

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec

Standardowe dane adsorpcji azotu, argonu i benzenu do charakterystyki nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych

Uporządkowane nanoporowate adsorbenty krzemionkowe, ze względu na swoje wyjątkowe właściwości [1,2], już wkrótce mogą stać się wiodącymi adsorbentami w dziedzinie oczyszczania powietrza i uzdatniania wody. Możliwość modyfikacji ich właściwości strukturalnych i powierzchniowych stwarza szansę na wykorzystanie tych adsorbentów do usuwania z wody jonów metali ciężkich, takich jak Pb^{2+} , Cu^{2+} i Hg^{2+} [3]. Ma to istotne znaczenie praktyczne, jako że metale ciężkie mają szczególnie toksyczny wpływ na ekosystem, a zwłaszcza na organizm ludzki. Woda (będąca ważnym składnikiem ekosystemu), a szczególnie jej oczyszczanie z kationów metali ciężkich za pomocą adsorpcji i wymiany jonowej z zastosowaniem nanoporowatych materiałów krzemionkowych, stanowi ważne zagadnienie badawcze. Znajomość parametrów struktury tych nanoporowatych materiałów ma podstawowe znaczenie przy ich wyborze do konkretnych zastosowań adsorpcyjnych. Dlatego badania związane z udoskonalaniem znanych metod oraz opracowywaniem nowych metod charakterystyki struktury porowatej są prowadzone z dużą intensywnością.

Adsorpcja z fazy gazowej jest bardzo ważną metodą charakterystyki porowatych ciał stałych, szczególnie przydatną do wyznaczania powierzchni właściwej, objętości porów, średniego wymiaru porów, funkcji rozkładu objętości porów, a także do badania właściwości powierzchniowych tych materiałów [4,5]. Chociaż technika adsorpcji gazów i metody standardowej analizy danych adsorpcyjnych wydają się być ustalone, to mimo wszystko badanie właściwości porowatych ciał stałych jest jeszcze ciągle trudnym zadaniem [6]. Problem wiąże się ze znaczną powierzchnią i strukturalną niejednorodnością większości materiałów porowatych. Wpływ strukturalnej i powierzchniowej niejednorodności na właściwości adsorpcyjne porowatych ciał stałych jest często trudny do separacji, a także trudny do uwzględnienia w teoretycznych modelach adsorpcji.

Ostatnie osiągnięcia w syntezie i zastosowaniu nanoporowatych materiałów, w tym w szczególności uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, stwarzają realne wyzwanie i okazję do udoskonalenia metod analizy danych adsorpcyjnych. Problem ten dzisiaj może być o wiele łatwiejszy do rozwiązania – niż w przeszłości – z uwagi na znaczny postęp w dziedzinie pomiarów adsorpcji, szczególnie w obszarze niskich ciśnień względnych, co niezwykle ułatwia

proces charakterystyki powierzchniowych i strukturalnych właściwości materiałów nanoporowatych.

Jednym z powszechnie stosowanych sposobów analizy danych adsorpcyjnych jest porównanie izoterm adsorpcji dla badanych porowatych materiałów z izotermą adsorpcji na odpowiednim nieporowatym adsorbencie odniesienia. Znanych jest kilka – zasadniczo równoważnych – sposobów porównania danych adsorpcyjnych, takich jak metoda t , α_s czy θ [7]. Metody te są przede wszystkim wykorzystywane do wyznaczania całkowitej powierzchni właściwej, zewnętrznej powierzchni właściwej, objętości mikroporów oraz objętości pierwotnych mezoporów. Czasami analiza porównawcza jest stosowana do badania właściwości powierzchniowych (stopień niejednorodności) porowatych ciał stałych [8].

