

Jerzy Choma, Henryk Grajek, Wanda Burakiewicz-Mortka, Marcin Kloske

Badania fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych

Nanoporowate materiały krzemionkowe (z regularnymi nanoporami o średnicy do 2 nm – mikropory oraz od 2 nm do 50 nm – mezopory), zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), obecnie uważane są za jedne z najbardziej perspektywicznych materiałów możliwych do wykorzystania i już wykorzystywanych w procesach separacji, adsorpcji, chromatografii czy katalizy. Mezostrukturalne materiały krzemionkowe są otrzymywane w wyniku procesu wydzielania amorficznej krzemionki na supramolekularnych agregatach związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) [1–3]. W kilku mechanizmach jakie zaproponowano w celu wyjaśnienia powstawania uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych badacze podkreślają rolę, jaką odgrywają supramolekularne agregaty surfaktantów w tworzeniu tych nanoporów rozdzielonych ściankami z amorficznej krzemionki. Agregaty te należy w końcowym etapie syntezy usunąć z wnętrza nanoporów albo w procesie wysokotemperaturowej kalcynacji albo w procesie ekstrakcji za pomocą dobrze dobranych rozpuszczalników. Proces usuwania cząsteczek surfaktantu ma na celu uwolnienie wnętrza porów tak by były one dostępne dla cząsteczek adsorbentu, np. w procesie adsorpcji czy katalizy [3,4]. Pierwszymi mezoporowatymi materiałami krzemionkowymi jakie zsyntezowano, były materiały MCM-41 i MCM-48 (MCM – Mobil Composition of Matter) [5]. Charakteryzują się one regularnym, uporządkowanym, rozmieszczeniem porów o bardzo wąskiej funkcji rozkładu ich objętości.

Właściwości strukturalne i właściwości chemiczne powierzchni nanoporowatych uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 i MCM-48 zależą od rodzaju zastosowanego do ich syntezy surfaktantu oraz od warunków prowadzenia tej syntezy, a w szczególności od:

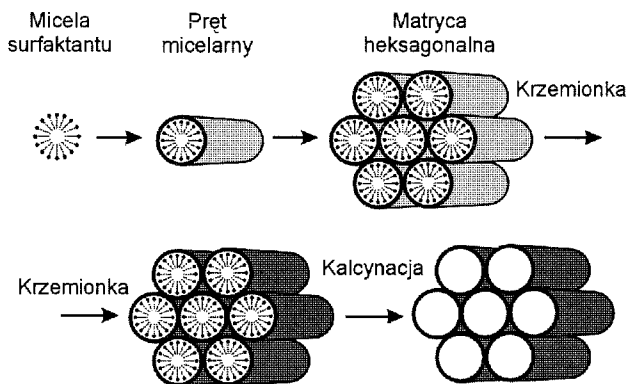
- chemicznej natury kationowego surfaktantu,
 - chemicznej natury towarzyszącego anionu w cząsteczce surfaktantu,
 - prekursora krzemionkowego,
 - rodzaju rozpuszczalnika wpływającego na zachowanie się surfaktantu,
 - obecności soli wpływającej na moc jonową roztworu.
- Ponadto właściwości te zależą także od:
- temperatury, w jakiej prowadzi się syntezę,
 - pH roztworu,

- czasu syntezy i czasu obróbki hydrotermicznej,
- sposobu i warunków usuwania cząsteczek surfaktantu z wnętrza porów materiału krzemionkowego.

Porównując właściwości materiałów MCM-41 i MCM-48, otrzymywanych z wykorzystaniem surfaktantów n-alkilotrimektyloamoniowych z łańcuchem n-alkilowym o różnej długości (C8+C18) [6–8], stwierdzono, że im dłuższy jest ten łańcuch alkilowy, tym bardziej uporządkowane i stabilniejsze są uzyskane materiały, choć grubość ścianki ich porów pozostaje taka sama. Takich wniosków należało się spodziewać, ponieważ dłuższe łańcuchy alkilowe są bardziej hydrofobowe i dają większe dobrze uporządkowane micelle [9,10].

Pierwsze uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-41 i MCM-48 otrzymywano w roztworach wodnych w środowisku zasadowym. Podobnie do syntezy mikroporowatych zeolitów, organiczne cząsteczki surfaktantu stają się matrycą do formowania się uporządkowanego organiczno-nieorganicznego kompozytowego materiału. Dalej, w wyniku kalcynacji w atmosferze początkowo azotu, a następnie powietrza, cząsteczki surfaktantu są usuwane, w wyniku czego powstaje uporządkowana krzemionka. Jednakże – w odróżnieniu od zeolitów – odwzorowanie nie przebiega na pojedynczej cząsteczce związku organicznego, lecz na ciekłokrystalicznym zbiorze cząsteczek surfaktantów, często uporządkowanych np. w heksagonalne struktury. Formowanie się nieorganiczno-organicznego kompozytu jest możliwe dzięki elektrostatycznym oddziaływaniom dodatnio naładowanych jonów surfaktantu i ujemnie naładowanych cząstek krzemionki. Wiele badań przeprowadzono w celu wyjaśnienia mechanizmu tworzenia się uporządkowanej struktury krzemionkowej materiałów MCM-41 czy MCM-48. Mechanizm tzw. bezpośredniej matrycy ciekłokrystalicznej, zaproponowany przez badaczy z firmy Mobile Co. [5,11], chociaż później wielokrotnie krytykowany, wydaje się być najprostszym sposobem ilustracji procesów zachodzących w trakcie powstawania materiałów MCM-41. Bardziej realistyczny – jak się wydaje – jest mechanizm zakładający tworzenie się organiczno-nieorganicznych suprakompleksów, które są zdolne do samorzutnego formowania się w uporządkowane mezoporowate struktury. Kolejne etapy powstawania uporządkowanego materiału krzemionkowego z rodziny MCM-41, według prac badaczy z Mobile Co. [5,11], zostały przedstawione na rysunku 1.

W wodnym roztworze surfaktantu (dla stężenia większego od krytycznego stężenia micelnego i odpowiedniego, zazwyczaj zasadowego, pH) formują się kuliste micelle. W kolejnym etapie następuje agregacja kulistych micel surfaktantów ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$) w micelarne prety. Rozmiary kulistych



Rys. 1. Schemat etapów powstawania uporządkowanego nanoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 [11]

micel i micelarnych prętów zależą od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu. Dalej, co jest procesem udowodnionym, micelarne pręty w roztworze samorzutnie porządkują się w zależności od warunków syntezy, np. w matrycy heksagonalnej. Nieorganiczny lub organiczny krzemian (stanowiący źródło krzemionki) wprowadzony do mieszaniny reakcyjnej krystalizuje wokół tych heksagonalnych matryc, w efekcie czego powstaje struktura krzemionkowa odwierciedlająca budowę tych matryc. Długość łańcucha alkilowego (węglowego) w cząsteczce $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+Br^-(Cl^-, OH^-)$ określa wymiary micel surfaktantu i wymiary porów w materiale MCM-41 lub MCM-48. Początkowo zidentyfikowano dwie różne struktury uporządkowanych materiałów krzemionkowych, tj. heksagonalną (p6mm) i regularną (Ia3d). O ile otrzymywanie heksagonalnych materiałów 2D o strukturze plastra miodu z równoległymi kanałami, np. MCM-41, FSM-16, SBA-3 i SBA-15, okazało się stosunkowo proste, o tyle synteza regularnych materiałów o strukturze 3D, takich jak MCM-48, SBA-1, SBA-11 i SBA-16, okazała się znacznie trudniejsza [12]. Na przykład, struktura materiałów MCM-48 zawiera dwa typy enancjomerycznych kanałów 3D, które są rozdzielone ściankami krzemionkowymi odpowiadającymi okresowej powierzchni G. Dobrej jakości materiały MCM-41 i MCM-48 charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą (niekiedy ok. $1500 \text{ m}^2/\text{g}$), dużą objętością porów (większą od $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz stosunkowo dużą stabilnością termiczną.

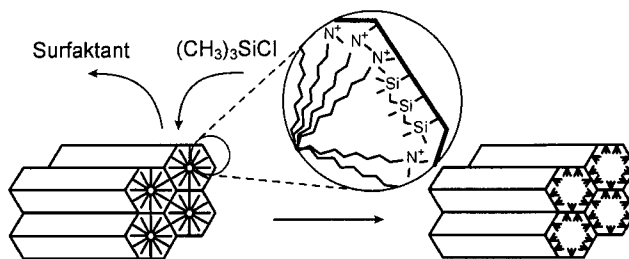
Ważną grupę, z praktycznego i poznawczego punktu widzenia, stanowią modyfikowane uporządkowane nanoporowate materiały krzemionkowe [13]. Znanych jest kilka sposobów modyfikacji materiałów krzemionkowych, w zależności od potrzeb dotyczących ich praktycznego wykorzystania, np.:

- modyfikacja polegająca na wprowadzeniu atomów różnych metali do krzemionkowej struktury uporządkowanego materiału; proces ten stosuje się np. w celu uzyskania pożądanych właściwości kwasowych lub zasadowych materiału,
- wprowadzenie grup organicznych, tj. łańcuchów alkilowych, rodników aromatycznych, grup funkcyjnych, poprzez ich przyłączenie do powierzchni krzemionkowej,
- otrzymanie hybrydowych materiałów nieorganiczno-organicznych, w których fragmenty organiczne wbudowane są bezpośrednio w strukturę krzemionkową.

Należy podkreślić, że przyłączenie do powierzchni nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych różnych ligandów, umożliwi otrzymanie materiałów o pożądanych właściwościach fizykochemicznych, przede wszystkim adsorpcyjnych i katalitycznych. Ciekawą metodę modyfikacji nanoporowatych materiałów krzemionkowych zaproponowali Antochshuk

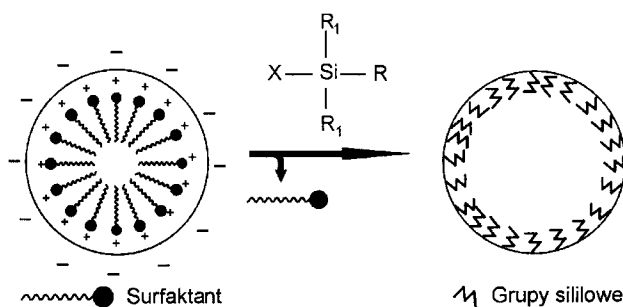
i Jaroniec [14,15]. W metodzie tej w jednym etapie następuje usunięcie cząsteczek surfaktantu i przyłączenie cząsteczek substancji modyfikującej do powierzchni materiału krzemionkowego. W procesie tym zastosowano niekalcynowany materiał krzemionkowy o heksagonalnym uporządkowaniu porów MCM-41, który został otrzymany w wyniku standardowej syntezy, zakończonej na etapie obróbki hydrotermicznej. Niekalcynowana próbka, tj. zawierająca cząsteczki związku powierzchniowo czynnego znajdujące się wewnątrz mezoporów, została poddana jednoczesnemu procesowi modyfikacji i usuwania surfaktantu podczas ekstrakcji. Taki proces można zilustrować za pomocą schematu przedstawionego na rysunku 2. Głównymi zaletami tak prowadzonego procesu modyfikacji są:

- możliwość przyłączenia do powierzchni materiału krzemionkowego pożądanych ligandów,
- ekstrakcyjne usunięcie cząsteczek związku powierzchniowo czynnego, który może być zastosowany ponownie w kolejnej syntezie, co obniża koszty przy prowadzeniu procesu na dużą skalę i jest korzystne z punktu widzenia ochrony środowiska (zielona chemia),
- wyeliminowanie kłopotliwych i energochłonnych procesów kalcynacji uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych
- stosunkowo krótki czas procesu modyfikacji (8+10 godz.).



Rys. 2. Schemat procesu modyfikacji adsorbentów krzemionkowych z jednoczesnym usuwaniem wzorca [14,15]

Mechanizm bezpośredniego usuwania cząsteczek surfaktantu z wnętrza porów mezoporowatego uporządkowanego materiału krzemionkowego został przedstawiony na rysunku 3. Po lewej stronie przedstawiono strukturę krzemionki z cząstkowymi ładunkami ujemnymi i surfaktantem z cząstkowym ładunkiem dodatnim (tworzącym strukturę micelarną), umieszczonym wewnątrz poru, natomiast po prawej stronie znajduje się por krzemionkowy z chemicznie związanymi grupami, np. organosililowymi. Otrzymywanie uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych z wykorzystaniem związków organicznych wyznaczyło nowy kierunek w badaniach dotyczących syntezy i właściwości adsorbentów krzemionkowych [13].



Rys. 3. Mechanizm bezpośredniego usuwania cząsteczek surfaktantu z wnętrza porów mezoporowatego materiału krzemionkowego za pomocą cząsteczek organosilanu [13]

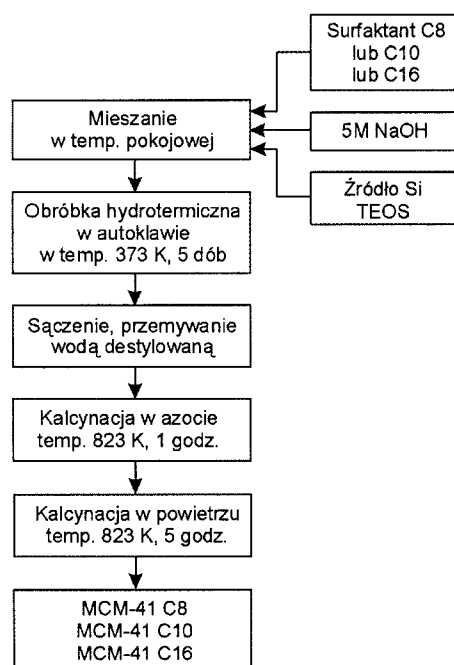
Zasadniczym celem niniejszej pracy było przedstawienie sposobów charakterystyki fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych na podstawie statycznych oraz chromatograficznych danych adsorpcji z fazy gazowej. Właściwości strukturalne i powierzchniowe adsorbentów krzemionkowych mogą być badane za pomocą wielu nowoczesnych technik instrumentalnych, takich jak mikroskopia sił atomowych, elektronowa mikroskopia, rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (XRD), czy inne metody spektroskopowe (np. FTIR). Choć metody te są bardzo użyteczne do badania powierzchni ciała stałego, to jednak nie dostarczają informacji o właściwościach adsorpcyjnych materiałów krzemionkowych, takich jak pojemność adsorpcyjna, objętość porów, pole powierzchni właściwej itd. Do oceny właściwości adsorpcyjnych wykorzystuje się głównie metody adsorpcyjne [16,17], chromatograficzne [18,19] i analizy termicznej [20]. Wielkości wyznaczone na podstawie danych adsorpcyjnych, chromatograficznych i termodesorpcyjnych dostarczają informacji o całym układzie adsorbent–adsorbat. Na przykład niskotemperaturowa (77 K) adsorpcja azotu jest standardową, szeroko stosowaną, metodą do wyznaczania powierzchni właściwej i funkcji rozkładu objętości porów adsorbentów krzemionkowych [16,17]. Ta technika jest także często wykorzystywana do określania ich mezoporowatości.

Otrzymywanie niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych

Przedstawione w dalszej części pracy rozważania oparto na wynikach badań własnych, dotyczących otrzymywania i charakterystyki właściwości adsorpcyjnych niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-41 i MCM-48.

