,80 \text{ cm}^3$ 5M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po 0,5 godz. mieszania dodano po kropli $6,7 \text{ cm}^3$ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, jako źródła krzemionki i dalej kontynuowano mieszanie przez 0,5 godz. Następnie dodano po kropli albo $0,77 \text{ cm}^3$ (0,003 mola) 3-merkaptopropylotrietoksylanu ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) albo $0,35 \text{ cm}^3$ (0,0015 mola) 3-aminopropylotrietoksylanu ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) i dalej kontynuowano mieszanie przez kolejne 0,5 godz. W następnym etapie mieszaninę przeniesiono do metalowego, szczelnie zamkniętego pojemnika i poddano obróbce hydrotermicznej w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dób. Zsyntezowany materiał sączono na sączku Büchnera i wielokrotnie przemywano wodą destylowaną. Substancję powierzchniowo czynną (bromek cetylotrimetyloamoniowy) usuwano z wnętrza utworzonych

porów, w procesie ekstrakcji za pomocą roztworu zawierającego 15 g stężonego (36%) kwasu solnego i 450 cm³ etanolu w temperaturze 323 K w ciągu 6 godz. Po ekstrakcji otrzymano modyfikowany materiał krzemionkowy sączono i suszono w temperaturze 333 K w ciągu 10 godz. Wysuszony materiał w ilości około 1,5 g przechowywano w eksykatorze. W ten sposób uzyskano dwa modyfikowane materiały krzemionkowe. Jeden, zawierający grupy merkaptopropylowe (HS-CH₂CH₂CH₂) – oznaczony symbolem MCM-41 C16-SH i drugi, zawierający grupy aminopropylowe (H₂NCH₂CH₂CH₂) – oznaczony symbolem MCM-41 C16-NH₂.

W celach porównawczych otrzymano odpowiedni niemodyfikowany, nanoporowaty, adsorbent krzemionkowy oznaczony symbolem MCM-41 C16. W tej syntezie bromek cetylotrimetyloamoniowy (7,667 g – 0,021 mola) wsypano do kolbki Erlenmayera i dodano 36,5 cm³ wody destylowanej. Następnie dodano 1,80 cm³ 5M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 0,5 godz. Następnie dodano po kropli 6,7 cm³ (0,03 mola) tetraetoksylanu (TEOS) Si(OC₂H₅)₄, jako źródła krzemionki i mieszanie kontynuowano przez kolejną godzinę. Oba etapy syntezy przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny reakcyjnej przeprowadzono w szczelnie zamkniętym metalowym pojemniku w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dób. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera i przeniesiono do kwarcowej łódki, którą umieszczono w piecu RT921 (firmy PIE, Warszawa), w którym materiał kalcynowano w atmosferze przepływającego azotu (20 dm³/h). W procesie kalcynacji próbkę ogrzano od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z szybkością ogrzewania 1,8 K/min, a następnie w temperaturze 823 K przez jedną godzinę. Po ochłodzeniu, następnego dnia, kalcynację przeprowadzono w atmosferze przepływającego powietrza (20 dm³/h), ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 823 K (1,8 K/min), a następnie w temperaturze 823 K jeszcze przez 5 godz. Otrzymany w ten sposób materiał krzemionkowy w ilości około 1,5 g przechowywano w eksykatorze i oznaczono symbolem MCM-41 C16.

Pomiary adsorpcyjne

Pomiary adsorpcji azotu na badanych próbkach nanoporowatych, uporządkowanych materiałów krzemionkowych wykonano za pomocą analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Aparat ten jest wyposażony w trzy typy reduktorów ciśnienia, tj. 1000 mmHg, 10 mmHg i 1 mmHg, które zapewniają bardzo dużą dokładność i precyzję pomiarów, nawet dla stosunkowo małych ciśnień względnych rzędu 10⁻⁶. Izotermy adsorpcji wyznaczono w temperaturze 77 K w szerokim przedziale ciśnień względnych od około 10⁻⁶ do 0,995, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarami adsorpcyjnymi każdą próbkę niemodyfikowanego i modyfikowanego materiału odgazowano odpowiednio w temperaturach 473 K i 413 K w ciągu 2 godz. w części aparatu służącej odgazowaniu.