Najpopularniejszą – standardową – techniką adsorpcyjną, stosowaną obecnie do badania materiałów porowatych, jest niskotemperaturowa (77 K) adsorpcja azotu. Adsorpcja innych gazów (np. argonu w temp. 77 K lub 87 K, benzenu w temp. 293 K lub 298 K, czy wody w temp. 298 K) dostarcza także wartościowych informacji dotyczących porowatej struktury tych materiałów, jak również informacji o specyficznych oddziaływaniach cząsteczek adsorbentu z powierzchnią adsorbentu. Wymienione adsorbenty są stosowane do charakterystyki mezoporowatych uporządkowanych materiałów krzemionkowych (OMM), żeli krzemionkowych, węgla aktywnych, aktywnych włókien węglowych, uporządkowanych nanoporowatych węgla, czy też zeolitów.

W porównawczych metodach adsorpcyjnych bardzo ważne znaczenie mają standardowe dane adsorpcyjne określonego adsorbentu na nieporowatym (makroporowatym) adsorbencie odniesienia, którego chemiczna budowa powierzchni winna być jak najbardziej zbliżona do powierzchni badanego adsorbentu porowatego. Jeśli warunek ten jest spełniony, wówczas analiza porównawczych wykresów oparta jest na następujących założeniach. Adsorpcja na nieporowatym standardowym adsorbencie odniesienia polega na tworzeniu wielowarstwy adsorpcyjnej, natomiast przebieg adsorpcji na porowatym ciele stałym zależy – w głównej mierze – od wymiarów porów. W związku z tym nawet klasyfikacja porów materiałów porowatych oparta jest na różnicy w mechanizmach adsorpcji przebiegającej wewnątrz porów. I tak mikropory o szerokości mniejszej od 2 nm zapełniane są objętościowo dla stosunkowo małych ciśnień względnych. W mezoporach o średnicy w przedziale od 2 nm do 50 nm początkowo zachodzi proces adsorpcji wielowarstwowej, aby w końcowym etapie nastąpił proces kondensacji kapilarnej. Moment zapełniania kondensacyjnego jest uzależniony od średnicy porów. Im mniejsza jest średnica porów, tym niższe ciśnienie względne jest

wymagane do ich zapełnienia. W makroporach o średnicach większych od 50 nm będzie tylko proces adsorpcji wielowarstwowej. Tak więc proces adsorpcyjny na danym ciele stałym może przebiegać według identycznego lub różnego mechanizmu w stosunku do nieporowatego (makroporowatego) adsorbentu odniesienia. Jest to uzależnione od obecności lub braku mikro- i mezoporów w badanym materiale porowatym. Aby określić, czy dany materiał zawiera mikro-, mezo- czy makropory, należy po prostu przygotować wykres zależności ilości adsorbentu zaadsorbowanego na badanym materiale w funkcji ilości tego adsorbentu na standardowym adsorbencie odniesienia. Ilość ta na adsorbencie odniesienia może być przedstawiona na kilka równoważnych sobie sposobów, np. w postaci statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego (t), standardowej zredukowanej adsorpcji (α_s), czy też stopnia pokrycia powierzchni (θ) [7]. W wypadku, kiedy adsorpcja na obu ciałach stałych (badanym i standardowym) przebiega według tego samego mechanizmu adsorpcji wielowarstwowej, to wykres porównawczy jest liniowy w całym zakresie ciśnień względnych, natomiast kiedy badany materiał zawiera mikropory, ich obecność jest sygnalizowana znacznym wzrostem adsorpcji dla małych ciśnień względnych. W konsekwencji początkowa część porównawczego wykresu (dla małych wartości ciśnień względnych i odpowiadających im małych wartości t , α_s czy θ , które są wzrastającymi funkcjami ciśnienia) odchyła się znacznie od linii prostej, aby następnie powrócić do przebiegu prostoliniowego, kiedy mikropory zostaną już zapełnione skondensowanym adsorbentem. Jeśli badany materiał zawiera mezopory, to proces adsorpcyjny początkowo polega na tworzeniu wielowarstw, aby następnie dla wysokich ciśnień względnych nastąpiła kondensacja kapilarna. W konsekwencji początkowa część porównawczego wykresu jest liniowa, lecz dalej w obszarze kondensacji kapilarnej pojawia się odchylenie ku górze od liniowego przebiegu tak długo, aż mezopory nie zostaną całkowicie zapełnione cieplem adsorbentem [8]. Kiedy porowate ciało stałe ma mieszaną strukturę porów, czyli zawiera mikro- i mezopory, wówczas kształt porównawczego wykresu jest bardziej skomplikowany i wykazuje odchylenia od liniowego przebiegu, zarówno w obszarze objętościowego zapełniania mikroporów, jak i w obszarze kapilarnego zapełniania mezoporów. Zatem wykresy porównawcze umożliwiają wyznaczanie parametrów struktury porowatej badanego ciała stałego, takich jak całkowita powierzchnia właściwa, objętość mikroporów, zewnętrzna powierzchnia właściwa i niekiedy również wymiar mikroporów.