Otrzymywanie niemodyfikowanych materiałów MCM-41

Niemodyfikowane uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-41 zsyntezowano za pomocą metody hydrotermicznej [21], której schemat przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat syntezy niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 metodą hydrotermiczną

Jako źródło krzemionki zastosowano tetraetoksylan (TEOS) $(C_2H_5O)_4Si$, a jako związki powierzchniowo czynne (surfaktanty) bromek oktylotrimetyloamoniowy (C8) $CH_3(CH_2)_7(CH_3)_3N^+Br^-$, bromek decylotrimetyloamoniowy (C10) $CH_3(CH_2)_9(CH_3)_3N^+Br^-$ i bromek cetylotrimetyloamoniowy (C16) $CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3N^+Br^-$. Do kolbki Erlenmayera wsypano surfaktant w ilościach odpowiednio 5,306 g, 5,887 g lub 7,667 g (0,021 mol) oraz dolano $36,5\text{ cm}^3$ wody destylowanej. Do tej mieszaniny dolano $1,80\text{ cm}^3$ 5M roztworu NaOH. Roztwór mieszało w temperaturze pokojowej za pomocą mieszadła magnetycznego przez 0,5 godz. Następnie dodano po kropli $6,7\text{ cm}^3$ (0,03 mol) TEOS i mieszano przez kolejną godzinę. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny poreakcyjnej, zamkniętej w szczelnym metalowym zbiorniku (autoklawie), przeprowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w stosunkowo długim czasie, bo aż 5 dób. Półprodukt odsączono na sączku Büchnera, umieszczono w kwarcowych łódeczkach w piecu elektrycznym i kalcynowano (wygrzewano) przy stałym natężeniu przepływu czystego azotu ($20\text{ dm}^3/\text{h}$). Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z przyrostem temperatury 1,8 K/min, a następnie jeszcze ogrzewano przez 1 godz. w tej temperaturze. Następnego dnia (po wystudzeniu pieca) kalcynację przeprowadzono w atmosferze czystego powietrza, przy stałym natężeniu przepływu $20\text{ dm}^3/\text{godz.}$, ponownie ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 823 K, z przyrostem temperatury 1,8 K/min, a następnie jeszcze ogrzewano przez 5 godz. w tej temperaturze. Otrzymane w ten sposób niemodyfikowane materiały krzemionkowe w ilości około 1,5 g przechowywano w ekzykatorze i oznaczono symbolami MCM-41 C8, MCM-41 C10 i MCM-41 C16.

Otrzymywanie niemodyfikowanych materiałów MCM-41 z wykorzystaniem mieszanych surfaktantów

Mezoporowate materiały krzemionkowe zsyntezowano wykorzystując jako surfaktanty bromek oktylotrimetyloamoniowy (C8) $CH_3(CH_2)_7(CH_3)_3N^+Br^-$ i bromek decylotrimetyloamoniowy (C10) $CH_3(CH_2)_9(CH_3)_3N^+Br^-$ w postaci ich mieszaniny zawierającej 25%, 50% lub 75% mol. surfaktantu C8. W celu ilustracji sposobu otrzymywania materiałów MCM-41 z mieszanych surfaktantów przedstawiono opis syntezy materiału z mieszaniny zawierającej 50% surfaktantu C8 i 50% surfaktantu C10. W tym wypadku 2,649 g (0,0105 mol) bromku decylotrimetyloamoniowego wsypano do kolbki Erlenmayera oraz dolano $18,2\text{ cm}^3$ wody destylowanej. Do tej mieszaniny dolano $1,80\text{ cm}^3$ 5M roztworu NaOH. Roztwór mieszało w temperaturze pokojowej za pomocą mieszadła magnetycznego przez 15 min. Następnie dodano 2,943 g (0,0105 mol) bromku decylotrimetyloamoniowego i $18,2\text{ cm}^3$ wody destylowanej. Roztwór mieszało w temperaturze pokojowej przez kolejne 15 min. Następnie dodawano po kropli $6,7\text{ cm}^3$ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS) $(C_2H_5O)_4Si$ i mieszano przez kolejną godzinę. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny poreakcyjnej, zamkniętej w szczelnym metalowym zbiorniku (autoklawie), przeprowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dób. Dalszy sposób postępowania był analogiczny jak w wypadku otrzymywania niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych z pojedynczego surfaktantu. Otrzymane materiały krzemionkowe w ilości około 1,5 g przechowywano w ekzykatorze i oznaczono symbolami C8-100, C8-75, C8-50, C8-25, C10-100 (przy zmieniającej się zawartości surfaktantu C8 od 100% do 0%) [10].

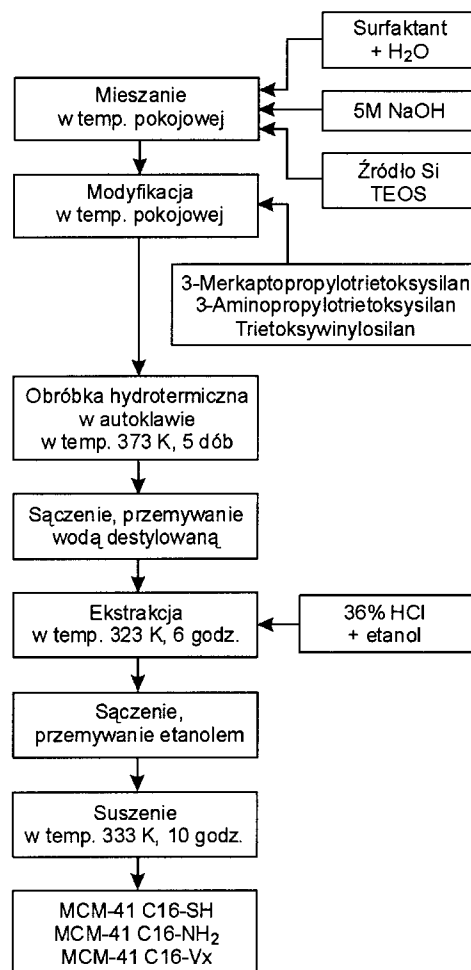
Powtarzalność syntezy uporządkowanych niemodyfikowanych materiałów MCM-41

Uporządkowane niemodyfikowane materiały krzemionkowe MCM-41 otrzymano metodą hydrotermiczną [21]. Jako źródło krzemionki zastosowano tetraetoksylan (TEOS) $(C_2H_5O)_4Si$, a jako surfaktant – bromek cetylotrimetyloamoniowy (C16) $CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3N^+Br^-$. Sposób syntezy materiału krzemionkowego włącznie z 5-dobową obróbką hydrotermiczną był taki sam, jak opisano wcześniej w niniejszej pracy. Dalszy sposób postępowania, polegający na usunięciu surfaktantu z wnętrza porów materiału MCM-41, był dwójaki. Pierwszy z nich – polegający na wysokotemperaturowej kalcynacji – został już opisany w przypadku materiałów MCM-41 C8, MCM-41 C10 i MCM-41 C16. Reakcję syntezy według tego sposobu przeprowadzono w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, a uzyskany materiał MCM-41 oznaczono symbolem MCM-41 C16 I. Identyczną syntezę przeprowadzono w Zakładzie Chemii Uniwersytetu Stanowego w Kent (Stany Zjednoczone), a uzyskany materiał oznaczono symbolem MCM-41 C16 II. Drugi sposób usuwania cząsteczek surfaktantu z porów materiału MCM-41 – obok kalcynacji – polegał na ich ekstrakcji. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera i wielokrotnie przemyto wodą destylowaną. Substancję powierzchniowo czynną (bromek cetylotrimetyloamoniowy) (CTAB) usunęto z wnętrza porów w procesie ekstrakcji za pomocą roztworu zawierającego 15 g stęż. (36%) kwasu solnego i 450 cm³ etanolu w temperaturze 323 K w ciągu 6 godz. Po ekstrakcji otrzymany materiał krzemionkowy przesączono i wysuszone w temperaturze 333 K w ciągu 10 godz. Reakcję syntezy przeprowadzono w Instytucie Chemii WAT, a uzyskany materiał oznaczono symbolem MCM-41 C16 III [22].

Otrzymywanie modyfikowanych materiałów MCM-41

Do otrzymania modyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 zastosowano metodę polegającą na równoczesnym wypieraniu cząsteczek surfaktantu z wnętrza jednorodnych (cylindrycznych) porów i przyłączaniu grup alkilowych do tej powierzchni. Po raz pierwszy metodę tę przedstawiono w pracy Antochshuka i Jarońca [14]. Modyfikowany materiał krzemionkowy zsyntezowano używając bromku cetylotrimetyloamoniowego (C16) $CH_3(CH_2)_{15}(CH_3)_3N^+Br^-$. Surfaktant ten w ilości 7,667 g (0,021 mol) wsypiano do kolbki Erlenmayera i dołano 36,5 cm³ wody destylowanej. Następnie dodano 1,80 cm³ 5M roztworu NaOH i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po upływie 0,5 godz. mieszania dodano po kropli 6,7 cm³ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS) $(C_2H_5O)_4Si$, jako źródła krzemionki, i dalej mieszano przez 0,5 godz. Następnie dodano po kropli 0,77 cm³ (0,003 mol) 3-merkaptopropylotrietoksylanu $HS-CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ albo 0,35 cm³ (0,0015 mol) 3-aminopropylotrietoksylanu $NH_2-CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$ albo trietoksywinylosilan (TEVSi) $(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$, odpowiednio 0,651 cm³ (0,003 mol), tj. 10%, 1,302 cm³ (0,006 mol), tj. 20%, 1,853 cm³ (0,009 mol), tj. 30%, oraz 3,225 cm³ (0,015 mol), tj. 50% w stosunku do ilości dodanego wcześniej TEOS i dalej mieszano przez kolejne 0,5 godz. W kolejnym etapie mieszaninę przeniesiono do metalowego, szczelnego zamkniętego, pojemnika (autoklawu) i poddano obróbce hydrotermicznej w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dób. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera i wielokrotnie przemyto wodą destylowaną. Surfaktant, bromek cetylotrimetyloamoniowy,

usunięto z wnętrza porów metodą ekstrakcyjną przy użyciu roztworu zawierającego 15 g 36% stęż. kwasu solnego i 450 cm³ etanolu w warunkach, które opisano poprzednio. W końcowym etapie otrzymane w ilości około 1,5 g modyfikowane materiały krzemionkowe wysuszone i przechowywane w eksykatorze. W ten sposób otrzymano następujące materiały krzemionkowe: oznaczony symbolem MCM-41 C16-SH (zawierający grupy merkaptopropylowe $HS-CH_2CH_2CH_2-$) [23], MCM-41 C16-NH₂ (zawierający grupy aminopropylowe $NH_2-CH_2CH_2CH_2-$) [23] oraz materiały oznaczone symbolem MCM-41 C16-V_x (zawierające grupy winylowe $-CH=CH_2$ w ilości x=10%, 20%, 30% i 50%) [24]. Schemat metody otrzymywania modyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 przedstawiono na rysunku 5.



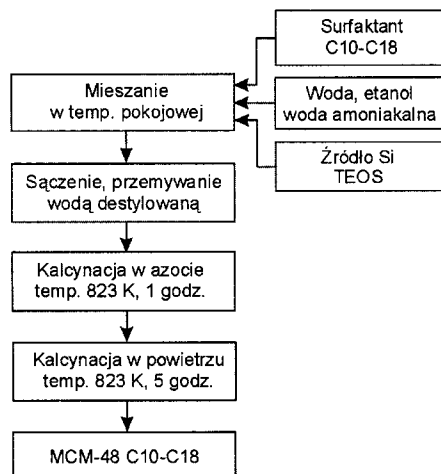
Rys. 5. Schemat syntezy modyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 zawierających grupy merkaptopropylowe, aminowe lub winylowe

Otrzymywanie niemodyfikowanych materiałów MCM-48

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48 otrzymano stosując jako surfaktanty kationowe bromki alkilotrimetyloamoniowe, o długości łańcucha alkilowego od C10 do C18. W pierwszej metodzie zastosowano stały stosunek masy ilości użytego surfaktantu do ilości tetraetoksylanu (TEOS), jako źródła krzemionki, a w metodzie drugiej stosunek ten zmieniał się i był tym mniejszy im dłuższy był łańcuch alkilowy w cząsteczce surfaktantu.

W pierwszej metodzie kationowy surfaktant alkilotrime-tyloamoniowy (długość łańcucha alkilowego od C10 do C18) w ilości 3,29 mmol rozpuszczono w 25 cm³ (1,39 mol) wody destylowanej, 25 cm³ (0,44 mol) etanolu i 6 cm³ (0,1 mol) wody amoniakalnej (25% wag.). Roztwór mieszano przez 10 min za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie do roztworu dodano 1,79 cm³ (8 mmol) tetraetoksylanu (TEOS) i mieszano przez dwie godziny. Skład molowy żelu był stały dla każdego z użytych surfaktantów i wynosił 1 mol TEOS: :12,5 mol NH₄OH:54 mol C₂H₅OH:0,41 mol surfaktant:174 mol H₂O. Po dwugodzinnym mieszaniu w temperaturze pokojowej wytrącono stały materiał przemyto wodą destylowaną i przeniesiono do kwarcowych łożeczek. Następnie materiał w kwarcowych łożeczkach umieszczono w piecu elektrycznym i poddano procesowi kalcynacji w analogicznych warunkach jak w czasie otrzymywania materiału MCM-41. W wyniku procesu kalcynacji usunięto cząsteczki surfaktantu z wnętrza porów materiału MCM-48. Próbkki materiałów MCM-48 (C10–C18) oznaczone symbolami MCM-48 CXs (X=10, 12, 14, 16 i 18) umieszczono w eksykatorze.

W drugiej metodzie określoną (zmienną) ilość surfaktantu (4,28 mmol C10, 3,89 mmol C12, 3,57 mmol C14, 3,29 mmol C16 i 3,09 mmol C18), rozpuszczono w 25 cm³ (1,39 mol) wody destylowanej, 25 cm³ (0,44 mol) etanolu i 6 cm³ (0,1 mol) wody amoniakalnej (25% wag.). Roztwór mieszano przez 10 min za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie do roztworu dodano 1,79 cm³ (8 mmol) tetraetoksylanu (TEOS) i mieszano przez dwie godziny. Skład molowy żelu dla każdego z użytych surfaktantów był następujący: 1 mol TEOS: :12,5 mol NH₄OH:54 mol C₂H₅OH:x mol surfaktant:174 mol H₂O, gdzie x=0,54 mol C10, 0,49 mol C12, 0,45 mol C14, 0,41 mol C16 i 0,39 mol C18. Dalszy sposób postępowania był analogiczny jak w pierwszej metodzie otrzymywania MCM-48. Próbkki materiałów MCM-48 (C10–C18) oznaczone symbolami MCM-48 CXz (X=10, 12, 14, 16 i 18) umieszczono w eksykatorze [12]. Schemat obu (pierwszej i drugiej) metody otrzymywania niemodyfikowanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-48 przedstawiono na rysunku 6. Zaprezentowane metody otrzymywania materiałów MCM-48 były metodami realizowanymi w temperaturze pokojowej. Kiedy próbowano otrzymywać materiały MCM-48 w warunkach hydrotermicznych w temperaturze 373 K w ciągu 5 dób stwierdzono transformację materiału krzemionkowego MCM-48 w materiał MCM-41. Te nieco zaskakujące rezultaty szczegółowo opisano w pracy [25].



