



BIULETYN WAT
VOL. LV, NR 2, 2006

Chromatograficzne badania energetycznej niejednorodności uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41

JERZY CHOMA, MIECZYSLAW JARONIEC*, HENRYK GRAJEK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej,
Instytut Chemii, 00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

*Department of Chemistry, Kent State University, Kent, OH 44242, USA

Streszczenie. Zsyntezowano uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-41 z grupami merkaptopropylowymi i bez tych grup. Strukturę porowatą tych materiałów charakteryzowano na podstawie niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu, którą wykorzystano do wyznaczenia powierzchni właściwej, objętości mezoporów i funkcji rozkładu objętości porów. Stwierdzono, że badane próbki są dobrze uporządkowanymi mezoporowatymi materiałami ze znacznym udziałem pierwotnych mezoporów. W przypadku materiału z grupami merkaptopropylowymi zaobserwowano nieco gorsze właściwości adsorpcyjne w porównaniu z materiałem nie posiadającym tych grup, natomiast posiadającym grupy silanolowe. Wynika to z obecności grup merkaptopropylowych, większych od grup silanolowych, zajmujących przestrzeń adsorpcyjną. Metodą chromatografii gazowej (z wykorzystaniem par benzenu) badano energetyczną niejednorodność wspomnianych materiałów. Stwierdzono, że wartości energii adsorpcji benzenu na tych powierzchniach znacznie się różnią. Większą wartość energii adsorpcji otrzymuje się dla benzenu na powierzchni krzemionkowej z grupami merkaptopropylowymi. Uzyskane wyniki wskazują na przydatność metody chromatograficznej do charakterystyki właściwości powierzchniowych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych.

Słowa kluczowe: materiały krzemionkowe MCM-41, właściwości strukturalne i powierzchniowe, chromatografia gazowa

Symbole UKD: 543.54

1. Wstęp

Energetyczną niejednorodność mezoporowatych adsorbentów, katalizatorów i wypełnień chromatograficznych często charakteryzuje się za pomocą funkcji

rozkładu energii adsorpcji. Funkcję tę można wyznaczać na przykład na podstawie niskociśnieniowej części równowagowej izotermy adsorpcji [1, 2]. Niezwykle przydatne w tym celu są komercyjnie dostępne aparaty adsorpcyjne, które pojawiły się na rynku naukowym w ostatniej dekadzie. Za ich pomocą można wyznaczać niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu, argonu i innych gazów, a także izotermy adsorpcji w temperaturze pokojowej par: benzenu, tetrachlorku węgla, chloroformu, alkoholi i wody. Warto w tym miejscu podkreślić, że statyczne pomiary równowagi adsorpcyjnej metodą grawimetryczną lub wolumetryczną są ciągle jeszcze trudne do wykonania, ponieważ wymagają stosunkowo skomplikowanych instrumentów [3]. W przeciwieństwie do takich pomiarów, adsorpcyjne pomiary chromatograficzne na granicy faz ciało stałe–gaz wydają się być bardzo atrakcyjne do badania powierzchniowej niejednorodności mezoporowatych ciał stałych, ponieważ dane retencji mogą być uzyskiwane dla różnych par, w różnych temperaturach i dla różnych stężeń adsorbentu [4-6].

Ukazało się dużo publikacji (patrz monografie 4-6 i literatura w nich cytowana), w których przedstawiono wykorzystanie danych chromatograficznych do wyznaczania równowagowych izoterm adsorpcji, podstawowych funkcji termodynamicznych i powierzchni właściwej różnych nieporowatych i porowatych materiałów. Ponadto nastąpił w czasie ostatniego dwudziestolecia istotny postęp w wykorzystaniu danych chromatografii gazowej do badania energetycznej niejednorodności adsorbentów, katalizatorów i wypełnień kolumn chromatograficznych [1, 2, 4-12].