Pomiary termogravimetryczne

Masę badanych próbek rejestrowano jako funkcję temperatury za pomocą analizatora termogravimetrycznego TGA 2950 firmy TA Instruments Inc. (New Castle, DE, USA). Przyrząd ten jest wyposażony w platynowy tygiel i automatycznie programowany kontroler temperatury. Krzywe zmiany masy (TG) rejestrowano w następujący sposób: około

0,015 g każdego z materiałów MCM-41 umieszczono w platynowym tyglu i wprowadzono do pieca, gdzie próbki ogrzewano w atmosferze azotu z zastosowaniem przyrostu temperatury 5 K/min. Krzywe zmiany masy rejestrowano od temperatury pokojowej do temperatury 1173 K.

Pomiary XRD

Dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRD) wykorzystano do uzyskania informacji o strukturalnych właściwościach zsyntetyzowanych materiałów, tj. o wymiarach porów i stopniu ich strukturalnego uporządkowania. Podobnie jak w pracy [13], metodę XRD zastosowano do wyznaczenia odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) – d₁₀₀. Zgodnie z prawem Bragga:

$$d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta_{100}} \quad (1)$$

w którym n jest liczbą całkowitą, która oznacza rząd ugięcia, λ jest długością fali padającego promieniowania, a θ₁₀₀ jest kątem, dla którego obserwowane jest maksimum rozpraszania promieniowania rentgenowskiego.

Odległość d₁₀₀ jest związana z odległością pomiędzy środkami cylindrycznych, heksagonalnie uporządkowanych porów (a_{MCM-41}) następującą zależnością:

$$a_{MCM-41} = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{n\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{100}} \quad (2)$$

Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla badanych próbek wyznaczono za pomocą standardowego dyfraktometru do badania substancji polikrystalicznych HZG-4 (firmy VEB Freiburg Präzisionmechanik, Niemcy) z użyciem promieniowania CuKα z filtrem Ni.

Metody obliczeniowe

Powierzchnię właściwą S_{BET} [14,15] badanych próbek wyznaczono na podstawie danych niskotemperaturowej adsorpcji azotu w przedziale ciśnień względnych od 0,01 do 0,18. Do obliczenia tej powierzchni posłużono się liniową postacią równania BET:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} p/p_0 \quad (3)$$

w którym a jest wartością adsorpcji dla danego ciśnienia względnego p/p₀, 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}) z zależności:

$$S_{BET} = a_m \omega N_A \quad (4)$$

w której ω jest powierzchnią zajmowaną przez pojedynczą cząsteczkę w monowarstwie, tzw. powierzchnią siadania, równą dla azotu 0,162 nm², natomiast N_A jest liczbą Avogadra.

Przedział ciśnień względnych (0,01+0,18) był stosowany dlatego, aby pominąć w obliczeniach proces kondensacji kapilarnej w pierwotnych mezoporach badanych próbek. Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), pory klasyfikuje się na mikropory (o średnicy <2 nm), mezopory (o wymiarach 2+50 nm) i makropory (o wymiarach >50 nm). W niniejszej pracy uporządkowane mezopory nazwano mezoporami pierwotnymi. Większe mezopory i małe makropory (od ok. 10 nm do 200+400 nm), w których kondensacja kapilarna przebiega dla większych

ciśnienie względnych niż w pierwotnych mezoporach, ale jeszcze mniejszych od ciśnienia pary nasyconej (ok. 0,995), są nazywane mezoporami wtórnymi.

Całkowitą objętość porów (V_c) otrzymano na podstawie wartości adsorpcji dla ciśnienia względnego $p/p_0=0,99$ ($a_{p/p_0}=0,99$), korzystając z następującej zależności:

$$V_c = 0,0015468 a_{p/p_0} \quad (5)$$

w której stała 0,0015468 służy do przeliczania objętości zaadsorbowanego azotu (w $\text{cm}^3\text{STP/g}$) na objętość ciekłego azotu (w cm^3/g) w temperaturze 77 K.

Pozostałe parametry struktury porowatej, takie jak:

- całkowita powierzchnia właściwa (S_c),
- objętość mezoporów pierwotnych (V_{me}),
- powierzchnia zewnętrzna (S_{zew}),

wyznaczono za pomocą metody α_s [14,15].