Rys. 6. Schemat syntezы uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-48

Fizykochemiczne właściwości materiałów MCM-41

Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Wyniki badań realizowanych metodą XRD wykorzystuje się w celu uzyskania informacji o strukturalnych właściwościach zsyntezowanych materiałów, w tym wypadku materiałów krzemionkowych, tj. o wymiarach porów i stopniu strukturalnego uporządkowania niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 oraz MCM-48. Metodę XRD zastosowano do wyznaczenia odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} w materiałach MCM-41 (rys. 7). Zgodnie z prawem odbicia Bragga zapisanym w postaci równania:

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

w którym:

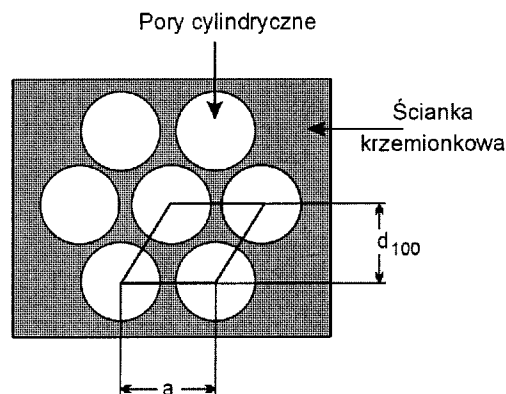
n – liczba całkowita, która oznacza rząd ugięcia

λ – długość fali padającego promieniowania, nm

θ_{100} – kąt, dla którego obserwowane jest maksimum rozpraszania promieniowania rentgenowskiego

Odległość d_{100} związana jest z odległością pomiędzy środkami cylindrycznych, heksagonalnie uporządkowanych, porów (a) (rys. 7) następującą zależnością:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{n\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta_{100}} \quad (2)$$

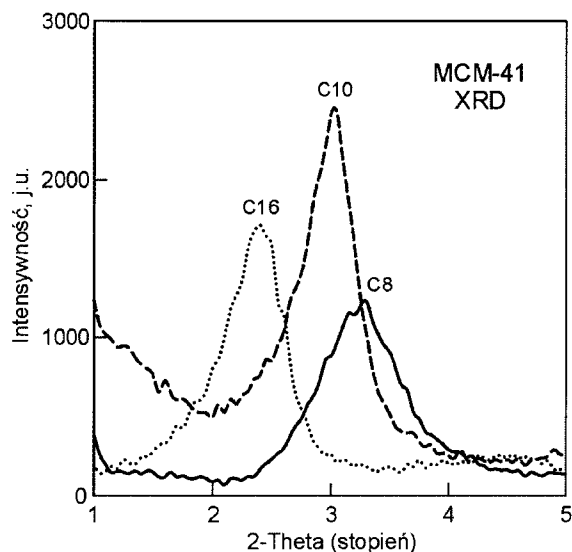


Rys. 7. Schemat dwuwymiarowej komórki elementarnej uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 [21]

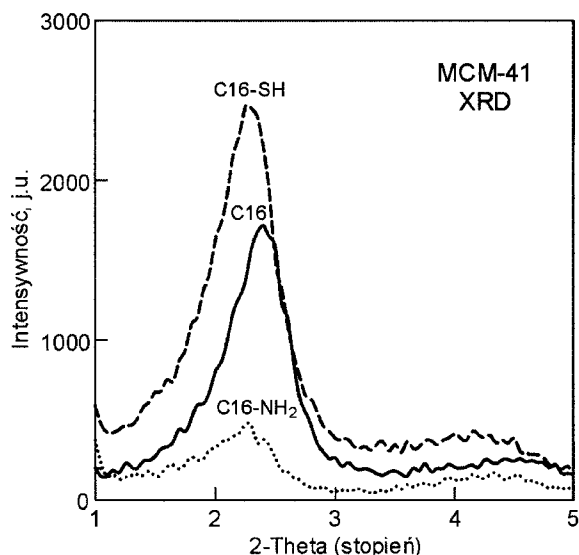
Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) próbek niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 wyznaczano za pomocą standardowego dyfraktometru do badania substancji polikrystalicznych HZG-4 (firmy VEB Freiburg Präzisionmechanik, Niemcy), ze zmodyfikowanym systemem komputerowego sterowania pomiarami i gromadzenia danych. Istotne znaczenie dla jakości uzyskanych wyników miał dobór parametrów pomiarowych, zwłaszcza szczelin dyfraktometru. Do pomiarów użyto promieniowania CuK α , pochodzącego z lampy FF o wymiarach ogniska 0,04 mm, w warunkach pracy 34 kV i 30 mA, z filtrem Ni, szczelinami 0,22 mm, 6 mm i 0,09 mm i kolimatorem Sollera 0,5/25 mm. Pomiary wykonano w zakresie od 0,9° do 8° z krokiem 0,05° i czasem zliczania impulsów 5 s [21,26].

Otrzymane niemodyfikowane materiały krzemionkowe MCM-41 C8, C10 i C16 oraz modyfikowane materiały MCM-41 C16-SH, MCM-41 C16-NH₂ oraz MCM-41 C16-Vx (x=10%, 20%, 30% i 50%) są typowymi przedstawicielami nanoporowatych sit krzemionkowych. Przykładowe wyniki badań

dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla niemodyfikowanych materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 (rys. 8) oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ (rys. 9) oraz MCM-41 C16-Vx (rys. 10) odzwierciedlają heksagonalne uporządkowanie cylindrycznych porów w strukturze tych materiałów. Porównując intensywność pików XRD można stwierdzić, że ogólnie jakość próbek materiałów niemodyfikowanych i modyfikowanych jest zbliżona i w pełni zadowalająca. Jednak gdy analizuje się to zagadnienie szczegółowo, to można stwierdzić, że najlepszą jakością charakteryzuje się próbka materiału niemodyfikowanego MCM-41 C16.

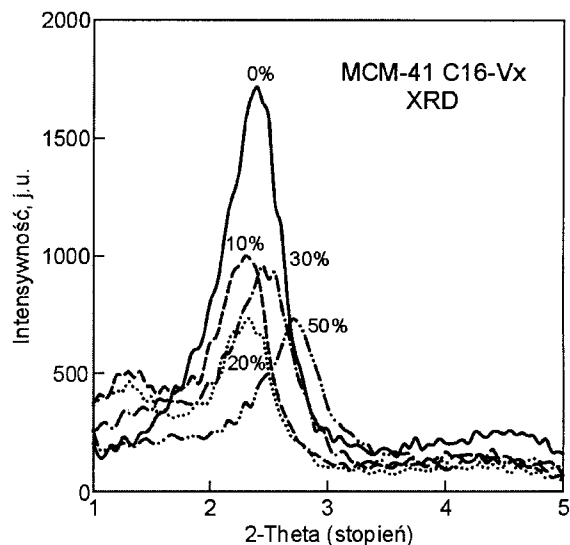


Rys. 8. Dyfraktogramy XRD niemodyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 [21]



Rys. 9. Dyfraktogramy XRD modyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 zawierających grupy merkaptopropylowe C16-SH i aminopropylowe C16-NH₂ oraz dla niemodyfikowanego materiału krzemionkowego C16 [21]

Proces modyfikacji w pewnym sensie negatywnie wpływa na jakość otrzymanego materiału. Im więcej wprowadza się grup funkcyjnych (np. winylowych – rys. 10), to jakość uporządkowanego materiału pogarsza się. Wartości odległości między równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} i odległości między środkami cylindrycznych porów (a) przedstawiono w tabeli 1.



Rys. 10. Dyfraktogramy XRD modyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych zawierających grupy winylowe MCM-41 C16-Vx ($x=10\%$, 20% , 30% i 50%) oraz dla niemodyfikowanego materiału krzemionkowego (bez grup winylowych) MCM-41 C16-V0%

Tabela 1. Odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} i środkami cylindrycznych nanoporów (a)

Materiał MCM-41	d_{100} nm	a nm
C8	2,76	3,18
C10	2,85	3,29
C16	3,63	4,25
C8-75	2,67	3,08
C8-50	3,06	3,53
C8-25	3,17	3,66
C16-SH	3,92	4,53
C16-NH ₂	3,92	4,53
C16-V0	3,68	4,25
C16-V10	3,84	4,43
C16-V20	3,75	4,34
C16-V30	3,60	4,16
C16-V50	3,27	3,77

Wyniki uzyskano na podstawie badań XRD dla niemodyfikowanych materiałów MCM-41 C8, C10 i C16, materiałów MCM-41 otrzymanych z mieszanych surfaktantów C8-75, C8-50, C8-25 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 z grupami merkaptopropylowymi C16-SH, aminopropylowymi C16-NH₂ oraz z grupami winylowymi C16-Vx ($x=0\%$, 10% , 20% , 30% i 50%)

Wyniki badań rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, uzyskane w przypadku uporządkowanych materiałów krzemionkowych otrzymanych z mieszanych surfaktantów wskazują [10], że odległość pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} zmieniła się w przedziale od 2,76 nm dla materiału C8, aż do 3,17 nm dla materiału C8-25. Interesującym spostrzeżeniem zaobserwowanym w wyniku tych badań było to, że we wszystkich badanych materiałach krzemionkowych MCM-41, otrzymanych z mieszanych surfaktantów C8 i C10, odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) d_{100} były większe niż te odległości w materiałach otrzymanych z czystych surfaktantów C8 lub C10. Możliwe, że mieszane surfaktanty o krótkich łańcuchach (o zróżnicowanej długości) wpływają na utworzenie rozgałęzień pomiędzy uporządkowanymi porami, które to rozgałęzienia zwiększają odległości pomiędzy środkami mezoporów w tej strukturze.

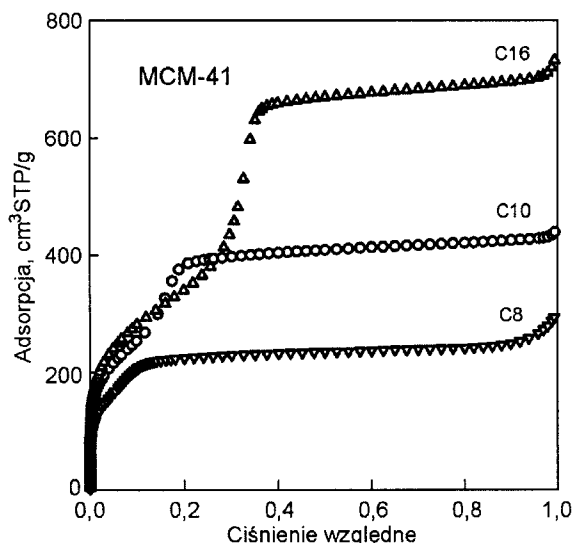
Uporządkowane materiały krzemionkowe MCM-48, będące materiałami o strukturze 3D, badano za pomocą małokątowego

rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS), wykorzystując urządzenie NanoSTAR (Bruker AXS) z otworem kolimacyjnym i dwuwymiarowym detektorem (HiSTAR). Pomiarzy wykonano w temperaturze pokojowej [12]. Widmo SAXS dla tych materiałów zawierało trzy piki, oznaczone jako 211, 220 i 420. Były to refleksy charakterystyczne dla struktury Ia3d materiałów MCM-48. Wyniki te potwierdziły możliwość otrzymania dobrych jakościowo materiałów MCM-48 w efekcie syntezy w temperaturze pokojowej. Jest to metoda rzadko stosowana i nieczęsto cytowana w literaturze.

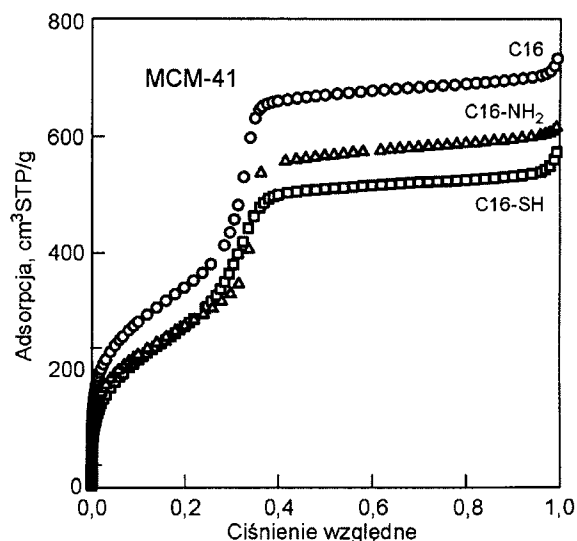
Statyczne badania adsorpcyjne

Badania adsorpcyjne służą do wyznaczania podstawowych parametrów struktury porowatej uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych, takich jak całkowita powierzchnia właściwa, objętość pierwotnych mezoporów, zewnętrzna powierzchnia właściwa, funkcja rozkładu objętości mezoporów oraz wymiar pierwotnych mezoporów. Najczęściej w tym celu wyznacza się niskotemperaturową (77 K) izotermę adsorpcji azotu uważanego za adsorbat standardowy w statycznych pomiarach adsorpcyjnych. W tego rodzaju badaniach adsorpcyjnych istnieje możliwość stosowania również innych adsorbatów, np. argonu w temperaturach 77 K lub 87 K, benzenu w temperaturze 298 K oraz tetrachlorku węgla w temperaturze 298 K.

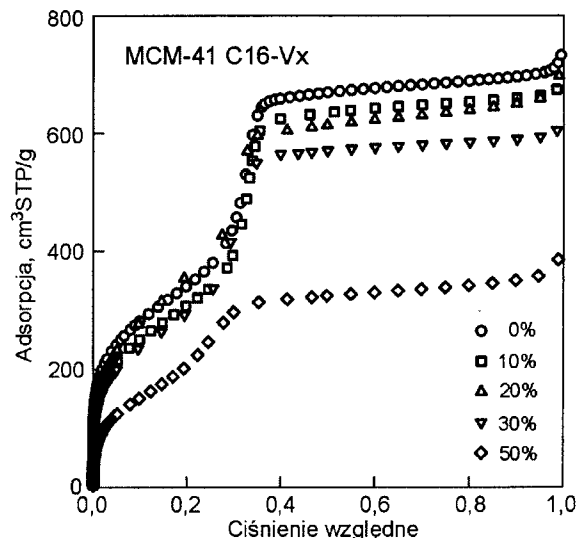
Pomiary adsorpcji azotu na badanych próbkach niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych uporządkowanych materiałach krzemionkowych (MCM-41 i MCM-48) wykonano za pomocą analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Izotermy adsorpcji wyznaczono w temperaturze 77 K w szerokim przedziale ciśnień względnych od około 10^{-6} do około 0,995, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarami adsorpcyjnymi każdą próbkę niemodyfikowanego i modyfikowanego materiału odgazowano odpowiednio w temperaturach 473 K i 423 K w ciągu 2 godz. w części aparatu służącej odgazowaniu. Izotermy adsorpcji azotu dla materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 przedstawiono na rysunku 11, dla modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ na rysunku 12, a dla modyfikowanych grupami winylowymi materiałów MCM-41 C16-Vx na rysunku 13.



Rys. 11. Izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na niemodyfikowanych uporządkowanych nanoporowatych materiałach krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 [26]



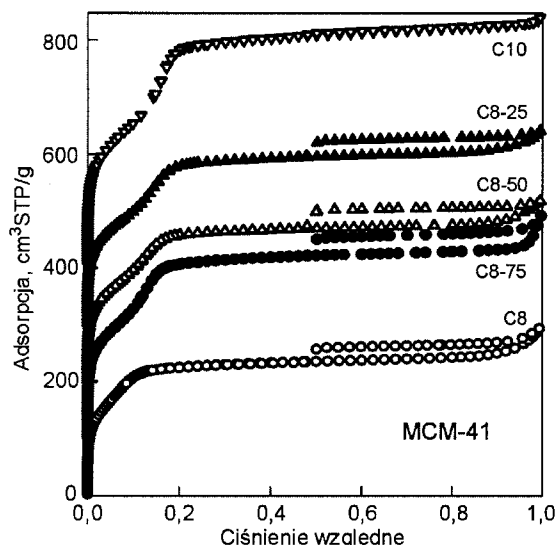
Rys. 12. Izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na niemodyfikowanym materiale krzemionkowym MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałach MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂



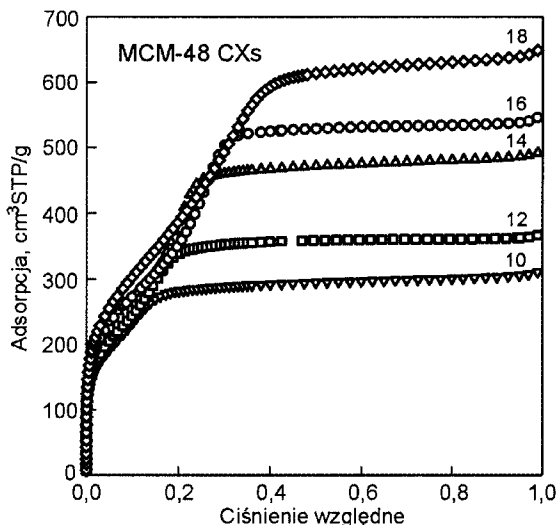
Rys. 13. Izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na materiałach MCM-41 z grupami winylowymi i bez grup winylowych [24]

Na rysunku 14 przedstawiono izotermy adsorpcji azotu na materiałach MCM-41 uzyskanych z mieszanych surfaktantów C8 i C10, natomiast na rysunkach 15 i 16 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji azotu na materiałach MCM-48 dla stałego (CXs) i zmiennego (CXz) stosunku surfaktant/TEOS (X=10, 12, 14, 16 i 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu).