Do sporządzania porównawczych wykresów niezbędne są standardowe dane adsorpcji wybranego adsorbentu na określonym adsorbencie. Niezwykle ważne jest to, aby te standardowe dane uwzględniały wpływ krzywizny powierzchni na wartość adsorpcji. Tylko nieliczne prace [9,10] zawierają takie dane dla azotu i argonu. Zostały one przygotowane na podstawie żmudnych i czasochłonnych eksperymentów dla serii bardzo dobrej jakości uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. Inną drogą wyznaczenia takich standardowych danych są obliczenia teoretyczne.

W niniejszej pracy przedstawiono standardowe dane adsorpcji azotu (w temp. 77 K), argonu (w temp. 87 K) i benzenu (w temp. 293 K) na adsorbentach krzemionkowych, otrzymane na podstawie obliczeń Broekhoffa i de Boera [11]. Zaproponowana metoda obliczeń umożliwia wyznaczenie standardowych danych dla adsorbentów, dla których brak jest odpowiednich danych doświadczalnych.

Obliczenia

Obliczenia wykonano dla adsorbentów krzemionkowych z porami cylindrycznymi o promieniu r , znajdującymi się w kontakcie z gazem o ciśnieniu względnym p/p_0 i temperaturze T . Grubość zaadsorbowanej warstwy w tych porach dla ciśnienia względnego p/p_0 oznaczono jako t_e . W efekcie wpływu krzywizny powierzchni rozdziału faz adsorbent–gaz grubość ta różni się od grubości warstwy adsorpcyjnej t , zmierzonej na płaskiej powierzchni dla tego samego adsorbentu i dla tego samego ciśnienia względnego.

Wyniki teoretycznych rozważań Broekhoffa i de Boera [12], w przypadku kapilarnej kondensacji w otwartych cylindrycznych porach, prowadzą do następującego równania:

$$RT \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) - F(t) = \frac{\gamma V_L}{r - t_e} \quad (1)$$

w którym:

R – uniwersalna stała gazowa, J/K·mol

T – temperatura bezwzględna, K

p/p_0 – ciśnienie względne, –

$F(t)$ – funkcja statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej na powierzchni płaskiej, czyli tzw. krzywa t ; postać funkcji $F(t)$ zależy od rodzaju układu adsorbent–adsorbent, –

γ – napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału faz ciekły adsorbent–para, N/cm

V_L – objętość molowa cieplego adsorbentu, cm³/mmol

t_e – statystyczna grubość warstwy adsorpcyjnej w cylindrycznym porze o promieniu r , nm

Jeśli pory są cylindryczne (o stałym promieniu) i otwarte z obu końców, to proces równowagi adsorpcyjnej jest opisany następującą zależnością:

$$\left[\frac{dF(t)}{dt} \right]_{t=t_e} = \frac{\gamma V_L}{(r - t_e)^2} \quad (2)$$