Całkowitą powierzchnię właściwą badanych materiałów (S_c) wyznaczono z danych adsorpcyjnych azotu w przedziale standardowej, zredukowanej adsorpcji α_s od 0,06 do 0,6 (α_s jest definiowane jako stosunek wartości adsorpcji na adsorbencie standardowym dla danego ciśnienia względnego do wartości adsorpcji na tym standardowym adsorbencie dla ciśnienia względnego równego 0,4). Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) badanych materiałów MCM-41 wyznaczono za pomocą metody α_s [14,15] na podstawie danych adsorpcji azotu w przedziale wartości α_s od 1,0 do 2,5. Danymi standardowymi były dane adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na makroporowatej (praktycznie nieporowatej) krzemionce LiChrospher Si-1000 [16].

Funkcje rozkładu objętości mezoporów materiałów MCM-41 wyznaczono na podstawie gałęzi adsorpcyjnych izoterm adsorpcji azotu, wykorzystując w tym celu metodę Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [17] z poprawionym równaniem Kelvina dla adsorpcji azotu w porach cylindrycznych [18]:

$$w(p/p_0) = \frac{4\gamma V_m}{R T \ln(p_0/p)} + 2t(p/p_0) + 0,6 \quad (6)$$

gdzie $w(p/p_0)$ jest średnicą cylindrycznych porów, będącą funkcją ciśnienia względnego p/p_0 , γ i V_m są odpowiednio napięciem powierzchniowym i objętością molową ciekłego azotu w temperaturze 77 K ($\gamma=8,88 \cdot 10^{-5}$ N/cm, $V_m=34,68$ cm^3/mol), R jest uniwersalną stałą gazową, T jest temperaturą bezwzględną, zaś $t(p/p_0)$ jest statystyczną grubością filmu adsorpcyjnego na ściankach krzemionkowych porów (krzywa t), będącą funkcją ciśnienia względnego adsorbentu.

Krzywa t została wyznaczona na podstawie izotermy adsorpcji azotu dla makroporowatej (nieporowatej) krzemionki LiChrospher Si-4000 o właściwościach bardzo zbliżonych do wcześniej wspomnianej krzemionki LiChrospher Si-1000. Krzywą t można w sposób zadowalający aproksymować w przedziale ciśnień względnych od 0,1 do 0,95, za pomocą następującej zależności empirycznej [18]:

$$t(p/p_0) = 0,1 \left[\frac{60,65}{0,3071 - \log(p/p_0)} \right]^{0,3968} \quad (7)$$

Szerokość pierwotnych mezoporów (w_{BJH}), będąca również parametrem charakteryzującym badany materiał MCM-41, została zdefiniowana jako średnica porów odpowiadających maksimum rozkładu różniczkowego objętości mezoporów w funkcji ich wymiaru.

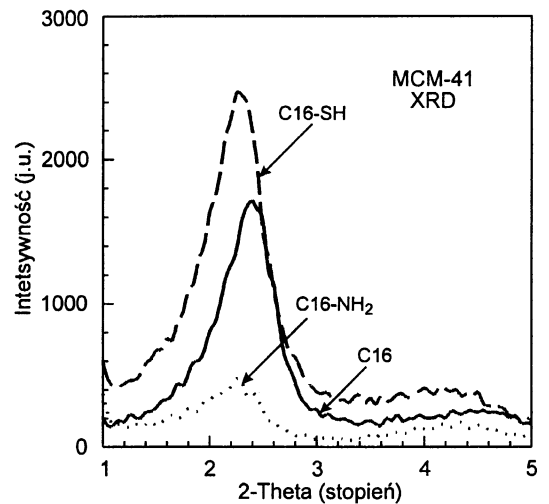
Średnicę pierwotnych mezoporów (w_d), kolejny parametr struktury porowatej materiałów MCM-41, wyznaczono za pomocą następującej zależności, wynikającej z heksagonalnego uporządkowania jednorodnych porów cylindrycznych [18,19]:

$$w_d = c d_{100} \left(\frac{\rho V_{me}}{1 + \rho V_{me}} \right)^{1/2} \quad (8)$$

w której c jest stałą równą 1,213 w przypadku porów o przekroju kołowym, d_{100} jest odległością między równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100), ρ jest gęstością krzemionkowych ścianek MCM-41 równą 2,2 g/cm^3 , zaś V_{me} jest objętością pierwotnych mezoporów.