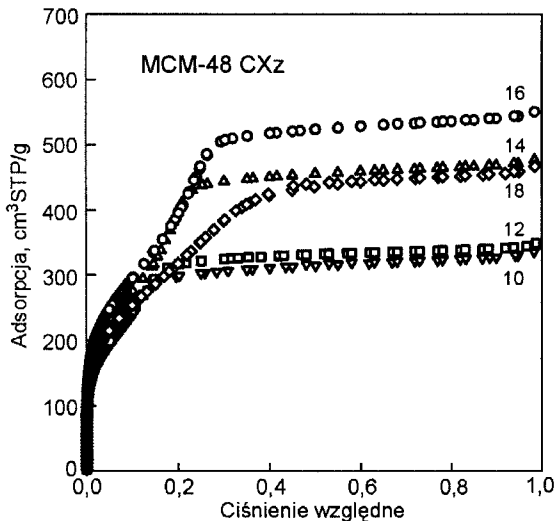
Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu wyznaczone w temperaturze 77 K stanowiły podstawę do charakterystyki struktury porowatej badanych materiałów. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) [16,17] badanych próbek wyznaczono w przedziale ciśnień względnych od około 0,01 do około 0,2. Taki przedział ciśnień względnych był stosowany dlatego, aby pominąć w obliczeniach proces kondensacji kapilarnej w pierwotnych mezoporach badanych próbek. Całkowitą objętość porów (V_c) otrzymano na podstawie wartości adsorpcji przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,99$ [23]. Pozostałe parametry struktury porowatej, takie jak całkowita powierzchnia właściwa (S_c), objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) oraz powierzchnia zewnętrzna (S_{zew}), wyznaczono za pomocą porównawczej metody α_s szczegółowo opisanej w pracy [27].



Rys. 14. Izotermie adsorpcji azotu w temp. 77 K na materiałach MCM-41 zsyntezowanych przy użyciu surfaktantów oktylo- (C8) i decylotrimetyloamoniowego (C10) oraz ich mieszanin (75%, 50% i 25% C8); izotermie C8-75, C8-50, C8-25 i C10 zostały przesunięte odpowiednio o 100 cm³STP/g, 200 cm³STP/g, 300 cm³STP/g i 400 cm³STP/g [10]



Rys. 15. Izotermie adsorpcji azotu w temp. 77 K na materiałach MCM-48 CXs o stałym stosunku surfaktant/TEOS (X=10, 12, 14, 16 i 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu) [12]



Rys. 16. Izotermie adsorpcji azotu w temp. 77 K na materiałach MCM-48 CXz o zmiennym stosunku surfaktant/TEOS (X=10, 12, 14, 16 i 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu) [12]

Całkowitą powierzchnię właściwą badanych materiałów (S_c) wyznaczono z danych adsorpcyjnych azotu w przedziale standardowej, zredukowanej adsorpcji α_s od około 0,1 do około 0,6 (α_s jest zdefiniowane jako stosunek wartości adsorpcji na adsorbencie standardowym przy danym ciśnieniu względnym do wartości adsorpcji na tym standardowym adsorbencie przy ciśnieniu względnym równym 0,4). Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) badanych materiałów MCM-41 wyznaczono za pomocą metody α_s [27] na podstawie danych adsorpcji azotu w przedziale wartości adsorpcji α_s od około 1,0 do około 2,5. Danymi standardowymi były dane adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na makroporowatej (praktycznie nieporowatej) krzemionce LiChrospher Si-1000. Interesujące rozważania dotyczące standardowych danych adsorpcji azotu, argonu i benzenu do charakterystyki nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych zostały przedstawione w pracy [28]. Do badania właściwości adsorpcyjnych porowatych materiałów krzemionkowych mogą służyć nie tylko dane adsorpcji azotu, ale również argonu czy benzenu. Wartości parametrów strukturalnych badanych materiałów krzemionkowych, wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji azotu, przedstawiono w tabeli 2. Parametry struktury nanoporowatych niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 wskazują na dobrą jakość tych materiałów. Szczególnie cenne jest otrzymanie dobrej jakości materiału MCM-41 z surfaktantu o najkrótszym, 8-węglowym, łańcuchu alkilowym. Jest to dowodem na to, że zastosowana metoda hydrotermiczna pozwala na otrzymanie materiałów o dobrych właściwościach adsorpcyjnych. Tylko nielicznym zespołom na świecie udaje się otrzymywać uporządkowane materiały krzemionkowe z surfaktantów o tak krótkim łańcuchu alkilowym. O pełnej przydatności metody hydrotermicznej świadczą również parametry struktury porowatej materiałów MCM-41 otrzymanych z mieszanych surfaktantów C8 i C10, o krótkich łańcuchach alkilowych.

Tabela 2. Strukturalne właściwości materiałów krzemionkowych

Materiał	S_{BET} m ² /g	V_c cm ³ /g	S_c m ² /g	V_{me} cm ³ /g	S_{zew} m ² /g	$W_{BJH-KJS}$ nm
MCM-41						
C8	866	0,45	816	0,34	44	2,27
C10	1070	0,67	1075	0,61	45	2,77
C16	1210	1,11	1235	0,99	77	3,70
C8-75	880	0,58	910	0,48	40	2,59
C8-50	770	0,49	790	0,40	38	2,58
C8-25	800	0,52	830	0,43	45	2,68
C16-SH	972	0,87	927	0,75	71	3,61
C16-NH ₂	969	0,94	991	0,83	89	3,80
C16-V0	1210	1,11	1235	0,99	77	3,70
C16-C10	1080	1,04	1130	0,93	84	3,70
C16-V20	1200	1,08	1240	0,88	125	3,51
C16-V30	1020	0,93	1070	0,84	68	3,60
C16-V50	700	0,60	725	0,45	92	3,30
MCM-48						
C10s	1020	0,48	–	0,44	24	2,49
C12s	1060	0,57	–	0,55	7	2,68
C14s	1170	0,76	–	0,72	30	2,99
C16s	1170	0,85	–	0,81	18	3,26
C18s	1320	1,00	–	0,93	50	3,52
C10z	1100	0,53	–	0,46	51	2,42
C12z	1100	0,54	–	0,49	36	2,60
C14z	1190	0,74	–	0,67	54	2,88
C16z	1290	0,86	–	0,77	69	3,12
C18z	1100	0,73	–	0,63	82	3,15

Niemodyfikowane materiały MCM-41 C8, C10 i C16; materiały MCM-41 otrzymane z mieszanych surfaktantów C8-75, C8-50 i C8-25; modyfikowane MCM-41 z grupami merkaptopropylowymi C16-SH, aminopropylowymi C16-NH₂ i winylowymi C16-Vx; MCM-48 dla stałego (CXs) i zmiennego (CXz) stosunku surfaktant/TEOS

Oceniając jakość modyfikowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ należy stwierdzić, że proces modyfikacji nie zaburzył w sposób zdecydowany heksagonalnego uporządkowania tych materiałów. Materiały te zawierały w przeważającej większości pierwotne mezopory (V_{me}), bez istotnego udziału mezoporów wtórnych (małe wartości S_{zew}) w całkowitej objętości porów (V_c). Pewne zmniejszenie objętości pierwotnych mezoporów modyfikowanych materiałów, w stosunku do materiału niemodyfikowanego MCM-41 C16, mogło być spowodowane zajęciem części objętości cylindrycznych mezoporów przez grupy merkaptopropylowe i aminopropylowe, przyłączone do powierzchni ścianek tych porów. 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. Materiał krzemionkowy bez grup winylowych MCM-41 C16-V0 oraz materiały z grupami winylowymi MCM-41 C16-V_x ($x=10\%$, 20% , 30% i 50%) charakteryzują się stosunkowo dużymi wartościami parametrów strukturalnych, w porównaniu z innymi materiałami krzemionkowymi. Wyraźne zmniejszenie wartości tych parametrów zaobserwowano dla materiału MCM-41 C16-V50, otrzymanego przy użyciu największej ilości (50%) trietoksywinylosilanu (TEVSi) w stosunku do TEOS. Badania tych adsorbentów wykazały, że poprzez odpowiednią modyfikację syntezy nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych typu MCM-41, polegającą na wprowadzeniu organicznego związku TEVSi, można otrzymać uporządkowane modyfikowane adsorbenty ze związanymi chemicznie powierzchniowymi grupami winylowymi.

Parametry struktury porowatej materiałów MCM-48 wskazują, że również w temperaturze pokojowej można otrzymywać materiały mające strukturę porów 3D o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych. Świadczy o tym duża powierzchnia właściwa (S_{BET}), znaczna objętość uporządkowanych (pierwotnych) mezoporów (V_{me}) oraz mała powierzchnia zewnętrzna nieuporządkowanych (wtórnych) mezoporów (S_{zew}) (tab. 2). Analiza porównawcza parametrów adsorpcyjnych materiałów MCM-48 zsyntezowanych w temperaturze pokojowej wykazała, że zastosowanie kationowych surfaktantów alkilotrimetyloamoniowych (od C10 do C18) pozwala na otrzymanie materiałów MCM-48 o dobrej jakości.

W pracy [26] przedstawiono wyniki komputerowego modelowania struktury cząsteczek kationowych surfaktantów za pomocą programu HyperChem v. 7. Do obliczeń wytypowano cząsteczki surfaktantów alkilotrimetyloamoniowych o długościach łańcucha alkilowego od C8 do C18 i cząsteczki alkilotrietyloamoniowych o długościach łańcucha alkilowego C20 i C22. Wykazano, że z kationowych surfaktantów o określonej długości, która była uzależniona od budowy łańcucha alkilowego (hydrofobowego), tworzą się samoistnie, w odpowiednich warunkach, kuliste micelle, których średnica w prostym modelu była równa podwójnej długości kationowego surfaktantu. W wyniku przeprowadzonej symulacji stwierdzono, że w środowisku wodnym o $pH=10+11$ cząsteczki surfaktantów nie były liniowe, jak to wynikało z symulacji komputerowej, lecz miały nieco inną konformację, tak, że micelle miały nieco mniejsze wymiary niż to wynikało z oszacowania geometrii zakładającej liniowość cząsteczek surfaktantów.

Doświadczalne izotermie adsorpcji azotu w przypadku analizowanych materiałów mogą być również użyteczne do

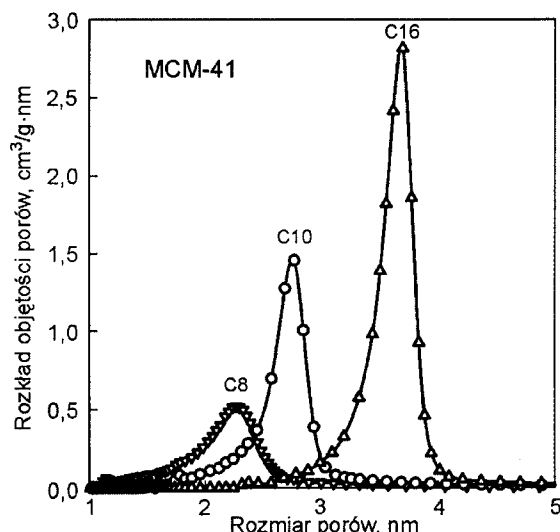
wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów tych materiałów. Można w tym celu wykorzystać metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [29], unowocześnioną przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [30], opartą na następującej zależności, będącej poprawionym równaniem Kelvina:

$$w = \frac{4\gamma V_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}} + 2t + 0,6 \quad (3)$$

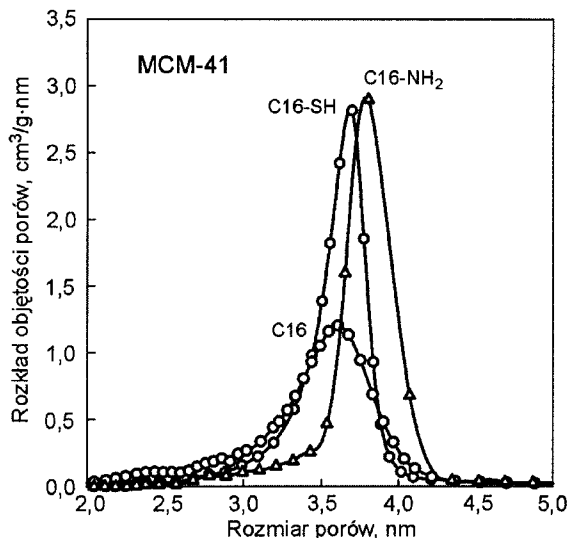
w którym:

- w – średnica cylindrycznych porów, nm
- γ – napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbentu na powierzchni krzemionki, N/m (w przypadku azotu w temperaturze 77 K $\gamma=8,88 \cdot 10^{-3}$ N/m)
- V_m – objętość molowa ciekłego adsorbentu, cm^3/mmol (w przypadku azotu w temperaturze 77 K $V_m=34,68 \text{ cm}^3/\text{mmol}$)
- R – uniwersalna stała gazowa, J/(K·mol)
- T – temperatura bezwzględna, K
- p – ciśnienie równowagowe adsorbentu, mmHg
- p_s – ciśnienie pary nasyconej adsorbentu, mmHg
- t – statystyczna grubość warstwy adsorbentu na ściankach porów, którą wyznaczono na podstawie adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na nieporowatej krzemionce LiChrospher Si-1000 [31], nm

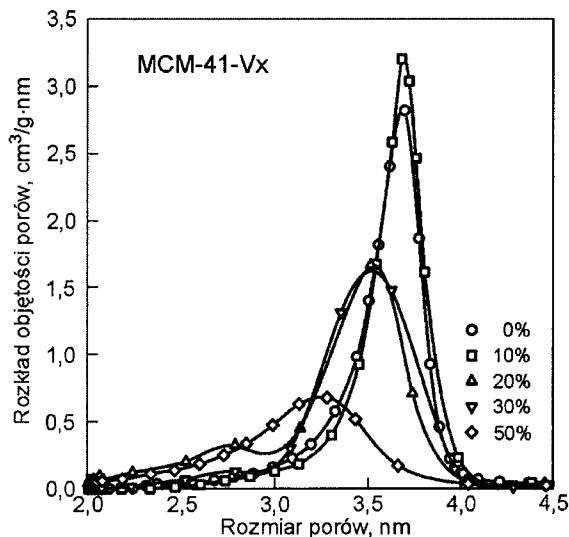
Funkcje rozkładu objętości porów nanoporowatych niemodyfikowanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 przedstawiono na rysunku 17, niemodyfikowanego materiału krzemionkowego MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ – na rysunku 18, materiałów MCM-41 z grupami i bez grup winylowych – na rysunku 19, materiałów MCM-41 zsyntezowanych z mieszanych surfaktantów C8 i C10 – na rysunku 20, materiałów MCM-48 CXs o stałym stosunku surfaktant/TEOS – na rysunku 21 oraz materiałów MCM-48 CXz o zmiennym stosunku surfaktant/TEOS ($X=10, 12, 14, 16$ i 18 atomów C w łańcuchu alkilowym surfaktantu) – na rysunku 22. Wszystkie rozkłady zostały obliczone metodą BJH zmodyfikowaną przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS). W tabeli 2 przedstawiono wartości parametru $w_{BJH-KJS}$, który jest wymiarem pierwotnych mezoporów, odpowiadającym maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BJH z modyfikacją KJS.