Odkrycie uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych (UMMSi) [13] zapoczątkowało szybki rozwój nowoczesnej dziedziny nauki i technologii, którą dzisiaj określa się jako nanotechnologia materiałów mezoporowatych. Początkowo zidentyfikowano dwie odrębne struktury UMMSi: heksagonalną (*P6mm*) i regularną (*Ia3d*). Materiały MCM-41 są krzemionkowymi, uporządkowanymi materiałami zawierającymi heksagonalne, niepołączone ze sobą mezopory tworzące strukturę przypominającą plaster miodu. Istotną właściwością tych materiałów jest to, że w procesie syntezy istnieje możliwość precyzyjnej kontroli wymiaru, kształtu i objętości porów, która zazwyczaj sięga wartości 1,0 do 1,5 cm³/g i powierzchni właściwej, która zazwyczaj wynosi 1000-1500 m²/g. Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe z rodziny MCM-41 mają jednorodne mezopory o wymiarach od 2 nm do około 10 nm przy zastosowaniu związków powierzchniowo czynnych i od 10 do 30 nm przy zastosowaniu kopolimerów blokowych jako wzorców. Ścianki mezoporów są zbudowane z amorficznej krzemionki [14]. Dotychczas ukazało się niewiele prac dotyczących badania właściwości strukturalnych i powierzchniowych UMMSi za pomocą chromatografii gazowej. Guihen i Glennon [15] w przeglądowej pracy omówili wykorzystanie nanocząstek krzemionkowych, jako faz stacjonarnych w chromatografii gazowej (GC) i cieczowej (LC) oraz w kapilarnej elektrochromatografii (CEC). Bruzzoniti i wsp. [16]

badali właściwości retencyjne mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Autorzy przewidują znaczne zainteresowanie tymi materiałami w zastosowaniach chromatograficznych. Thielmann [17] omówił możliwości wykorzystania chromatografii gazowej z odwróconymi fazami do charakterystyki porowatych materiałów, w tym i UMMSi z rodziny MCM-41. Za pomocą chromatografii gazowej z odwróconymi fazami można wyznaczać izotermę adsorpcji, określać energię i ciepło adsorpcji, a także charakteryzować powierzchniową niejednorodność badanych materiałów.

2. Teoria

Dla nieskończonego rozcieńczonych roztworów chromatografowanych na energetycznie niejednorodnych ciałach stałych, poprawiona absolutna objętość retencji, V_s dla temperatury kolumny T może być opisana za pomocą następującej zależności [7, 8]

$$V_s = c_{s,t} \alpha \int_{\varepsilon_m}^{\infty} \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right) F(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

gdzie $c_{s,t}$ jest maksymalnym równowagowym stężeniem powierzchniowym substancji rozpuszczonej w mmol/m², $F(\varepsilon)$ jest znormalizowaną funkcją rozkładu miejsc adsorpcyjnych o energii ε , ε_m jest minimum energii adsorpcji i α jest współczynnikiem entropowym.

W wielu przypadkach przyjmuje się, że α nie zależy od rodzaju miejsc adsorpcyjnych i w związku z tym równanie (1) jest wykorzystywane do modelowania stężeniowej zależności absolutnej objętości retencji V_s od energii adsorpcji [1, 9]. W prezentowanej pracy takie podejście zostało wykorzystane do analizy temperaturowej zależności danych retencji benzenu na materiałach krzemionkowych z rodziny MCM-41 z grupami merkaptopropylowymi i silanolowymi.

Jak wykazano wcześniej, funkcja gamma rozkładu energii adsorpcji jest dobrym matematycznym przybliżeniem energetycznej niejednorodności wielu stałych adsorbentów [1, 10, 11]. Kiedy $\varepsilon > \varepsilon_m$ rozkład ten może być zapisany w następującej postaci:

$$F(\varepsilon) = \frac{\rho^\gamma}{\Gamma(\gamma)} (\varepsilon - \varepsilon_m)^{\gamma-1} \exp[-\rho(\varepsilon - \varepsilon_m)]. \quad (2)$$

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

W wyniku kombinacji równania (1) i (2), całkowania i przekształcenia w postać logarytmiczną otrzymujemy

$$\ln V_s = \ln(\alpha c_{s,t}) + \frac{\varepsilon_m}{RT} - \gamma \ln\left(1 - \frac{1}{\rho RT}\right) \quad \text{dla } \frac{1}{RT} < 1. \quad (3)$$

Trzeci człon równania (3) zanika, gdy $1/(\rho RT) \approx 0$ (dla wysokich temperatur kolumny) i wtedy otrzymuje się:

$$\ln V_s = \ln(\alpha c_{s,t}) + \frac{\varepsilon_m}{RT}. \quad (4)$$

Natomiast dla niskich temperatur, trzeci człon równania (3) może być przybliżony wyrażeniem $\gamma/(\rho RT)$ i wówczas

$$\ln V_s = \ln(\alpha c_{s,t}) + \frac{\varepsilon}{RT}. \quad (5)$$

W równaniach (4) i (5) $\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon^*$ jest średnią wartością energii i $\varepsilon^* = \gamma/\rho$ jest średnią wartością energii rozkładu gamma z $\varepsilon_m = 0$.