Dyskusja wyników

Niemodyfikowany materiał MCM-41 C16 i modyfikowane materiały MCM-41 C16-SH oraz MCM-41 C16-NH₂ są typowymi przedstawicielami mezoporowatych sit krzemionkowych. Wyniki badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla materiałów MCM-41 C16, C16-SH i C16-NH₂ (rys. 1) odzwierciedlają heksagonalne uporządkowanie cylindrycznych porów w ich strukturze.



Rys. 1. Widma rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

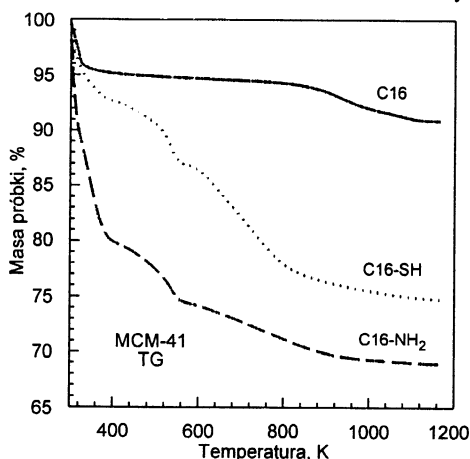
Porównując intensywność pików XRD można stwierdzić, że najlepszą jakością charakteryzowała się próbka materiału modyfikowanego grupami merkaptopropylowymi, dalej niemodyfikowana, a na końcu tego szeregu znajdowała się próbka z grupami aminopropylowymi. Odległości między równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} i odległości pomiędzy środkami cylindrycznych porów (a_{MCM-41}) dla badanych próbek przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} , odległości pomiędzy środkami cylindrycznych mezoporów (a_{MCM-41}) oraz wartości powierzchni właściwej (S_{BET}) dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 i modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

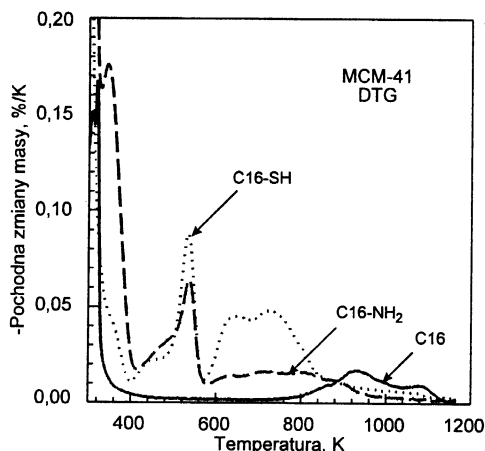
Materiał MCM-41	d_{100} nm	a_{MCM-41} nm	S_{BET} m ² /g
C16	3,68	4,25	1210
C16-SH	3,92	4,53	972
C16-NH ₂	3,92	4,53	969

Należy podkreślić, że obydwa procesy modyfikacji, zarówno grupami merkaptopropylowymi jak i aminopropylowymi materiału MCM-41 C16, spowodowały niewielki wzrost (nieco ponad 5%) odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} , jak i odległości pomiędzy środkami cylindrycznych porów (a_{MCM-41}). Wskazuje to więc na pewien niewielki wpływ procesu modyfikacji na strukturę mezoporowatą otrzymanego materiału krzemionkowego, oprócz istotnego wpływu na właściwości powierzchniowe.

Na podstawie analizy danych wysokorozdzielczej termogravimetrii można oszacować, ile jest związanych grup merkaptopropylowych i aminopropylowych na powierzchni modyfikowanego materiału MCM-41, a także ilość fizycznie zaadsorbowanej wody na powierzchni badanych materiałów MCM-41 oraz – co jest bardzo ważne – ich termiczną stabilność. Porównanie krzywych zmiany masy (TG), które przedstawiono na rysunku 2 i ich pochodnych (krzywe DTG) na rysunku 3 dla trzech badanych materiałów, wskazuje na stopniowy ubytek masy (ok. 25%) dla materiału modyfikowanego grupami merkaptopropylowymi i około 30% dla materiału modyfikowanego grupami aminopropylowymi. Były to ubytki masy około 2,5+3,0-krotnie wyższe od ubytku masy dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16. Początkowy ubytek masy obserwowany w przedziale temperatur 300+400 K odpowiadał desorpcji cząstek wody ze wszystkich próbek oraz być może desorpcji rozpuszczalników używanych do ekstrakcji surfaktantu. Proces ten odzwierciedlał znaczny spadek