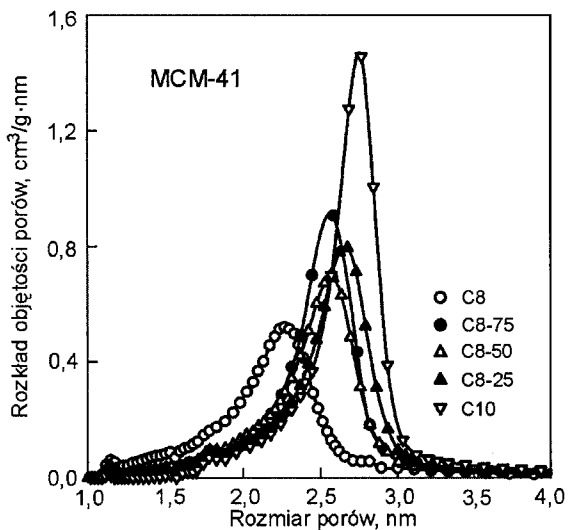
Rys. 17. Funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 wyznaczone metodą BJH-KJS [26]



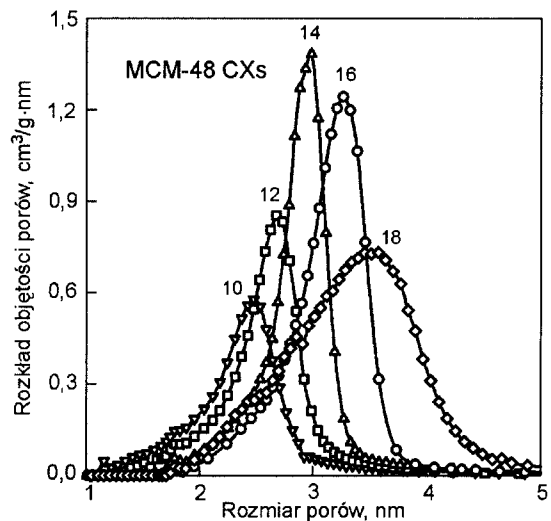
Rys. 18. Funkcje rozkładu objętości porów dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 oraz modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ [23]



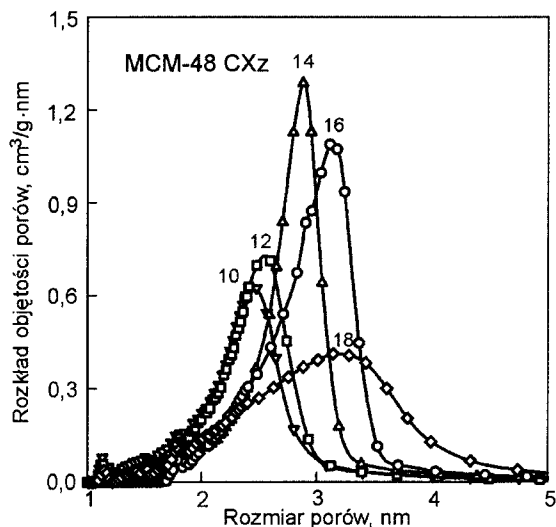
Rys. 19. Funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 z grupami winylowymi (C16-V10, V20, V30 i V50) oraz bez grup winylowych (C16-V0) [24]



Rys. 20. Funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 zsyntezowanych przy użyciu surfaktantów oktylo- (C8) i decylo- (C10) oraz ich mieszanin (zawierających 75%, 50% i 25% C8) [10]



Rys. 21. Funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-48 CXs o stałym stosunku surfaktant/TEOS (X=10, 12, 14, 16 i 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu) [12]

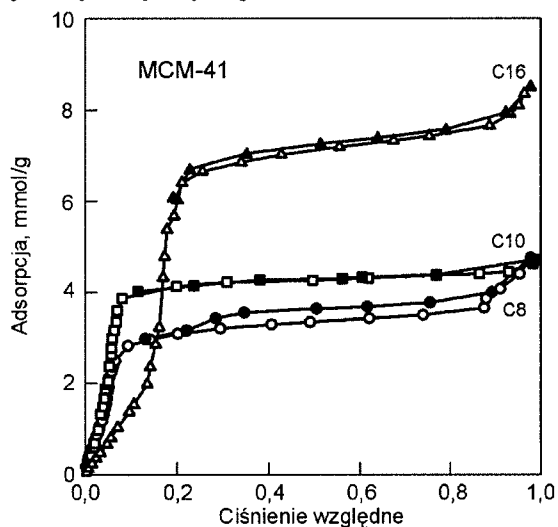


Rys. 22. Funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-48 CXz o zmiennym stosunku surfaktant/TEOS (X=10, 12, 14, 16 i 18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym surfaktantu) [12]

Na podstawie analizy funkcji rozkładów przedstawionych na rysunku 17 oraz wartości parametru $W_{BJH-KJS}$ można stwierdzić, że wymiar heksagonalnie uporządkowanych mezoporów materiałów MCM-41 jest związany z długością łańcucha alkilowego (C8, C10 i C16) w cząsteczce surfaktantu użytego do jego otrzymania. Dyspersja rozkładu objętości porów modyfikowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ była nieco większa od dyspersji rozkładu materiału niemodyfikowanego MCM-41 C16 (rys. 18). W przypadku materiałów krzemionkowych MCM-41, modyfikowanych grupami winylowymi, porównanie funkcji rozkładu objętości porów (rys. 19) pozwoliło stwierdzić, że wraz ze wzrostem ilości użytego do syntezy silanu winylowego TEVSi wzrastała dyspersja uzyskanego rozkładu objętości mezoporów, a także nastąpiło przesunięcie położenia maksimum funkcji rozkładu ($W_{BJH-KJS}$) ku mniejszym wymiarom mezoporów. Świadczy to o tym, że wraz ze wzrostem liczebności grup winylowych znajdujących się na powierzchni krzemionkowej zmniejszają się wymiary mezoporów, natomiast – jak można zaobserwować na rysunku 20 – dla materiałów MCM-41, otrzymanych z mieszanek surfaktantów, rozmiar porów wykazuje tendencję do wzrostu wraz ze zwiększaniem

się ilości surfaktantu w mieszaninie reakcyjnej o większej (10) liczbie atomów węgla w łańcuchu alkilowym. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów w materiałach MCM-48 (rys. 21 i 22), uzyskanych przy zmiennym (MCM-48 CXz) i stałym (MCM-48 CXs) stosunku surfaktant/TEOS wskazuje, że funkcje te są bardzo podobne. Może jedynie dla próbek serii MCM-48 CXs obserwuje się bardziej regularne przesunięcie maksimum pików ($W_{BJH-KJS}$) ku większym wymiarom (tab. 2) wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu (od C10 do C18).

Do charakterystyki właściwości adsorpcyjnych materiałów porowatych wykorzystuje się oprócz azotu także inne adsorbaty, np. argon czy toksyczny benzen. Doświadczalne izotermy adsorpcji benzenu w temperaturze 298 K wyznaczone dla uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 za pomocą manostatów adsorpcyjnych zostały przedstawione na rysunku 23 [32]. W celach porównawczych dla tych materiałów wyznaczono również izotermy adsorpcji argonu w temperaturze 77 K, stosując analizator adsorpcyjny ASAP-2010 (firmy Micromeritics, Norcross, GA, USA) [32]. Parametry struktury porowatej tych materiałów, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji benzenu i argonu z wykorzystaniem metod BET, α_s oraz BJH-KJS, zostały przedstawione w tabeli 3. Benzen, jako substancja o właściwościach toksycznych, jest ostatnio rzadko stosowany do charakterystyki właściwości adsorpcyjnych materiałów porowatych. Każda z doświadczalnych izoterm adsorpcji benzenu przedstawionych na rysunku 23 zawiera stopień (skok), który jest charakterystyczny dla materiałów z jednorodnymi nanoporami i który odzwierciedla proces kapilarnej kondensacji w cylindrycznych porach materiałów MCM-41. Ten



Rys. 23. Izotermy adsorpcji i desorpcji benzenu w temp. 298 K dla niemodyfikowanych materiałów krzemionkowych MCM-41 C8, C10 i C16 [32]

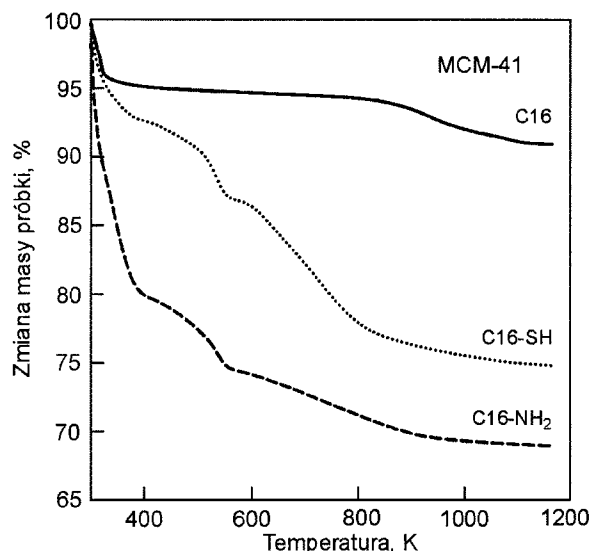
Tabela 3. Parametry struktury porowatej materiałów MCM-41 C8, C10 i C16, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji benzenu w temperaturze 298 K i argonu w temperaturze 77 K

MCM-41	Adsorbat	S_{BET} m ² /g	V_g cm ³ /g	V_{me} cm ³ /g	S_{zew} m ² /g	$W_{BJH-KJS}$ nm
C8	benzen	500	0,43	0,27	77	2,40
	argon	568	0,40	0,34	61	2,39
C10	benzen	720	0,42	0,37	24	2,49
	argon	733	0,51	0,48	38	2,48
C16	benzen	465	0,76	0,58	90	3,46
	argon	600	0,78	0,68	100	3,41

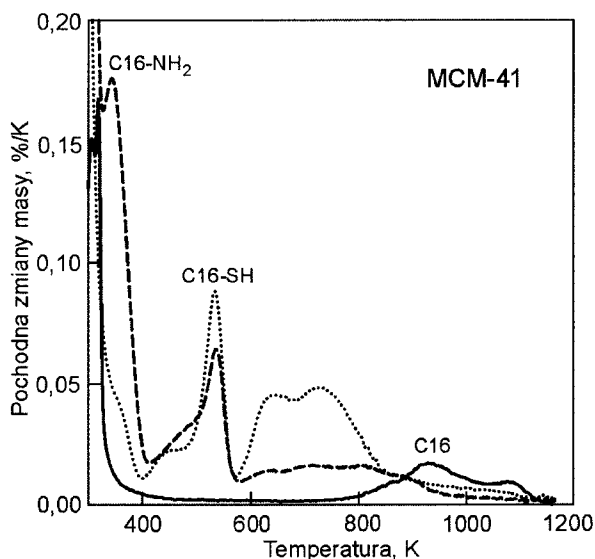
stopień określa ciśnienie względne kondensacji benzenu w mezoporach materiału MCM-41, które było zbliżone dla próbek C8 i C10 (około 0,05) i znacznie większe dla próbki C16 (około 0,2). Wskazuje to na zbliżone wymiary porów próbek C8 i C10 i znacznie większy wymiar porów próbki MCM-41 C16. Analiza parametrów struktury porowatej badanych materiałów MCM-41 C8, C10 i C16 wykazała (tab. 3), że odpowiednie parametry, wyznaczone na podstawie adsorpcji argonu i benzenu, były bardzo zbliżone, a ich wartości wskazały na dobrą jakość badanych materiałów. Warto podkreślić, że w trakcie analizy danych benzenowych metodami α_s i BJH-KJS posłużono się statystyczną grubością filmu adsorpcyjnego benzenu na powierzchni krzemionkowej, którą na potrzeby tej pracy wyznaczono na podstawie numerycznych obliczeń metodą Broekhoffa i de Boera [32]. O poprawności wykonanych obliczeń i właściwościach danych statystycznych grubości filmu adsorpcyjnego benzenu na powierzchni krzemionkowej świadczyły funkcje rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 C8, C10 i C16, uzyskane dla danych adsorpcji benzenu, zgodne z funkcjami rozkładu objętości porów tych materiałów, uzyskanymi na podstawie adsorpcji argonu i azotu [32]. Ten fragment badań uporządkowanych materiałów krzemionkowych wskazuje na pełną przydatność adsorpcyjnych danych benzenowych do charakterystyki tych materiałów, tj. zarówno do wyznaczania parametrów struktury porowatej, jak również do wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów.

Badania termogravimetryczne

Termiczna analiza jest jedną z najbardziej wartościowych technik służących do charakterystyki termicznej stabilności materiału, ilościowej zawartości grup organicznych związanych z powierzchnią tego materiału oraz ilości fizycznie zaadsorbowanej wody. W niniejszej pracy badania termogravimetryczne niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych MCM-41 wykonano rejestrując masę próbek w funkcji temperatury za pomocą wysokorozdzielczego analizatora termogravimetrycznego TGA 2950 (TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA). Przyrząd ten był wyposażony w platynowy tygiel i automatycznie programowany kontroler temperatury. Krzywe zmiany masy (TG) zarejestrowano w następujący sposób: około 0,015 g każdego z materiałów MCM-41 umieszczono w platynowym tyglu i wprowadzono do pieca, gdzie próbki ogrzano w atmosferze azotu od temperatury pokojowej do temperatury 1173 K z szybkością 5 K/min. Na podstawie danych wysokorozdzielczej termogravimetrii można oszacować ilość fizycznie zaadsorbowanej wody na powierzchni badanych materiałów, ilość związanych grup merkaptopropylowych i aminopropylowych na powierzchni modyfikowanego materiału oraz – co bardzo ważne – ich termiczną stabilność. Porównanie krzywych zmiany masy (TG), które przedstawiono na rysunku 24 i ich pochodnych (DTG), które przedstawiono na rysunku 25 dla trzech badanych materiałów – niemodyfikowanego MCM-41 C16 oraz modyfikowanych MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ – wskazuje na stopniowy ubytek masy około 10% dla materiału C16, około 25% dla materiału z grupami merkaptopropylowymi (MCM-41 C16-SH) i około 30% dla materiału z grupami aminopropylowymi (MCM-41 C16-NH₂). Początkowy ubytek masy materiałów modyfikowanych, obserwowany w przedziale temperatur 300–400 K, podobnie jak materiału niemodyfikowanego, odpowiadał desorpcji cząsteczek wody ze wszystkich



Rys. 24. Krzywe TG dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 i modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ [21]



Rys. 25. Krzywe DTG dla niemodyfikowanego materiału MCM-41 C16 i modyfikowanych materiałów MCM-41 C16-SH i MCM-41 C16-NH₂ [21] próbek oraz – być może – desorpcji rozpuszczalników używanych do ekstrakcji surfaktantów w procesie otrzymywania materiałów modyfikowanych. Proces ten jest zobrazowany znacznym spadkiem krzywych DTG (rys. 25) w początkowym zakresie temperatur do około 400 K. W wyższych temperaturach (powyżej 400 K) krzywe TG i DTG dla niemodyfikowanego i modyfikowanych materiałów różniły się znacznie swoim przebiegiem. W przypadku kalcynowanego materiału (niemodyfikowanego) MCM-41 C16 nie stwierdzono istotnych zmian masy, podczas gdy w tym samym 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 usunięciu pozostałości związku powierzchniowo czynnego, bromku cetylotrimetyloamoniowego, natomiast drugi szeroki pik, 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.

Podsumowując należy stwierdzić, że wyniki badań termogravimetrycznych wykazały znaczną trwałość termiczną niemodyfikowanych i modyfikowanych materiałów krzemionkowych. W wypadku tych ostatnich, ich grupy funkcyjne (merkaptopropylowe i aminopropylowe) są trwałe do temperatury około 600 K. Uzyskane wyniki dowodzą także, że zaproponowaną metodą hydrotermiczną w jednoetapowym procesie syntezy można otrzymać modyfikowane materiały krzemionkowe o dużej zawartości powierzchniowych grup funkcyjnych.