Dla energetycznie niejednorodnej powierzchni część miejsc adsorpcyjnych ma minimum energii ε_m , a pozostała część miejsc ma energię większą od ε_m . Dla tych miejsc różnica pomiędzy energią, ε_i , i minimum energii adsorpcji ε_m jest równa $\varepsilon_{im} = \varepsilon_i - \varepsilon_m > 0$. 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 wielkość dostarcza informacji o powierzchniowej heterogeniczności [12].

2. Część doświadczalna

Synteza materiałów

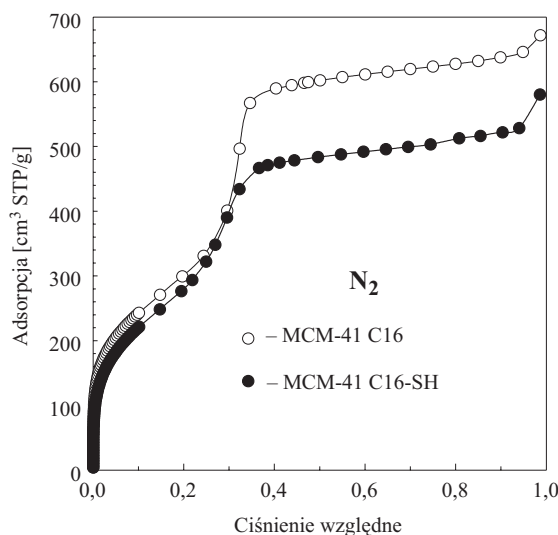
W celach poznawczych w ramach niniejszej pracy otrzymano dwa uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe z rodziny MCM-41: MCM-41 C16 z powierzchniowymi grupami silanolowymi (Si-OH) otrzymany przy użyciu wzorca o długości łańcucha węglowego C16 oraz materiał MCM-41 C16-SH, zawierający na swej powierzchni grupy merkaptopropylowe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$. MCM-41 C16 otrzymywano w następujący sposób: 7,667 g (0,021 mol) bromku cetylotrimetyloamoniowego ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$) wsypano do kolbki Erlenmayera i dodano 36,5 cm³ wody destylowanej. Następnie dodano 1,80 cm³ 5 M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 0,5 godz. Następnie dodano po kropli 6,7 cm³ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS) ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) jako źródła krzemionki i mieszanie kontynuowano przez kolejną go-

dzinę. Te etapy syntezy prowadzono w temperaturze pokojowej. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny reakcyjnej przeprowadzono w szczelnie zamkniętym metalowym pojemniku w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dni. Zsyntezowany materiał przesączono na sączku Büchnera i przeniesiono do kwarcowej łódki, którą umieszczono w piecu RT921 (firmy PIE, Warszawa), w którym materiał kalcynowano w atmosferze przepływającego azotu ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$). W procesie kalcynacji próbkę ogrzano od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z szybkością ogrzewania $1,8 \text{ K}/\text{min}$, a następnie w temperaturze 823 K przez jedną godzinę. Po ochłodzeniu, następnego dnia, kalcynację przeprowadzano w temperaturze przepływającego powietrza ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$), ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 823 K ($1,8 \text{ K}/\text{min}$), a następnie w temperaturze 823 K jeszcze przez 5 godz. Otrzymany w ten sposób materiał krzemionkowy w ilości ok. 1,5 g przechowywano w eksykatorze.

MCM-41 C16-SH otrzymywano w następujący sposób: 7,667 g (0,21 mol) bromku cetylotrimetyloamoniowego rozpuszczono w $36,5 \text{ cm}^3$ wody destylowanej. Następnie dodano $1,8 \text{ cm}^3$ 5 M roztworu wodorotlenku sodu i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po 0,5 godz. mieszania dodano po kropli $6,7 \text{ cm}^3$ (0,03 mol) tetraetoksylanu (TEOS), jako źródła krzemionki i kontynuowano mieszanie przez 0,5 godz. Następnie dodano po kropli $0,77 \text{ cm}^3$ (0,003 mol) 3-merkaptopropylotrietoksylanu ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) i dalej mieszano przez kolejne 0,5 godz. W następnym etapie mieszaninę przeniesiono do metalowego, szczelnie zamkniętego pojemnika i poddano obróbce hydrotermicznej w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 373 K w ciągu 5 dni. Zsyntezowany materiał sączono na sączku Büchnera i wielokrotnie przemywano wodą destylowaną. Substancję powierzchniowo czynną (bromek cetylotrimetyloamoniowy) usuwano z wnętrza utworzonych mezoporów, nie za pomocą kalcynacji, jak w przypadku MCM-41 C16, lecz w procesie ekstrakcji za pomocą roztworu zawierającego 15 g stężonego (36% kwasu solnego) i 450 cm^3 etanolu w temperaturze 323 K w ciągu 6 godz. Po ekstrakcji otrzymany materiał krzemionkowy sączono i suszono w temperaturze 333 K w ciągu 10 godz. W ten sposób uzyskano MCM-41 C16-SH zawierający grupy merkaptopropylowe $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$.