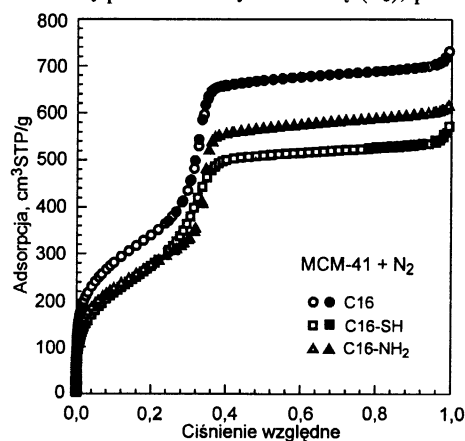
Rys. 2. Krzywe TG dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂



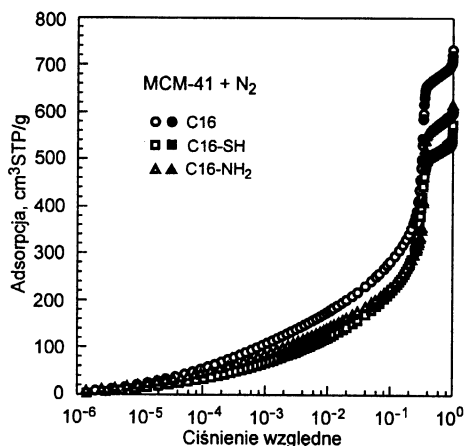
Rys. 3. Krzywe DTG dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

krzywej DTG (rys. 3) w początkowym obszarze temperatury do około 400 K. Ubytek masy w tym obszarze temperatur dla materiału niemodyfikowanego MCM-41 C16 wynosił 4%, natomiast dla materiałów modyfikowanych MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ – odpowiednio 7% i 20%. W wyższych temperaturach (>400 K) krzywe TG i DTG dla niemodyfikowanego i modyfikowanych materiałów różniły się znacznie swoim przebiegiem. W przypadku kalcynowanego (niemodyfikowanego) MCM-41 C16 nie stwierdzono istotnych zmian masy aż do temperatury około 800 K, podczas gdy w tym obszarze krzywe DTG dla ekstrahowanych próbek MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ zawierały dwa piki. Pik w okolicach 520 K odpowiadał prawdopodobnie usuwaniu pozostałości bromku cetylotrimetyloamoniowego. Drugi szeroki pik, który zaobserwowano na krzywych DTG dla modyfikowanych materiałów, z maksimum około 700 K, odzwierciedlał ubytek masy związany z rozkładem grup merkaptopropylowych i aminopropylowych. Modyfikowany materiał MCM-41 C16-SH zawierał w przybliżeniu 12% wag. związanych grup merkaptopropylowych, natomiast modyfikowany materiał MCM-41 C16-NH₂ zawierał w przybliżeniu 6% wag. grup aminopropylowych.

Izotermy adsorpcji azotu dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 i modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ zostały przedstawione w liniowej (rys. 4) i logarytmicznej (rys. 5) skali ciśnień względnych. Wszystkie izotermy zawierały ostry stopień odzwierciedlający kondensację kapilarną ciekłego azotu w jednorodnych mezoporach. Ponieważ do syntezy niemodyfikowanego i modyfikowanych materiałów MCM-41 zastosowano ten sam środek powierzchniowo czynny (bromek cetylotrimetyloamoniowy), to położenie kondensacyjnego skoku na izotermy adsorpcji było w przybliżeniu takie samo, tzn. skok ten występował dla ciśnienia względnego bliskiego 0,3. Dla modyfikowanych materiałów (szczególnie dla MCM-41 C16-SH) był on nieco mniej stromy, co mogło wynikać z nieco mniej jednorodnej struktury mezoporowatej, albo też z nieco odmiennego oddziaływania cząstek azotu z powierzchnią modyfikowanych materiałów MCM-41, zawierających ugrupowania merkaptopropylowe i aminopropylowe, w porównaniu z oddziaływaniem cząstek azotu z powierzchnią niemodyfikowanego MCM-41, zawierającą tylko grupy silanolowe (Si-OH). Trzy izotermy zawierały ostry kondensacyjny stopień poprzedzający długie plateau. Taki przebieg izoterm wskazywał, że mezoporowata struktura trzech próbek składała się w znacznej części z pierwotnych mezoporów, bez znaczącej ilości mezoporów wtórnych. Całkowitą powierzchnię właściwą (S_c), powierzchnię