Badania chromatograficzne

Badania porowatych ciał stałych metodami chromatograficznymi, zaliczanymi do metod dynamicznych, należą – obok metod statycznych – do najważniejszych technik badania właściwości fizykochemicznych materiałów porowatych [18,19]. Inwersyjna chromatografia gazowa (IGC), jako jedna z technik chromatograficznych, jest ostatnio bardzo często stosowana do badania właściwości materiałów porowatych. W technice tej kolumnę chromatograficzną napełnia się materiałem porowatym będącym obiektem badań (adsorbentem) i za pomocą adsorbatów (o różnej budowie cząsteczkowej) przepływających przez tę warstwę bada się właściwości powierzchniowe adsorbentu. Chociaż możliwe są także badania techniką inwersyjnej chromatografii cieczowej (ILC), to jednak zdecydowanie częściej wykorzystuje się technikę IGC [33]. W tej części pracy inwersyjną chromatografię gazową wykorzystano do badania uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych z rodziny MCM-41. Badano dwa rodzaje materiałów, tj. MCM-41 C16 z powierzchniowymi grupami silanolowymi (Si–OH) oraz materiał MCM-41 C16-SH zawierający na swej powierzchni grupy merkaptopropylowe (–CH₂CH₂CH₂–SH). Pomiary chromatograficzne na granicy faz uporządkowany nanoporowaty materiał krzemionkowy–gaz wydają się być bardzo atrakcyjne do badania niejednorodności powierzchni krzemionkowej tych materiałów, ponieważ dane retencji mogą być uzyskiwane dla par różnych substancji, w różnych temperaturach i dla różnych stężeń adsorbentu [18]. Do badań chromatograficznych wykorzystano 12 adsorbatów o zróżnicowanej budowie cząsteczkowej, a tym samym w pewnych wypadkach – o zróżnicowanej polarności. Szczegółową charakterystykę właściwości strukturalnych zastosowanych adsorbentów przedstawiono w tabeli 4. Budowę cząsteczki według modelu sferycznego oraz rozkład ładunków na poszczególnych atomach w cząsteczkach uzyskano za pomocą modelowania komputerowego, wykorzystując program HyperChem v. 7 [34]. Do określenia rozkładu ładunków wykorzystano półempiryczną metodę CNDO [34]. Pomiary chromatograficzne właściwych objętości retencji n-pentanu, n-heksanu, n-heptanu, n-oktanu, metanolu, etanolu, benzenu, cykloheksanu, tetrahydrofuranu, octanu etylu, eteru dietylowego i acetonitrylu na obu uporządkowanych materiałach krzemionkowych wykonywano za pomocą chromatografu gazowego Unicam 610, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, wyposażonego w przetwornik analogowo-cyfrowy i system rejestracji danych Unicam 4880 (Chromatography Data Handling System), który był uruchamiany w chwili dodania próbki adsorbentu. Piki elucyjne adsorbatów o małej zniekształconej części dyfuzyjnej były rejestrowane w czasie do 720 min, przy częstotliwości zapisu danych 10 Hz. W czasie zapisu linie schodzenia pików osiągały linię bazową. Adsorbent umieszczono w kolumnie szklanej o wymiarach 65 cm × 0,4 cm. Długość złoża adsorbentu wynosiła

Tabela 4. Charakterystyka właściwości strukturalnych adsorbentów zastosowanych do badania niemodyfikowanych i modyfikowanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej

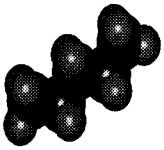
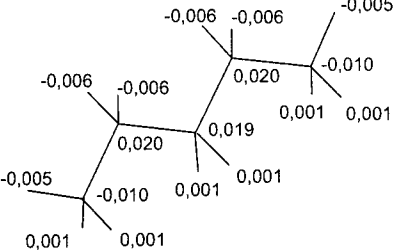

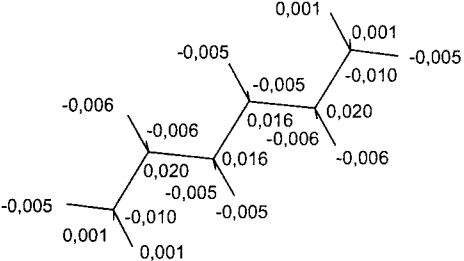
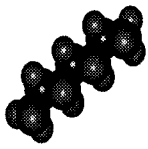
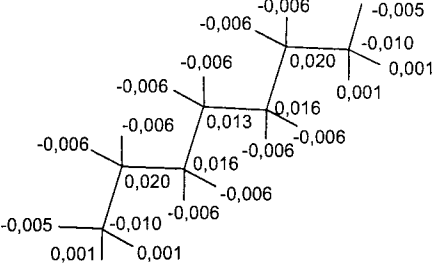
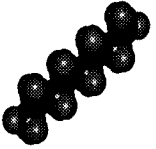
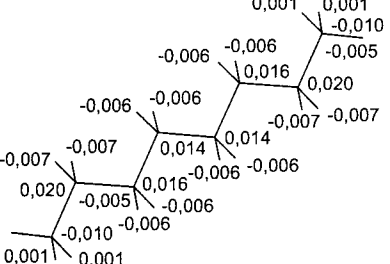
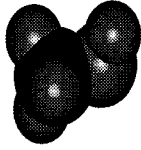
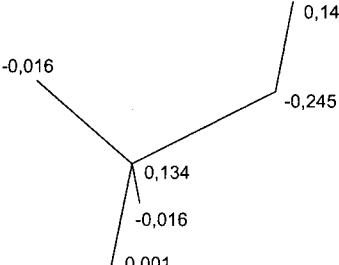

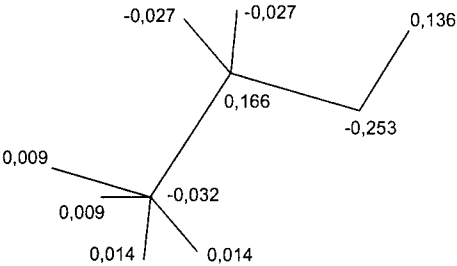

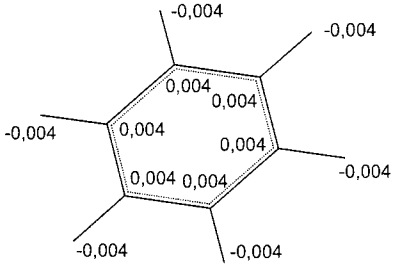

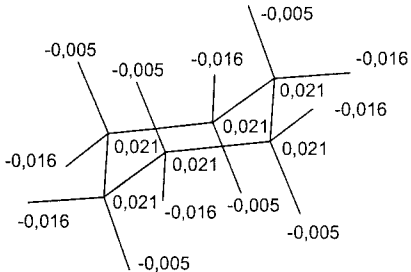
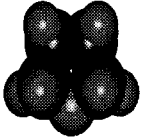
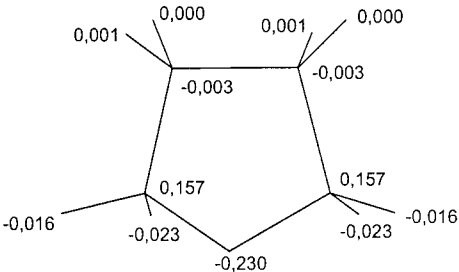

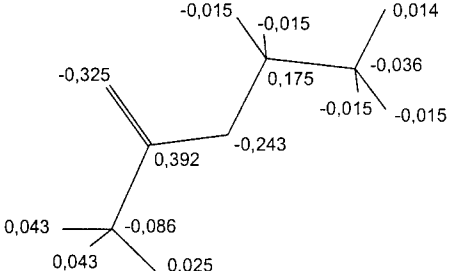
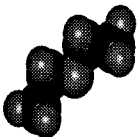
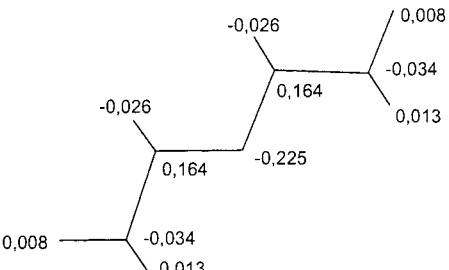
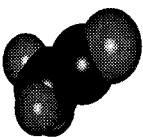
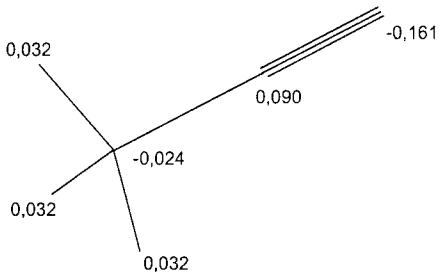
Nazwa związku wzór sumaryczny	Budowa cząsteczki	Rozkład ładunków w cząsteczce
N-pentan C_5H_{12}		
N-heksan C_6H_{14}		
N-heptan C_7H_{16}		
N-oktan C_8H_{18}		
Metanol CH_3OH		
Etanol C_2H_5OH		

Tabela 4. Charakterystyka właściwości strukturalnych adsorbatów zastosowanych do badania niemodyfikowanych i modyfikowanych uporządkowanych materiałów krzeminkowych za pomocą inwersyjnej chromatografii gazowej – ciąg dalszy

Nazwa związku wzór sumaryczny	Budowa cząsteczki	Rozkład ładunków w cząsteczce
Benzen C_6H_6		
Cykloheksan C_6H_{12}		
Tetrahydrofuran C_4H_8O		
Octan etylu $CH_3COOC_2H_5$		
Eter dietylowy $C_2H_5OC_2H_5$		
Acetonitryl CH_3CN		

około 8 cm. Część kolumny nie zapełnioną przez adsorbent wypełniono kulkami szklanymi o wymiarach 80 mesh. Pomiar wykonano przy objętościowym przepływie helu, jako gazu nośnego, wynoszącym $20 \pm 0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$.

W badanych układach adsorpcyjnych otrzymano asymetryczne piki elucji adsorbatów, których czasy retencji zależały od ilości adsorbentu wprowadzonego do kolumny. Temperatura kolumny dla wszystkich badanych adsorbatów wynosiła 373 K. Czas retencji (t_R) określono jako pierwszy moment statystyczny (środek ciężkości piku) m_1 :

$$t_R = m_1 = \frac{\int_0^{\infty} tc(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (4)$$

w którym:

t – czas elucji adsorbentu, min

$c(t)$ – funkcja stężenia adsorbentu od czasu elucji

a następnie obliczono czas retencji adsorbentu, odpowiadający nieskończeniu małemu (zerowemu) pokryciu powierzchni MCM-41 adsorbentem [35], z zależności:

$$t_R^0 = \lim_{V \rightarrow 0} t_R \quad (5)$$

w której:

V – objętość adsorbentu, cm^3

Korzystając z czasu retencji (t_R^0) obliczono właściwą objętość retencji (V_g) według następującej zależności:

$$V_g = (t_R^0 - t_M) \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1} \frac{p_o - p_w}{p_o} \frac{273,15 F_c}{m} \quad (6)$$

w której:

t_M – czas retencji substancji nie zatrzymanej, min

p_i – ciśnienie na wejściu do kolumny chromatograficznej, mmHg

p_o – ciśnienie zewnętrzne (otoczenia), mmHg

p_w – ciśnienie pary wodnej, mmHg

F_c – objętościowa prędkość przepływu gazu nośnego w kolumnie chromatograficznej, cm^3/min

m – masa adsorbentu w kolumnie chromatograficznej, g

Równowagowe ciśnienie adsorbentu (p) jest związane z wysokością piku chromatograficznego (h) następującą zależnością:

$$p = \frac{n_a h R T}{F_c S_{\text{pik}}} \quad (7)$$

w której:

n_a – liczba moli adsorbentu wprowadzonego do kolumny

R – uniwersalna stała gazowa, $J/(K \cdot \text{mol})$

T – temperatura kolumny, K

S_{pik} – powierzchnia piku chromatograficznego, cm^2

Wartość adsorpcji (a) jest związana z właściwą objętością retencji następującą zależnością:

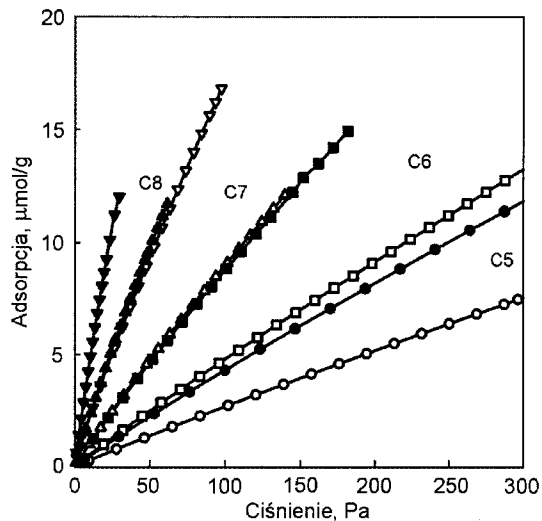
$$a = \frac{1}{mRT} \int_0^{\infty} V_g dp \quad (8)$$

Ostatecznym rezultatem badań chromatograficznych wykonanych w ramach tej części pracy były izotermy adsorpcji $a=f(p)$ badanych adsorbatów na niemodyfikowanym i modyfikowanym nanoporowatym materiale krzemionkowym odpowiednio MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH.

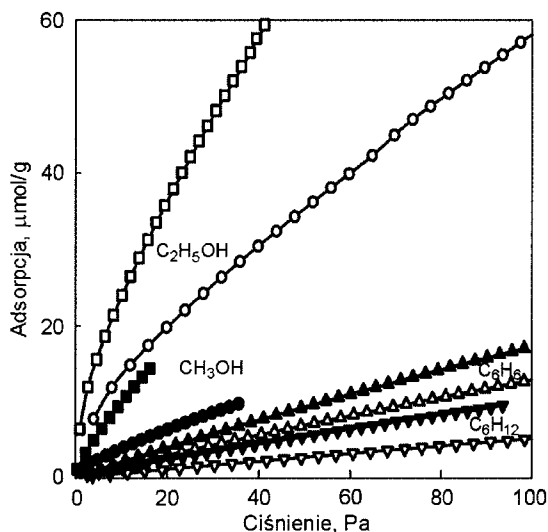
Badane adsorbenty można podzielić na dwie grupy, tj. związki niepolarne (n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, benzen, cykloheksan) i związki polarne (metanol, etanol, tetrahydrofuran, octan etylu, acetonitryl). W cząsteczkach związków niepolarnych zróżnicowanie poszczególnych atomów pod względem występującego na nich ładunku (tab. 4) było zupełnie minimalne, natomiast w cząsteczkach związków polarnych zróżnicowanie poszczególnych atomów, z uwzględnieniem występującego na nich ładunku, było znaczne (tab. 4). Zaobserwowano silną ujemną polaryzację atomu tlenu (w metanolu, etanolu, tetrahydrofuranie, octanie etylu, eterze dietylowym) oraz atomu azotu (w acetonitrylu). Spodziewano się, że tak zróżnicowana pod względem rozkładu ładunku budowa cząsteczek adsorbatów będzie miała wpływ na oddziaływanie (czyli adsorpcję) tych cząsteczek z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi (silanolowymi bądź merkaptopropylowymi) na powierzchni krzemionkowej, odpowiednio materiałów MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH.