Pomiary adsorpcyjne

W celu charakterystyki struktury porowatej badanych UMMSi wyznaczono niskotemperaturowe (77 K) izotermy adsorpcji azotu. Pomiary adsorpcyjne realizowano za pomocą analizatora adsorpcyjnego ASAP-2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Izotermy adsorpcji azotu (rys. 1) wyznaczono w temperaturze 77 K w szerokim przedziale ciśnień względnych od ok. 10^{-6} do ok. 0,99, wykorzystując azot o czystości 99,998%. Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH odgazowano odpowiednio w temperaturach 473 K i 423 K w ciągu 2 godzin w części aparatu służącej do odgazowania próbek.



Rys. 1. Doświadczalne, niskotemperaturowe (77 K) izotermy adsorpcji azotu na uporządkowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH

Pomiary chromatograficzne

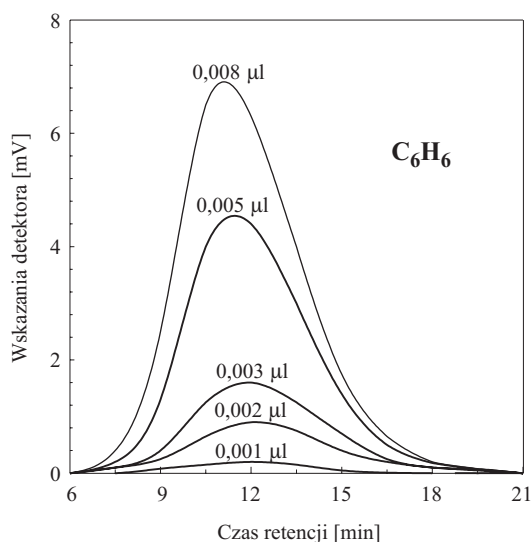
Pomiary chromatograficzne benzenu na obu materiałach krzemionkowych wykonywano za pomocą chromatografu gazowego Unicam, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), wyposażonego w przetwornik analogowo-cyfrowy i system rejestracji danych — Unicam 4880 Chromatography Data Handling System, który był uruchamiany w chwili zadozowania próbki adsorbentu. Piki elucyjne benzenu o mało zniekształconej części dyfuzyjnej były rejestrowane w ciągu około 200 min, przy częstotliwości zapisu danych 10 Hz. W czasie zapisu linie schodzenia pików osiągały linię bazową. Adsorbent umieszczano w kolumnach szklanych o wymiarach 65 cm × 0,4 cm. Długość złoża adsorbentu wynosiła ok. 8 cm. Część kolumny nie wypełnioną przez adsorbent wypełniano kulkami szklanymi 80 mesh. Pomiary wykonywano przy objętościowym przepływie helu, jako gazu nośnego, wynoszącym $20 \pm 0,1$ cm³/min.

Dla badanych układów adsorpcyjnych otrzymano asymetryczne piki elucji benzenu, których czasy retencji zależały od ich ilości dozowanego do kolumny benzenu. Na rys. 2 przedstawiono przykładowe chromatograficzne piki elucji benzenu ze złoża modyfikowanego UMMSi MCM-41 C16-SH w temperaturze 353 K dla różnych objętości dozowanego benzenu. Czasy retencji t_R określano na podstawie pierwszego momentu statystycznego (środków ciężkości pików) m_1 :

$$t_R = m_1 = \frac{\int_0^{\infty} tc(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt}, \quad (6)$$

a następnie obliczano czas retencji benzenu, odpowiadający nieskończenie małemu (zerowemu) pokryciu powierzchni MCM-41 adsorbentem [18]:

$$t_R^o = \lim_{v \rightarrow 0} t_R. \quad (7)$$



Rys. 2. Chromatograficzne piki elucji benzenu ze złoża UMMSi MCM-41 C16-SH w temp. 353 K dla różnych objętości dozowanego benzenu