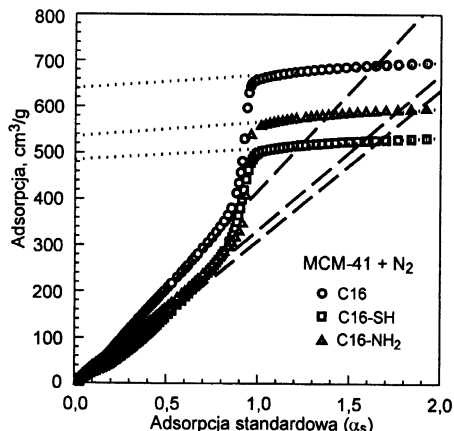


Rys. 4. Niskotemperaturowe (77 K) izotermy adsorpcji azotu w liniowej skali ciśnień względnych dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂



Rys. 5. Niskotemperaturowe (77 K) izotemy adsorpcji azotu w logarymicznej skali ciśnień względnych dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

zewnętrzną (S_{zew}) i objętość pierwotnych mezoporów wyznaczono za pomocą metody α_s [14,15] (rys. 6).



Rys. 6. Wykresy α_s dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

Całkowitą powierzchnię właściwą (S_c) obliczono na podstawie współczynnika kierunkowego prostej w początkowej części wykresu α_s od 0,06 do 0,6. Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) obliczono na podstawie współczynnika kierunkowego liniowej części wykresu α_s dla ciśnień względnych większych od ciśnienia kondensacji azotu w pierwotnych mezoporach, czyli dla ciśnienia kapilarnej kondensacji w mezoporach wtórnych, tj. dla standardowej zredukowanej adsorpcji α_s zmieniającej się w przedziale od 1,0 do 2,5. Wartości parametrów strukturalnych dla badanych materiałów przedstawiono w tabeli 2.

Niemodyfikowany adsorbent MCM-41 C16 oraz modyfikowane adsorbenty merkaptopropylowy MCM-41 C16-SH i aminopropylowy MCM-41 C16-NH₂ zawierały w zdecydowanej

Tabela 2. Strukturalne właściwości niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 i modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

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	W_d nm
C16	1235	77	0,99	1,11	3,70	3,70
C16-SH	927	71	0,75	0,87	3,61	3,75
C16-NH ₂	991	89	0,83	0,94	3,80	3,82

S_c - całkowita powierzchnia adsorbentu wyznaczona metodą α_s

S_{zew} - powierzchnia zewnętrzna adsorbentu wyznaczona metodą α_s

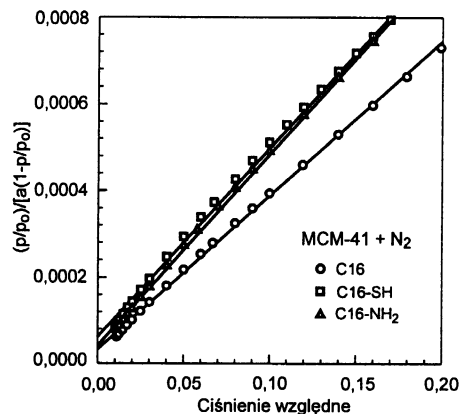
V_{me} - objętość pierwotnych mezoporów adsorbentu wyznaczona metodą α_s

V_G - całkowita objętość porów adsorbentu wyznaczona dla $p/p_0=0,99$

W_{BJH} - wymiar pierwotnych mezoporów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH

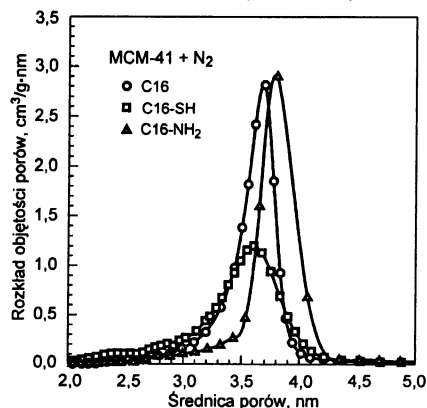
W_d - średnica pierwotnych mezoporów obliczona za pomocą równania (8)

większości pierwotne mezopory, bez istotnego udziału mezoporów wtórnych. Świadczyły o tym duże wartości objętości pierwotnych mezoporów (V_{me}) i małe wartości powierzchni zewnętrznej (S_{zew}) (tab. 2). Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 była o 0,24 cm³/g większa od objętości mezoporów pierwotnych modyfikowanego materiału MCM-41 C16-SH i o 0,17 cm³/g większa od objętości mezoporów pierwotnych modyfikowanego materiału MCM-41 C16-NH₂. Mogło to być spowodowane zajęciem części objętości cylindrycznych mezoporów przez grupy merkaptopropylowe i aminopropylowe, przyłączone do powierzchni ścianek tych porów. Ponieważ grup aminopropylowych było mniej, więc i zmniejszenie objętości mezoporów było mniejsze. Parametrami charakteryzującymi strukturę porowatą materiału są również powierzchnia właściwa (S_{BET}) i całkowita powierzchnia właściwa (S_c), przedstawione w tabelach 1 i 2. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) wyznaczono na podstawie prostoliniowej postaci równania BET (3) (rys. 7). Powierzchnie S_{BET} i S_c , odpowiednio niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂, były sobie bliskie, przy czym – co wydaje się logiczne – powierzchnia materiału niemodyfikowanego była większa od powierzchni materiałów modyfikowanych.



Rys. 7. Izotemy adsorpcji azotu w współrzędnych liniowej postaci równania BET dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂

Funkcje rozkładu objętości porów wyznaczone z gałęzi adsorpcyjnych, doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu (w temp. 77 K) z wykorzystaniem metody Barretta-Joynera-Halendy (BJH) [17] porównano na rysunku 8. Porównanie to pozwala stwierdzić, że badane materiały charakteryzowały się wąskimi rozkładami mezoporów ze zbliżonymi wymiarami porów W_{BJH} (tab. 2), dla których występowało maksimum funkcji rozkładu. Przy czym, jak się wydaje, dyspersja rozkładu objętości porów dla modyfikowanych materiałów



Rys. 8. Funkcje rozkładu objętości porów dla niemodyfikowanego materiału C16 oraz modyfikowanych materiałów C16-SH i C16-NH₂

krzemionkowych MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ była nieco większa od dyspersji rozkładu dla materiału niemodyfikowanego MCM-41 C16. Całkowita objętość porów (V_c) dla modyfikowanych próbek była mniejsza od objętości dla próbki niemodyfikowanej (tab. 2), czego można się było spodziewać w związku z obecnością grup związanych z powierzchnią krzemionkową. Zbliżone rezultaty otrzymano w wyniku porównania wymiarów porów w_{BH} , odpowiadających maksimum funkcji rozkładu objętości porów, ze średnicą porów w_d , uzyskaną na podstawie równania (8), z uwzględnieniem odległości między równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} , uzyskanych na podstawie XRD oraz z uwzględnieniem objętości pierwotnych mezoporów (V_{me}), uzyskanych metodą α_s [17].

Podsumowanie

Badania wykazały, że poprzez odpowiednią korektę hydrotermicznej syntezy uporządkowanych, mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych typu MCM-41 można otrzymać modyfikowane adsorbenty z grupami związanymi chemicznie. Na podstawie badań rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) i badań adsorpcji azotu stwierdzono, że modyfikowane adsorbenty krzemionkowe miały uporządkowaną strukturę mezoporowatą. Przyłączenie do powierzchni krzemionkowej grup merkaptopropylowych i aminopropylowych tylko nieznacznie wpłynęło na zmniejszenie parametrów charakteryzujących te struktury, w porównaniu z materiałem niemodyfikowanym. Wyznaczone funkcje rozkładu objętości mezoporów wykazały także niezbyt znaczące różnice pomiędzy porowatością materiału niemodyfikowanego i materiałów modyfikowanych.