Jak wiadomo z wcześniejszych rozważań, materiały MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH są typowymi przedstawicielami nanoporowatych sit krzemionkowych. Wyznaczone doświadczalnie, metodą inwersyjnej chromatografii gazowej, izotermy adsorpcji (w temp. 373 K), przedstawiono na rysunkach 26–28. Jak wynika z tych rysunków, izotermy adsorpcji wyznaczono metodą chromatograficzną dla niezbyt dużych ciśnień, dość odległych od ciśnienia pary nasyconej danego adsorbentu, w tej temperaturze. Wartość równowagowego ciśnienia względnego, do którego wyznaczono chromatograficzne izotermy adsorpcji dla badanych adsorbatów, nie przekroczyła $5 \cdot 10^{-3}$, co narzuca pewne ograniczenia w interpretacji izoterm adsorpcji uzyskanych tą metodą. Analizując doświadczalne izotermy adsorpcji należy stwierdzić, że lepiej na materiale krzemionkowym z grupami merkaptopropylowymi MCM-41 C16-SH adsorbowały się n-pentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, benzen, cykloheksan, eter dietylowy, czyli związki niepolarne, a spośród związków polarnych – tetrahydrofuran i octan etylu, w porównaniu z adsorpcją tych związków na materiale krzemionkowym z grupami silanolowymi MCM-41 C16. Na materiale MCM-41 C16 z kolei lepiej adsorbowały się związki polarne, takie jak: metanol, etanol i acetonitryl. Można pokusić się o stwierdzenie, że silniej z powierzchnią krzemionkową z grupami merkaptopropylowymi ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$) oddziałują związki niepolarne, natomiast z powierzchnią krzemionkową z grupami silanolowymi ($\text{Si}-\text{OH}$) – związki polarne z wyjątkiem octanu etylu i tetrahydrofuranu.

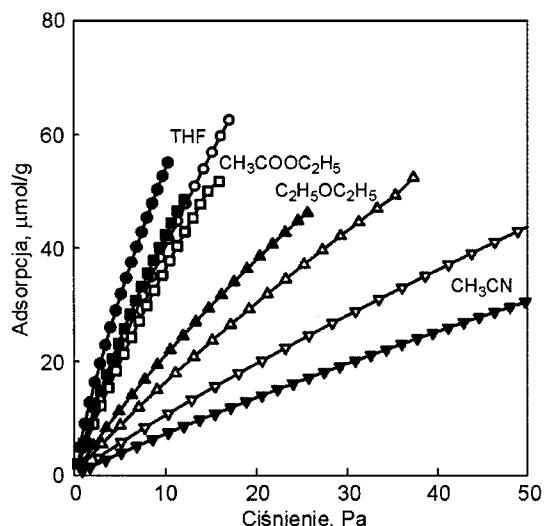
Inwersyjna chromatografia gazowa może być z powodzeniem wykorzystana do charakterystyki powierzchniowej niejednorodności najróżniejszych materiałów. Energetyczna niejednorodność powierzchni może być opisana za pomocą funkcji rozkładu energii adsorpcji lub funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego. Możliwość charakteryzowania energetycznej niejednorodności najróżniejszych powierzchni za pomocą chromatografii gazowej pojawiła się w latach 70. dwudziestego wieku. Wiele opisów prób badawczych i uzyskanych wyników znaleźć można w monografiach Jarofica i Madey [36] oraz Rudzińskiego i Everetta [37], a także w literaturze tam cytowanej. Funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego danego



Rys. 26. Doświadczalne izotermy adsorpcji w temperaturze 373 K n-pentanu, n-heksanu, n-heptanu i n-oktanu, wyznaczone metodą IGC dla MCM-41 C16 z grupami silanowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 27. Doświadczalne izotermy adsorpcji w temp. 373 K metanolu, etanolu, benzenu i cykloheksanu wyznaczone metodą IGC dla MCM-41 C16 z grupami silanowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 28. Doświadczalne izotermy adsorpcji w temp. 373 K tetrahydrofuranu, octanu etylu, eteru dietylowego i acetonitrylu wyznaczone metodą IGC dla MCM-41 C16 z grupami silanowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)

adsorbentu na określonym adsorbencie można łatwo obliczyć na podstawie izotermy adsorpcji [38]. Izotermę tę można wyznaczyć np. za pomocą IGC, co wykorzystano w niniejszej pracy. Aby uzyskać funkcję rozkładu potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ należy po pierwsze przekształcić równowagowe ciśnienie cząstkowe par adsorbentu (p) w odpowiadający temu ciśnieniu potencjał adsorpcyjny (A) zgodnie ze wzorem:

$$A = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (9)$$

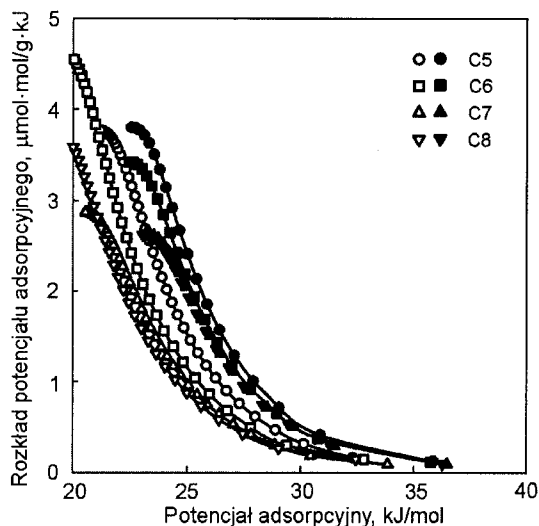
w którym p_s jest ciśnieniem pary nasyconej adsorbentu, oraz po drugie zróżniczkować ilość zaadsorbowanego adsorbentu (a) względem potencjału adsorpcyjnego (A) zgodnie z zależnością:

$$X(A) = - \frac{da}{dA} \quad (10)$$

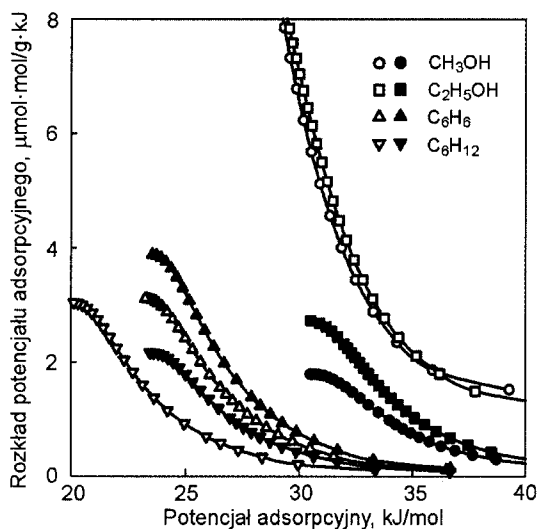
Niekiedy stosuje się również znormalizowaną zależność uzyskaną przez podzielenie potencjału adsorpcyjnego $X(A)$ przez pojemność monowarstwy.

Zaprezentowany sposób wyznaczania funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego z wykorzystaniem zależności (9) i (10) zastosowano w niniejszej pracy. Wyznaczenie pierwszej pochodnej adsorpcji po potencjale adsorpcyjnym zrealizowano metodą numeryczną za pomocą własnego programu komputerowego. Wyniki obliczeń w postaci funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego badanych adsorbentów dla uporządkowanego nanoporowatego materiału krzemionkowego z grupami silanowymi MCM-41 C16 (białe symbole) oraz dla uporządkowanego materiału krzemionkowego z grupami merkaptopropylowymi MCM-41 C16-SH (czarne symbole) przedstawiono na rysunkach 29–31. Krzywe te ilustrują proces tworzenia monowarstwy przez cząsteczki poszczególnych adsorbentów na obu powierzchniach krzemionkowych. Analiza funkcji rozkładu potencjału adsorpcyjnego wskazuje, że najsilniej z powierzchnią krzemionkową zawierającą grupy silanowe oddziałują w kolejności tetrahydrofuran, eter dietylowy, octan etylu, metanol i etanol, natomiast najsłabiej acetonitryl, n-pentan, n-heksan, n-heptan, i n-oktan. Jeżeli chodzi o powierzchnię krzemionkową modyfikowaną grupami merkaptopropylowymi, to tu również obserwuje się najsilniejsze oddziaływanie z cząsteczkami tetrahydrofuranu, eteru dietylowego i acetonitrylu, a najsłabsze – z cząsteczkami węglowodorów alifatycznych.

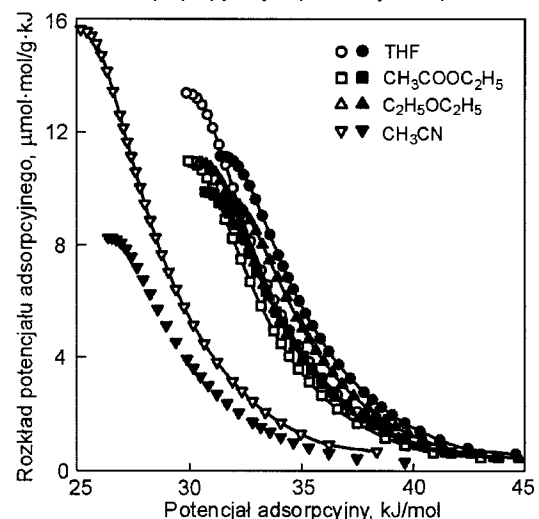
Ogólnie można stwierdzić, że im silniejsze było oddziaływanie cząsteczek danego adsorbentu z miejscami aktywnymi na powierzchni krzemionkowej, tym szybciej następowało utworzenie monowarstwy na tej powierzchni. Tak więc zarówno dla materiału krzemionkowego MCM-41 C16 (z grupami silanowymi), jak i materiału krzemionkowego MCM-41 C16-SH (z grupami merkaptopropylowymi), najszybciej monowarstwa ta została utworzona dla tetrahydrofuranu, eteru dietylowego i octanu etylu. W stosunku do cząsteczek tych adsorbentów obie powierzchnie były najbardziej niejednorodne, przy czym uzyskane wyniki wskazują na silniejsze oddziaływanie tych trzech adsorbentów z powierzchnią krzemionkową z grupami merkaptopropylowymi (MCM-41 C16-SH), niż z powierzchnią krzemionkową z grupami silanowymi (MCM-41 C16). Ogólnie rzecz biorąc, polarne i niepolarne adsorbenty – z nielicznymi wyjątkami – silniej oddziałują z powierzchnią krzemionkową z grupami merkaptopropylowymi (MCM-41 C16-SH), co jest najprawdopodobniej spowodowane po pierwsze



Rys. 29. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego n-pentanu, n-heksanu, n-heptanu i n-oktanu dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 30. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego metanolu, etanolu, benzenu i cykloheksanu dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)



Rys. 31. Funkcje rozkładu potencjału adsorpcyjnego tetrahydrofuranu, octanu etylu, eteru dietylowego i acetonitrylu dla MCM-41 C16 z grupami silanolowymi (białe symbole) i MCM-41 C16-SH z grupami merkaptopropylowymi (czarne symbole)

inną budową chemiczną grup merkaptopropylowych, w porównaniu z grupami silanolowymi, oraz po drugie tym, że proces modyfikacji powierzchni krzemionkowej materiału MCM-41 grupami merkaptopropylowymi powoduje zwiększenie liczebności tych grup, w porównaniu z niemodyfikowaną powierzchnią z grupami silanolowymi. Tak więc modyfikowany materiał MCM-41 C16-SH miał więcej grup merkaptopropylowych, niż niemodyfikowany materiał MCM-41 C16 grup silanolowych, co było wynikiem udziału substancji modyfikującej, 3-merkaptopropylotrietoksylanu, w tworzeniu struktury porowatej krzemionki, obok zasadniczego źródła krzemionki, jakim był tetraetoksylan. Więcej grup merkaptopropylowych to więcej niejednorodnych centrów adsorpcyjnych i tym silniejsze jest oddziaływanie z cząsteczkami adsorbentu. Z tej zasady wyraźnie wyłamują się cząsteczki metanolu, etanolu i acetonitrylu. Być może w wypadku tych adsorbentów oddziaływanie cząsteczek z grupami silanolowymi jest na tyle silne, że więcej cząsteczek gromadzi się wokół jednego centrum adsorpcyjnego i dlatego adsorpcja tych adsorbentów na adsorbencie niemodyfikowanym (MCM-41 C16) była większa niż na adsorbencie modyfikowanym (MCM-41 C16-SH).

Wyniki badań nanoporowatych uporządkowanych materiałów krzemionkowych uzyskane za pomocą IGC pozwalają jeszcze inaczej spojrzeć na energetyczną niejednorodność powierzchni materiałów niemodyfikowanych i modyfikowanych. W przypadku nieskończonego rozcieńczenia roztworów adsorbentów chromatografowanych na energetycznie niejednorodnych ciałach stałych, poprawiona absolutna objętość retencji (V_s) dla temperatury (T) kolumny może być wyznaczona za pomocą następującej zależności [39,40]:

$$V_s = c_{s,t} \alpha \int_{\epsilon_m}^{\infty} \exp\left(\frac{\epsilon}{RT}\right) F(\epsilon) d\epsilon \quad (11)$$

w której:

$c_{s,t}$ – maksymalne równowagowe stężenie powierzchniowe substancji rozpuszczonej, mmol/m²

α – współczynnik entropowy

$F(\epsilon)$ – znormalizowana funkcja rozkładu miejsc adsorpcyjnych o energii ϵ , kJ/mol

ϵ_m – minimum energii adsorpcji, kJ/mol

W wielu wypadkach przyjmuje się, że α nie zależy od rodzaju miejsc adsorpcyjnych i w związku z tym równanie (11) jest wykorzystywane do modelowania stężeniowej zależności absolutnej objętości retencji (V_s) od energii adsorpcji (ϵ) [36,41]. W niniejszej pracy takie podejście zostało wykorzystane do analizy temperaturowej zależności danych retencji benzenu na materiałach krzemionkowych z rodziny MCM-41 z grupami silanolowymi i merkaptopropylowymi.

Jak wykazano we wcześniejszych pracach [36,42,43], funkcja gamma rozkładu energii adsorpcji jest dobrym matematycznym przybliżeniem energetycznej niejednorodności wielu stałych adsorbentów. Kiedy $\epsilon > \epsilon_m$, rozkład ten może być zapisany w następującej postaci:

$$F(\epsilon) = \frac{\rho^\gamma}{\Gamma(\gamma)} (\epsilon - \epsilon_m)^{\gamma-1} \exp[-\rho(\epsilon - \epsilon_m)] \quad (12)$$

Parametry tego rozkładu, tj. kształt (γ) i dyspersja (ρ), są większe od zera. Kiedy $\gamma > 1$, $F(\epsilon)$ jest asymetryczną funkcją z pojedynczym pikiem rozciągniętym w kierunku dużych wartości ϵ . Jeżeli γ jest zawarte w przedziale od zera do jedności, to rozkład energii eksponencjalnie maleje.

W wyniku kombinacji równań (11) i (12), scałkowania i przekształcenia w postać logarymiczną, dla $1/RT < 1$ otrzymuje się:

$$\ln V_s = \ln(\alpha c_{s,t}) + \frac{\epsilon_m}{RT} - \gamma \ln \left(1 - \frac{1}{\rho RT} \right) \quad (13)$$

Trzeci człon prawej strony równania (13) zanika, gdy $1/(\rho RT) \approx 0$ (przy wysokich temperaturach kolumny). Wówczas otrzymuje się:

$$\ln V_s = \ln(\alpha c_{s,t}) + \frac{\epsilon_m}{RT} \quad (14)$$

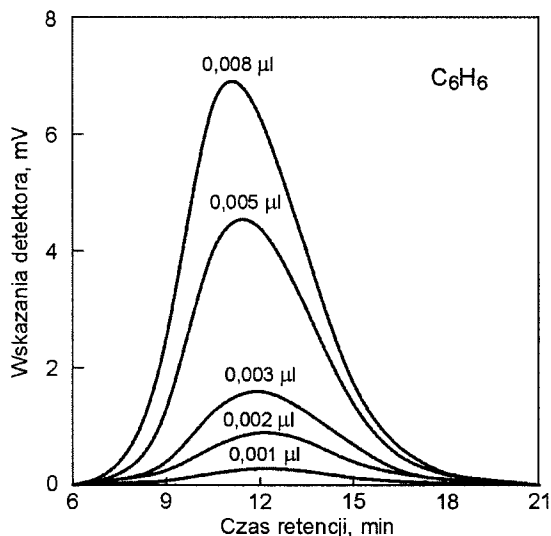
Przy niskich temperaturach trzeci człon prawej strony równania (13) może być przybliżony wyrażeniem $\gamma/(\rho RT)$ i wówczas:

$$\ln V_s = \ln(\alpha c_{s,t}) + \frac{\epsilon}{RT} \quad (15)$$

W równaniach (14) i (15) wyrażenie $\epsilon = \epsilon_m + \epsilon^*$ jest średnią wartością energii i $\epsilon^* = \gamma/\rho$ jest średnią wartością energii rozkładu gamma z $\epsilon_m = 0$.