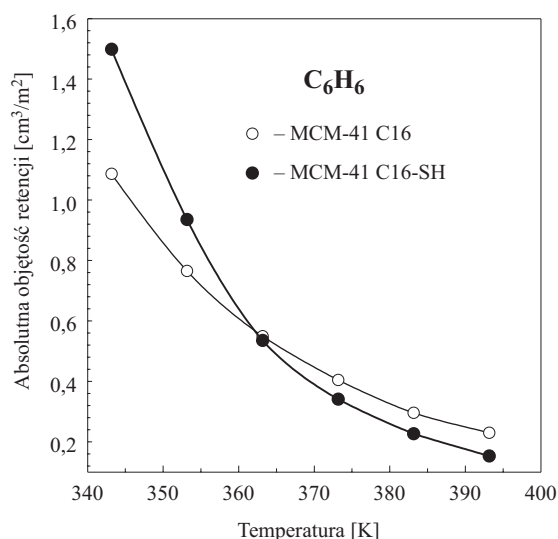
Korzystając z tych czasów retencji obliczono właściwe objętości retencji V_g według następującej zależności:

$$V_g = (t_R - t_M) \frac{3}{2} \frac{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^2 - 1}{\left(\frac{p_i}{p_o}\right)^3 - 1} \frac{p_o - p_w}{p_o} \frac{273,15 F_C}{m}. \quad (8)$$

W równaniach (6)-(8) $c(t)$ jest zależnością stężenia od czasu, p_o — ciśnieniem otoczenia, p_w — ciśnieniem pary wodnej, p_i — ciśnieniem wejściowym do ko-

lumny chromatograficznej, F_C — objętościową prędkością przepływu gazu nośnego w kolumnie chromatograficznej, m — masą adsorbentu w kolumnie chromatograficznej, v — objętością zadozowanego adsorbentu, t_M — czasem retencji gazu nieadsorbującego się.

Absolutną objętość retencji (V_s) benzenu na badanych materiałach MCM-41 uzyskano dzieląc właściwą objętość retencji (V_g) przez powierzchnię S_{BET} badanego materiału oraz przez temperaturę kolumny. Tak więc ostatecznym rezultatem pomiarów chromatograficznych jest zależność absolutnej objętości retencji benzenu od temperatury na niemodyfikowanym materiale MCM-41 C16 i modyfikowanym materiale MCM-41 C16-SH przedstawiona na rys. 3.



Rys. 3. Zależność absolutnej objętości retencji benzenu od temperatury na uporządkowanych mezoporowatych materiałach krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH

3. Omówienie wyników i wnioski

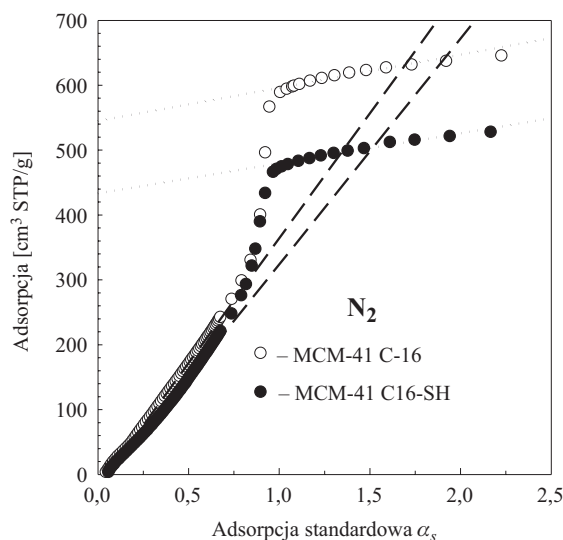
Materiał MCM-41 C16 i materiał MCM-41 C16-SH są typowymi przedstawicielami mezoporowatych sit krzemionkowych. Izotermy adsorpcji dla tych materiałów wykazują ostry stopień (skok) odzwierciedlający kondensację kapilarną ciekłego azotu w jednorodnych mezoporach. Ponieważ do syntezy obu materiałów MCM-41 zastosowano ten sam środek powierzchniowo czynny (bromek cetylotrimetyloamoniowy), to położenie kondensacyjnego skoku na izotermy adsorpcji jest w przybliżeniu takie samo, tzn. skok ten występuje przy ciśnieniach względnych bliskich 0,3. Pewna niewielka różnica może wynikać z faktu, że materiał MCM-41 C16 otrzymywano na drodze kalcynacji w temperaturze