Do opisu adsorpcji wielowarstwowej azotu i argonu na nieporowatych adsorbentach krzemionkowych w obszarze ciśnień względnych większych od 0,01 najczęściej wykorzystuje się funkcję $F(t)$, wywodzącą się z równania krzywej t Harkinsa i Jury. Funkcja ta ma następującą postać:

$$F(t) = 2,3026RT \left[\frac{A}{t^2} + B \exp(Ct) \right] \quad (3)$$

Podstawiając do równań (1) i (2) zależność (3), opisującą funkcję $F(t)$, otrzymuje się następujący układ równań, który pozwala wyznaczyć promień porów (r) oraz statystyczną grubość warstwy adsorpcyjnej (t_e) w funkcji ciśnienia względnego (p/p_0):

$$\log \frac{p_0}{p} - \frac{A}{t_e^2} - B \exp(Ct_e) = \frac{\gamma V_L}{2,3026RT(r - t_e)} \quad (4)$$

$$\frac{2A}{t_e^3} - B C \exp(Ct_e) = \frac{\gamma V_L}{2,3026RT(r - t_e)^2} \quad (5)$$

W wypadku adsorpcji benzenu w temperaturze 293 K na nieporowatych adsorbentach krzemionkowych, stosuje się następującą postać funkcji $F(t)$:

$$F(t) = 2,3026RT \left(\frac{A}{t^2} + B \right) \quad (6)$$

Dla takiej postaci funkcji $F(t)$ układ równań jest następujący:

$$\log \frac{p_0}{p} - \frac{A}{t_e^2} - B = \frac{\gamma V_L}{2,3026RT(r-t_e)} \quad (7)$$

$$\frac{2A}{t_e^3} = \frac{\gamma V_L}{2,3026RT(r-t_e)^2} \quad (8)$$

Wyniki teoretycznych rozważań Broekhoffa i de Boera [13] dla przypadku opróżniania cylindrycznych porów z adsorbentu prowadzą z kolei do następującego równania:

$$r - t_e = \frac{2\gamma V_L}{RT \ln \frac{p_0}{p}} + \frac{\int_{t_e}^r 2F(t)(r-t)dt}{(r-t_e)RT \ln \frac{p_0}{p}} \quad (9)$$

Dla azotu i argonu funkcja statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej $F(t)$ jest taka sama, jak w wypadku wypełniania porów materiału i wyraża się równaniem (3). Uwzględniając to równanie, otrzymuje się następującą zależność wiążącą wielkości r , t_e i p/p_0 :

$$r - t_e = \frac{2\gamma V_L}{2,3026RT \log \frac{p_0}{p}} + \frac{2A \left(\frac{r}{t_e} - 1 - \ln \frac{r}{t_e} \right)}{(r-t_e) \log \frac{p_0}{p}} - \frac{\frac{2B \exp(Ct_e)}{C} \left(r - t_e + \frac{1}{C} \right) + \frac{2B}{C^2} \exp(Cr)}{(r-t_e) \log \frac{p_0}{p}} \quad (10)$$

Dla benzenu, dla którego funkcja $F(t)$ jest opisana równaniem (6), zależność ta jest następująca:

$$r - t_e = \frac{2\gamma V_L}{2,3026RT \log \frac{p_0}{p}} + \frac{2A \left(\frac{r}{t_e} - 1 - \ln \frac{r}{t_e} \right) + B(r-t_e)^2}{(r-t_e) \log \frac{p_0}{p}} \quad (11)$$

Równania (10) i (11) mogą być rozwiązane w celu wyznaczenia r i t_e w funkcji p/p_0 jedynie wówczas, kiedy połączy się je z równaniem (1), w którym uwzględni się funkcję $F(t)$ opisaną równaniem (3) bądź (6).