Wyniki badań termogravimetrycznych dowiodły, że na powierzchni modyfikowanego materiału krzemionkowego znajdowały się grupy merkaptopropylowe, których zawartość wynosiła około 12% wag. lub grupy aminopropylowe, których zawartość wynosiła około 6% wag. Adsorbenty krzemionkowe z grupami merkaptopropylowymi lub aminopropylowymi mogą być przydatne do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2003–2005 jako projekt badawczy.

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. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Biblioteka Wiadomości Chemicznych, 2001, ss. 89–137.
4. 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.
5. J. S. BECK *et al.*: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
6. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. PWN, Wrocław–Warszawa 2000.
7. V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: 1-Allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal. *Chem. Commun.*, 2002, pp. 258–259.
8. R. ANWANDER: Surface organometallic chemistry at periodic mesoporous silica. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 4419–4438.
9. B. LEE *et al.*: Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. *Micr. Mesopor. Mater.*, 2000, Vol. 50, pp. 77–90.
10. J. CHOMA, J. A. ZDENKOWSKI: Strukturalne i powierzchniowe właściwości wybranych adsorbentów mineralnych. *Ochrona Środowiska*, 2001, nr 4, ss. 5–8.
11. J. BROWN, R. RICHTER, L. MERCIER: One-step synthesis of high capacity mesoporous Hg²⁺ adsorbents by non-ionic surfactant assembly. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, Vol. 37, pp. 41–48.
12. V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: Adsorption, thermogravimetric, and NMR studies of FSM-16 materials functionalized with alkylmonochlorosilanes. *J. Phys. Chem. B*, 1999, Vol. 103, pp. 6252–6261.
13. J. CHOMA *et al.*: Synthesis and characterization of C10- and C16- MCM-41 materials. *Biul. WAT*, 2001, Vol. 50 (No. 10), pp. 5–14.
14. S. J. GREGG, K. S. W. SING: Adsorption, surface area and porosity. Academic Press, London 1991.
15. J. CHOMA, M. JARONIEC, E. MICHALSKI, M. KLOSKE: Adsorpcyjna charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. *Biul. WAT*, 2001, t. 50 (nr 10), ss. 63–82.
16. M. JARONIEC, M. KRUK, J. P. OLIVIER: Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, pp. 5410–5413.
17. E. P. BARRETT *et al.*: 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.
18. M. KRUK, M. JARONIEC, J. M. KIM, R. RYOO: Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, pp. 5279–5284.
19. 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.

Choma, J., Jaroniec, M. Synthesis and Properties of Modified Nanoporous Siliceous Adsorbents. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 1, pp. 3–8.

Abstract: Ordered nanoporous siliceous adsorbents (MCM-41) with mercaptopropyl and aminopropyl groups were synthesized. Cetyltrimethylammonium bromide as the templating surfactant and tetraethoxysilane as the silica source were used to synthesize these materials hydrothermally. After precipitation of a white powder of ordered silica, 3-mercaptopropyltriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane were added as modifiers. The properties of mercaptopropyl- and aminopropyl-modified materials were compared with those for the unmodified MCM-41. The resulting materials were studied by powder X-ray diffraction (XRD), high resolution thermogravimetry (HRTG) and low

temperature (77 K) nitrogen adsorption. With the method of synthesis used we were able to introduce 12% of mercaptopropyl groups and 6% of aminopropyl groups. The resulting modified materials possess an ordered mesoporous structure of a small dispersion of pores, with a pore diameter ranging between 3.6 and 3.8 nm. The other structural parameters such as the total specific surface area (S_c), the BET surface area (S_{BET}), the volume of primary mesopores (V_{me}) and the total pore volume (V_c) are high and not very much smaller than the corresponding parameters for the unmodified MCM-41. The modified MCM-41 adsorbents can be used for the removal of heavy metal ions from water.

Keywords: Modified ordered mesoporous silica, nitrogen adsorption, X-ray diffraction, thermogravimetry.