823 K, a materiał z grupami $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ na drodze ekstrakcji w temperaturze 323 K. Izoterma adsorpcji azotu na materiale MCM-41 C16 jest położona wyżej niż izoterma adsorpcji azotu na materiale z grupami $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$. Świadczy to o tym, że wprowadzenie grup merkaptopropylowych miało pewien wpływ na tworzącą się strukturę porowatą — powodowało nieznaczne pogorszenie właściwości adsorpcyjnych względem azotu dla tego materiału. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) badanych materiałów wyznaczono standardową metodą Brunauera, Emmetta i Tellera (BET) [19] w przedziale ciśnień względnych od 0,02 do 0,2. Wartości tej powierzchni przedstawiono w tabeli 1. Całkowitą powierzchnię właściwą (S_c), powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) i objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) wyznaczono za pomocą metody α_s Gregga i Singa [19] (rys. 4). Całkowitą powierzchnię właściwą (S_c) obliczono na podstawie współczynnika kierunkowego prostej w początkowej części wykresu α_s od 0,1 do 0,6. Objętość pier-

TABELA 1

Parametry struktury porowatej materiałów MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH wyznaczone na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu

Materiał	S_{BET} [m ² /g]	S_c [m ² /g]	V_{me} [cm ³ /g]	S_{zew} [m ² /g]	V_c [cm ³ /g]	w_{KJS} [nm]
MCM-41 C16	1080	1110	0,84	148	1,04	3,56
MCM-41 C16-SH	1010	1000	0,67	133	0,90	3,47

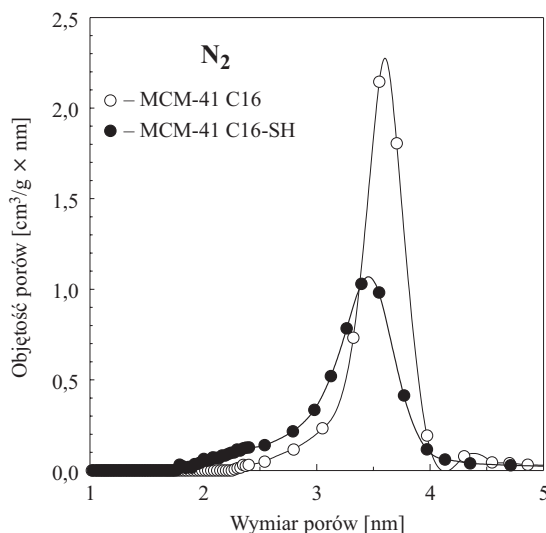


Rys. 4. Wykresy α_s dla badanych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH

wotnych mezoporów (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) obliczono na podstawie współczynnika kierunkowego liniowej części wykresu α_s dla ciśnień względnych, wyższych od ciśnienia kapilarnej kondensacji azotu w pierwotnych mezoporach, czyli dla ciśnienia kapilarnej kondensacji w mezoporach wtórnych, tj. dla standardowej zredukowanej adsorpcji α_s zmieniającej się w przedziale od 1,0 do 2,5. Wartości parametrów strukturalnych dla badanych materiałów wyznaczonych metodą α_s przedstawiono w tabeli 1. Analiza przytoczonych wartości wskazuje, że oba materiały zawierają w swojej strukturze w zdecydowanej większości pierwotne (uporządkowane) mezopory, bez istotnego udziału mezoporów wtórnych (nieuporządkowanych). Świadczą o tym duże wartości objętości pierwotnych mezoporów (V_{me}) i małe wartości powierzchni zewnętrznej (S_{zew}). Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) materiału MCM-41 C16 jest o 0,17 cm³ większa od objętości pierwotnych mezoporów materiału MCM-41 C16-SH. Jak się wydaje, jest to spowodowane zajęciem części objętości cylindrycznych mezoporów przez grupy merkaptopropylowe ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$) przyłączone do powierzchni krzemionkowej w miejsce grup silanolowych ($-\text{Si}-\text{OH}$), obecnych na powierzchni materiału MCM-41 C16. Parametrami charakteryzującymi strukturę porowatą materiałów są również powierzchnia właściwa S_{BET} wyznaczona za pomocą metody BET oraz całkowita powierzchnia właściwa S_c wyznaczona za pomocą metody α_s . Powierzchnie S_{BET} i S_c (patrz tabela 1) odpowiednio materiału MCM-41 C16 oraz materiału MCM-41 C16-SH są sobie bliskie, przy czym — co wydaje się logiczne — powierzchnia materiału MCM-41 C16 jest większa od powierzchni analogicznego materiału z grupami $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$.