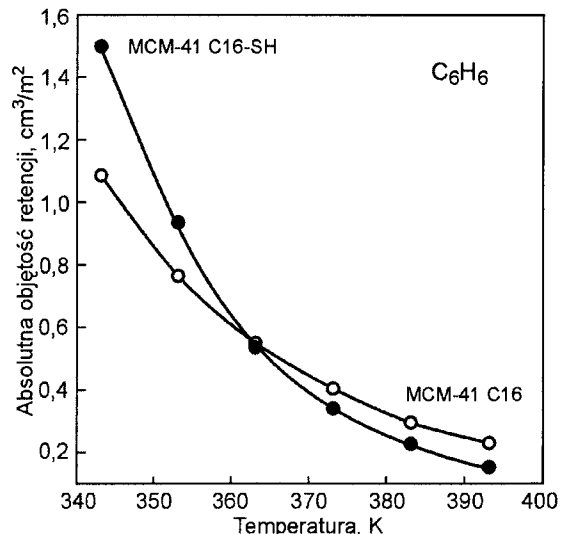
W przypadku energetycznie niejednorodnej powierzchni, część miejsc adsorpcyjnych ma minimum energii (ϵ_m), a pozostała część miejsc ma energię większą od ϵ_m . W tych miejscach różnica pomiędzy energią (ϵ_i) i minimum energii adsorpcji (ϵ_m) jest równa $\epsilon_{im} = \epsilon_i - \epsilon_m > 0$. Wartość ϵ^* jest średnią wartością ϵ_{im} dla wszystkich miejsc adsorpcyjnych. Kiedy powierzchnia jest bliska homogenicznej, ϵ_{im} i ϵ^* są bliskie zeru. Jeżeli powierzchnia jest bardzo heterogeniczna, wartości ϵ_{im} i ϵ^* są większe od zera i ich wartości dostarczają informacji o powierzchniowej heterogeniczności materiału [44].

W przypadku niemodyfikowanego materiału krzemionkowego MCM-41 C16 i modyfikowanego grupami merkaptopropylowymi materiału krzemionkowego MCM-41 C16-SH otrzymano metodą inwersyjnej chromatografii gazowej asymetryczne piki elucji benzenu, których czasy retencji zależały od ilości benzenu dawkowanego do kolumny. Na rysunku 32 przedstawiono przykładowe chromatograficzne piki elucji benzenu ze złoża modyfikowanego materiału krzemionkowego MCM-41 C16-SH w temperaturze 353 K przy różnych objętościach benzenu. Czasy retencji (t_R) obliczono na podstawie



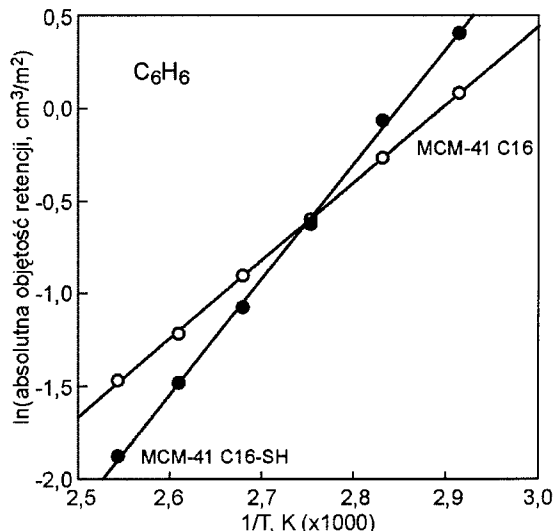
Rys. 32. Chromatograficzne piki elucji benzenu ze złoża modyfikowanego uporządkowanego nanoporowatego materiału krzemionkowego MCM-41 C16-SH w temperaturze 353 K przy różnej objętości dawkowanego benzenu

równania (4), natomiast właściwe objętości retencji (V_g) na podstawie równania (6). Absolutną objętość retencji (V_s) benzenu na badanych materiałach krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH uzyskano dzieląc właściwą objętość retencji (V_g) przez powierzchnię właściwą (S_{BET}) badanego materiału oraz przez temperaturę kolumny (T). Tak więc ostatecznym rezultatem tej części pomiarów chromatograficznych była zależność absolutnej objętości retencji benzenu od temperatury na niemodyfikowanym materiale MCM-41 C16 i modyfikowanym materiale MCM-41 C16-SH (rys. 33).



Rys. 33. Zależność absolutnej objętości retencji benzenu od temperatury dla uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH

Przebieg krzywych na rysunku 33 jest zróżnicowany, co świadczy o odmiennym oddziaływaniu cząsteczek benzenu z powierzchnią krzemionkową zawierającą tylko grupy silanolowe (MCM-41 C16) oraz powierzchnią krzemionkową zawierającą grupy merkaptopropylowe (MCM-41 C16-SH). Na rysunku 34 przedstawiono zależność logarytmu naturalnego z absolutnej objętości retencji od odwrotności temperatury kolumny chromatograficznej dla badanych materiałów krzemionkowych. Dane dla obu próbek miały przebieg liniowy, co wskazuje, że badane materiały charakteryzowały się małym stopniem energetycznej niejednorodności w stosunku do



Rys. 34. Zależność logarytmu naturalnego z absolutnej objętości retencji od odwrotności temperatury kolumny chromatograficznej dla uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH

benzenu [44]. Dominującymi siłami, które wpływały na retencję benzenu były siły oddziaływania pierścienia aromatycznego z grupami silanolowymi (dla powierzchni krzemionkowej) i merkaptopropyłowymi (dla modyfikowanej powierzchni krzemionkowej). Warto podkreślić, że w przypadku materiału MCM-41 pokrycie powierzchni oboma rodzajami grup nie było nadzwyczajnie duże. Liniowy przebieg zależności $\ln V_s = f(1/T)$ dla badanych materiałów krzemionkowych może być aproksymowany za pomocą równań (14) i (15). Równania te są obowiązujące dla powierzchni homogenicznych, dla których $\epsilon_m = \epsilon$. W tabeli 5 przedstawiono uzyskane wartości energii adsorpcji (ϵ) dla benzenu na powierzchni materiałów MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH. Wartość energii adsorpcji benzenu na adsorbencie MCM-41 C16-SH znacznie różniła się od energii adsorpcji na materiale MCM-41 C16. Wskazuje to na odmienne oddziaływanie tego adsorbentu z oboma rodzajami grup funkcyjnych na powierzchni krzemionkowej, tj. silanolowymi na adsorbencie MCM-41 C16 i merkaptopropyłowymi na adsorbencie MCM-41 C16-SH.

Tabela 4. Wartości energii adsorpcji (ϵ) benzenu na powierzchni materiałów MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH, wyznaczone metodą inwersyjnej chromatografii gazowej

Materiał	ϵ kJ/mol
MCM-41 C16	35,0
MCM-41 C16-SH	51,7

Podsumowując należy stwierdzić, że inwersyjna chromatografia gazowa, w której wykorzystuje się adsorbenty o różnej budowie cząsteczkowej, może być przydatna do badania niejednorodności powierzchniowej i strukturalnej uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych.

Pracę sfinansowano ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki, przyznanych na badania w latach 2003–2006.

LITERATURA

- U. CIESLA, F. SCHÜTH: Ordered mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, Vol. 27, pp. 131–149.
- M. KRUK, M. JARONIEC: Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.
- I. NOWAK, M. ZIÓŁEK: Mezoporowate sita molekularne – synteza, charakterystyka, właściwości fizykochemiczne i katalityczne. *Biblioteka Wiad. Chem.*, 2001, ss. 5–88.
- J. CHOMA, M. JARONIEC: Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Biblioteka Wiad. Chem.*, 2001, ss. 89–137.
- 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.
- M.M.L.R. CARROTT, A.J. ESTEVAO-CANDEIAS, P.J.M. CARROTT, K.K. UNGER: Evaluation of the stability of pure silica MCM-41 toward water vapor. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, pp. 8895–8901.
- J. FRASCH, B. LEBEAU, M. SOULARD, J. PATARIN: In situ investigation on cetyltrimethylammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials. *Langmuir*, 2000, Vol. 16, pp. 9049–9057.
- J. CHOMA, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. JARONIEC: Comparison of adsorption properties of MCM-41 materials obtained using cationic surfactants with octyl chain. *Colloids and Surfaces*, 2002, Vol. 203, pp. 97–103.
- A. DAVIDSON: Modifying the walls of mesoporous silicas prepared by supramolecular-templating. *Current Opinion in Colloid & Inter. Sci.*, 2002, Vol. 7, pp. 92–106.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KRUK: Adsorption and structural properties of small-pore mesoporous silicas synthesized using mixed short-chain surfactants as templates. *Annales UMCS*, 2005, Vol. 60, pp. 23–33.
- J.S. BECK, J.C. VARTULLI, W.J. ROTH, M.E. LEONOWICZ, C.T. KRESGE, K.D. SCHMITT, C.T.W. CHU, D.H. OLSON, E.W. SHEPPARD, S.B. MCCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SCHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
- J. CHOMA, M. JARONIEC: Adsorpcyjne właściwości mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-48 otrzymywanych w temperaturze pokojowej przy użyciu matryc alkilotrimetyloamoniowych. *Mat. „XII Forum Zeolitowego”*, Ciężń 2005, ss. 77–83.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Modyfikowane nanoporowate adsorbenty krzemionkowe: Otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Biuletyn WAT*, 2003, t. 52, nr 11, ss. 65–110.
- V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: Simultaneous modification of mesopores and extraction of template molecules from MCM-41 with trialkylchlorosilanes. *Chem. Commun.*, 1999, pp. 2373–2374.
- V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: Peculiarities of alkyl-modification of ordered mesoporous materials: a single-step treatment of uncalcined MCM-41 involving template removal and surface functionalization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, Vol. 129, pp. 265–273.
- H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA: *Active Carbon*. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1991.
- S.J. GREGG, K.S.W. SING: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London 1991.
- T. PARYJCZAK: *Gas Chromatography in Adsorption*. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1986.
- H. GRAJEK: *Badania zależności pomiędzy danymi retencji w odwróconej chromatografii gazowej i parametrami adsorpcyjnymi węgla aktywnych*. Wyd. UMCS, Lublin 2003.
- B. WUNDERLICH: *Thermal Analysis*. Academic Press, New York 1990.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Termogravimetryczne badania niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Biuletyn WAT*, 2003, t. 52, nr 10, ss. 37–51.
- J. CHOMA, M. JARONIEC: *Badania powtarzalności syntezy uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41*. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 3, ss. 3–6.
- J. CHOMA, M. JARONIEC: *Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych*. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 1, ss. 3–8.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, E. MICHALSKI: *Synteza i charakterystyka uporządkowanych mezoporowatych materiałów MCM-41 z grupami winylowymi*. *Biuletyn WAT*, 2006 (w druku).
- J. CHOMA, S. PIKUS, M. JARONIEC: Adsorption characterization of surfactant-templated ordered mesoporous silicas synthesized with and without hydrothermal treatment. *Applied Surface Sci.*, 2005, Vol. 252, pp. 562–569.

26. J. CHOMA, M. JARONIEC: Strukturalne właściwości heksagonalnie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych otrzymywanych przy użyciu kationowych surfaktantów. *Biuletyn WAT*, 2003, t. 52, nr 10, ss. 135–151.
27. J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Uporządkowane nanoporowate materiały krzemionkowe: synteza, modyfikacja i charakterystyka. *Biuletyn WAT*, 2001, t. 50, nr 10, ss. 83–183.
28. J. CHOMA, M. JARONIEC: Standardowe dane adsorpcji azotu, argonu i benzenu do charakterystyki nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 2, ss. 3–10.
29. E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA: The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
30. 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.
31. M. JARONIEC, M. KRUK, J.P. OLIVIER: Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, pp. 5410–5413.
32. J. CHOMA, M. KLOSKE, M. JARONIEC, J. KLINIK: Benzene adsorption isotherms on MCM-41 and their use for pore size analysis. *Adsorption*, 2004, Vol. 10, pp. 195–2003.
33. F. THIELMANN: Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography. *Journal Chromatography A*, 2004, Vol. 1037, pp. 115–123.
34. HyperChem Release 7 for Windows. Hypercube Inc., USA 2002.
35. H. GRAJEK, Z. WITKIEWICZ, H. JANKOWSKA: Application of Kováts retention indices for investigation of adsorption properties of activated carbons. *Journal Chromatography A*, 1997, Vol. 782, pp. 87–94.
36. M. JARONIEC, R. MADEY: *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. Elsevier, Amsterdam 1988.
37. W. RUDZIŃSKI, D.H. EVERETT: *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*. Academic Press, New York 1991.
38. M. JARONIEC, K.P. GADKAREE, J. CHOMA: Relation between adsorption potential distribution and pore volume distribution for microporous carbons. *Colloids & Surfaces*, 1996, Vol. 118, pp. 203–210.
39. Z. SUPRYNOWICZ, M. JARONIEC, J. GAWDZIK: Analytical expressions for the retention volume in gas adsorption chromatography. *Chromatographia*, 1976, Vol. 9, pp. 161–167.
40. M. JARONIEC, X. LU, R. MADEY: Application of an exponential isotherm equation for describing gas adsorption on microporous activated carbons. *Carbon*, 1989, Vol. 27, pp. 567–571.
41. M. JARONIEC, J. CHOMA: Studies of energetic heterogeneity of porous solids by using gas chromatographic data. *Proc. Fundamentals of Adsorption*, Asilomar 1995, USA, p. 21.
42. M. SMUTEK: The adsorption on a heterogeneous surface near the zero coverage. *Surface Sci.*, 1975, Vol. 52, pp. 445–454.
43. S. SIRCAR: Effect of the local isotherm on adsorbent heterogeneity. *Journal Colloid Interface Sci.*, 1984, Vol. 101, pp. 452–461.
44. M.B. MARTIN-HOPKINS, R.K. GILPIN, M. JARONIEC: Studies of the surface heterogeneity of chemically modified porous carbons by gas-solid chromatography. *Journal Chromatographic Science*, 1991, Vol. 29, pp. 147–152.

Choma, J., Grajek, H., Burakiewicz-Mortka, W., Kloske, M. Physicochemical Properties of Unmodified and Modified Nanoporous Siliceous Materials. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 2, pp. 3–22.

Abstract: It is expected that ordered siliceous materials will play a significant role in adsorption, separation and catalysis. Therefore, the study of both unmodified and modified ordered siliceous materials is carried out in many laboratories. The subject of the present paper covers the methods for the preparation of unmodified and modified nanoporous siliceous materials of MCM-41 type (by applying a rarely used hydrothermal technique) and MCM-48 type (synthesized at room temperature). The materials obtained were tested by X-ray diffraction spectroscopy (XRD), thermogravimetry (TG) and static adsorption,

using nitrogen, argon and benzene as adsorbates. Special attention was paid to dynamic testing, *viz.*, inverse gas chromatography involving n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, methanol, ethanol, benzene, cyclohexane, tetrahydrofuran, ethyl acetate, diethyl ether and acetonitrile. The synthesized materials were characterized by a well ordered mesoporous structure with a relatively high specific surface area and total micropore volume. The modification process applied accounted for a significant rise in the concentration of mercaptopropyl, aminopropyl and vinyl groups. Inverse gas chromatography was found to be a very useful method for the characterization of surface heterogeneity of ordered siliceous materials.

Keywords: Ordered siliceous materials, MCM-41, MCM-48, synthesis, modification, adsorption, physicochemical properties.