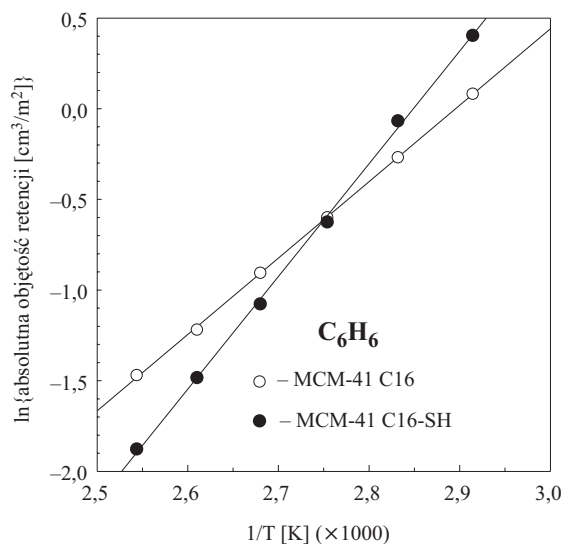
Funkcje rozkładu objętości mezoporów, wyznaczone z gałęzi adsorpcyjnych doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu (w temperaturze 77 K) z wykorzystaniem metody Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [20] z równaniem Kelvina poprawionym przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [21], porównano na rys. 5. Porównanie to pozwala stwierdzić, że badane materiały charakteryzują się wąskimi rozkładami mezoporów ze zbliżonym wymiarem porów w_{KJS} , dla którego występuje maksimum funkcji rozkładu. Przy czym, jak się wydaje, dyspersja rozkładu objętości porów materiału MCM-41 C16-SH jest nieco większa od dyspersji rozkładu dla materiału MCM-41 C16. Całkowita objętość porów (V_c) otrzymana na podstawie wartości adsorpcji dla ciśnienia względnego $p/p_o = 0,99$ dla próbki MCM-41 C16 jest większa od całkowitej objętości porów dla próbki MCM-41 C16-SH (tabela 1), czego się można było spodziewać w związku z obecnością grup merkaptopropylowych, związanych z powierzchnią krzemionkową. Zbliżone rezultaty otrzymano dla wymiarów porów, w_{KJS} , odpowiadających maksimum funkcji rozkładu objętości porów, co jest związane z zastosowaniem tego samego wzorca — surfaktantu — bromku cetylotrimetyloamoniowego w obu syntezach.

Na rys. 3 przedstawiono zależność absolutnej objętości retencji (V_s) par benzenu dla materiałów MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH w funkcji temperatury.



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów badanych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH wyznaczone metodą KJS

Przebieg tych krzywych 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 rys. 6 przedstawiono zależność logarytmu naturalnego z absolutnej objętości retencji od odwrotności temperatury kolumny chromatograficznej dla materiałów MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH. Dane dla obu próbek mają przebieg liniowy, co wskazuje, że badane materiały charakteryzują się w stosunku do benzenu małym stopniem energetycznej niejednorodności [12]. Dominującymi siłami, które wpływają na retencję benzenu są siły oddziaływania pierścienia aromatycznego z grupami silanolowymi (dla powierzchni krzemionkowej) i merkaptopropylowymi (dla modyfikowanej powierzchni krzemionkowej). Warto podkreślić, że w przypadku MCM-41 pokrycie powierzchni oboma rodzajami grup nie jest zbyt duże. Liniowy przebieg zależności $\ln V_s = f(1/T)$ dla badanych materiałów krzemionkowych może być aproksymowany za pomocą równania (4) lub (5). Równania te są obowiązujące dla powierzchni homogenicznych, dla których $\varepsilon_m = \varepsilon$. W tabeli 2 przedstawiono uzyskane wartości energii adsorpcji (ε) dla benzenu na powierzchni MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH. Wartość energii adsorpcji benzenu (tabela 2) na adsorbencie MCM-41 C16-SH znacznie różni się od energii adsorpcji na adsorbencie MCM-41 C16. Wskazuje to na odmienne oddziaływanie tego adsorbentu z oboma rodzajami grup funkcyjnych na powierzchni: silanolowymi na adsorbencie MCM-41 C16 i merkaptopropylowymi na adsorbencie MCM-41 C16-SH.



Rys. 6. 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

TABELA 2

Wartości energii adsorpcji (ϵ) benzenu na materiałach MCM-41 C16 i MCM-41 C16-SH wyznaczone metodą chromatograficzną

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

Podsumowując należy stwierdzić, że metoda chromatograficzna może być przydatna do badania chemicznego charakteru powierzchni uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41.

Pracę finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Informatyzacji (grant OT00C01824).

Artykuł wpłynął do redakcji 28.06.2005 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w lipcu 2005 r.

LITERATURA

- [1] M. JARONIEC, R. MADEY, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam 1988.
- [2] W. RUDZIŃSKI, D. H. EVERETT, *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, New York 1991.

- [3] H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, J. CHOMA, *Active Carbon*, Horwood Ltd., Chichester 1991.
- [4] J. R. CONDER, C. L. YOUNG, *Physicochemical Measurements by Gas Chromatography*, Wiley, New York 1979.
- [5] H. GRAJEK, *Badania zależności pomiędzy danymi retencji w odwróconej chromatografii gazowej i parametrami adsorpcyjnymi węgla aktywnych*, UMCS, Lublin 2003.
- [6] T. PARYJCZAK, *Chromatografia gazowa w badaniach adsorpcji i katalizy*, PWN, Warszawa 1986.
- [7] Z. SUPRYNOWICZ, M. JARONIEC, J. GAWDZIK, *Analytical expressions for the retention volume in gas adsorption chromatography*, *Chromatographia*, 9, 1976, 161.
- [8] M. JARONIEC, X. LU R. MADEY, *Application of an exponential isotherm equation for describing gas adsorption on microporous activated carbons*, *Carbon*, 27, 1989, 567.
- [9] M. JARONIEC, J. CHOMA, *Studies of energetic heterogeneity of porous solids by using gas chromatographic data*, Proc. Fundamentals of Adsorption, 13-18 May 1995, Asilomar, CA, USA, 21.
- [10] M. SMUTEK, *The adsorption on a heterogeneous surface near the zero coverage*, *Surface Sci.*, 52, 1975, 445.
- [11] S. SIRCAR, *Effect of local isotherm on adsorbent heterogeneity*, *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 1984, 452.
- [12] M. B. MARTIN-HOPKINS, R. K. GILPIN, M. JARONIEC, *Studies of the surface heterogeneity of chemically modified porous carbons by gas-solid chromatography*, *J. Chromatographic Science*, 29, 1991, 147.
- [13] J. S. BECK, J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T.-W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPPARD, S. B. McCULLEN, J. B. HIGGINS, J. L. SCHLENKER, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 10834.
- [14] J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE, *Uporządkowane nanoporowate materiały krzemionkowe: synteza, modyfikacja i charakterystyka*, *Biul. WAT*, 50, nr 10, 2001, 83.
- [15] E. GUIHEN, J. D. GLENNON, *Nanoparticles in separation science — recent developments*, *Analytical Letters*, 36, 2003, 3309.
- [16] M. C. BRUZZONITI, E. MENTASI, C. SARZANINI, B. ONIDA, B. BONELLI, E. GARRONE, *Retention properties of mesoporous silica-based materials*, *Analytica Chimica Acta*, 422, 2000, 231.
- [17] F. THIELMANN, *Introduction into the characterization of porous materials by inverse gas chromatography*, *J. Chromatography*, 1037, 2004, 115.
- [18] H. GRAJEK, Z. WITKIEWICZ, H. JANKOWSKA, *Application of Kováts retention indices for investigation of adsorption properties of activated carbons*, *J. Chromatogr. A*, 782, 1997, 87.
- [19] S. J. GREGG, K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1991.
- [20] E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, P. P. HALENDA, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, 373
- [21] M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI, *Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore size*, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1997, 583-589.

J. CHOMA, M. JARONIEC, H. GRAJEK

Chromatographic studies of energetic heterogeneity of ordered mesoporous MCM-41 siliceous materials

Abstract. Ordered mesoporous MCM-41 siliceous materials with and without mercaptopropyl groups were synthesized. The porous structure of these materials was characterized by using the low temperature (77 K) nitrogen adsorption data, which were utilized for evaluation of the specific surface area, mesopore volume and pore size distribution. It was shown that the samples studied were highly ordered mesoporous materials with a significant fraction of primary mesopores. In the case of the sample with mercaptopropyl groups a slightly worse adsorption properties were observed in comparison to the material without the aforementioned groups (silanol groups), which caused a decrease in the adsorption capacity.

Energetic heterogeneity of the materials studied was investigated by means of gas chromatography using benzene as a probe molecule. It was shown that the values of benzene adsorption energy on their surfaces differed significantly. A higher value of benzene adsorption energy has been obtained for the surface with the mercaptopropyl groups. This result indicates a great utility of gas chromatography for characterization of the surface properties of ordered mesoporous siliceous materials.

Keywords: MCM-41 siliceous materials, structural and surface properties, gas chromatography

Universal Decimal Classification: 543.54