Dla azotu i argonu otrzymuje się następujący układ równań:

$$\log \frac{p_0}{p} - \frac{A}{t_e^2} - B \exp(Ct_e) = \frac{\gamma V_L}{2,3026RT(r-t)} \quad (12)$$

$$r - t_e = \frac{2\gamma V_L}{2,3026RT \log \frac{p_0}{p}} + \frac{2A \left(\frac{r}{t_e} - 1 - \ln \frac{r}{t_e} \right)}{(r-t_e) \log \frac{p_0}{p}} - \frac{\frac{2B \exp(Ct_e)}{C} \left(r - t_e + \frac{1}{C} \right) + \frac{2B}{C^2} \exp(Cr)}{(r-t_e) \log \frac{p_0}{p}} \quad (13)$$

natomiast dla benzenu układ równań przyjmuje następującą postać:

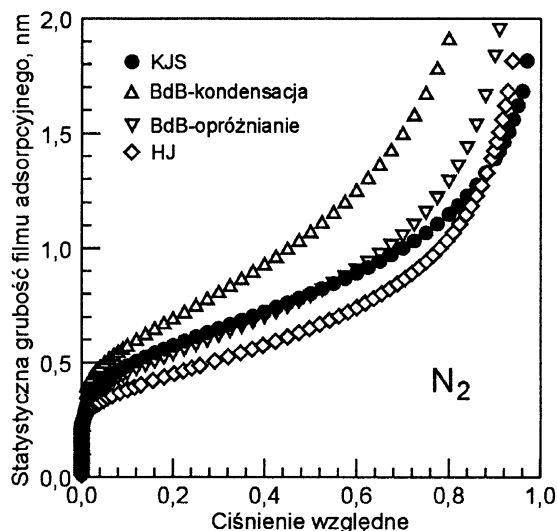
$$\log \frac{p_0}{p} - \frac{A}{t_e^2} - B = \frac{\gamma V_L}{2,3026RT(r-t_e)} \quad (14)$$

$$r - t_e = \frac{2\gamma V_L}{2,3026RT \log \frac{p_0}{p}} + \frac{2A \left(\frac{r}{t_e} - 1 - \ln \frac{r}{t_e} \right) + B(r-t_e)^2}{(r-t_e) \log \frac{p_0}{p}} \quad (15)$$

Wyniki i dyskusja

Układy równań (4-5), (7-8), (12-13) i (14-15), zawierające trzy zmienne p/p_0 , r oraz t_e , rozwiązywano metodą numeryczną zakładając określoną wartość ciśnienia względnego. Do rozwiązania danego układu równań nieliniowych zastosowano metodę Newtona [14]. Współczynniki A , B i C dla funkcji $F(t)$ przedstawiono w tabeli 1. Współczynniki te poddawano do równań (4-5), (7-8), (12-13) i (14-15), uzyskując układy równań dla poszczególnych adsorbatów. W ostatniej kolumnie tej tabeli wymieniono prace, z których zaczerpnięto dane doświadczalne dla krzywych t Harkinsa i Jury. W tabeli tej przedstawiono również wartości napięcia powierzchniowego i objętości molowej ciekłego adsorbentu w danej temperaturze, niezbędne do wykonania obliczeń.

Na rysunkach 1-3 porównano zależność statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej, jaka tworzy się w cylindrycznych porach uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych, w funkcji ciśnienia względnego odpowiednio dla azotu, argonu i benzenu.



Rys. 1. Porównanie statystycznych grubości warstwy adsorpcyjnych uzyskanych na podstawie doświadczalnych danych (KJS) oraz obliczonych metodą Broekhoffa i de Boera (BdB-kondensacja i BdB-oprózniczenie), a także obliczonych metodą Harkinsa i Jury (HJ) dla azotu w temperaturze 77 K na adsorbentach krzemionkowych

Punkty oznaczone jako KJS dla azotu są danymi doświadczalnymi otrzymanymi dla serii uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych z rodziny MCM-41. Zostały one zaczerpnięte z pracy Jarońca i współpracowników [9]. Dla argonu punkty oznaczone jako KJS zostały zaczerpnięte z pracy Kruka i Jarońca [10], natomiast punkty

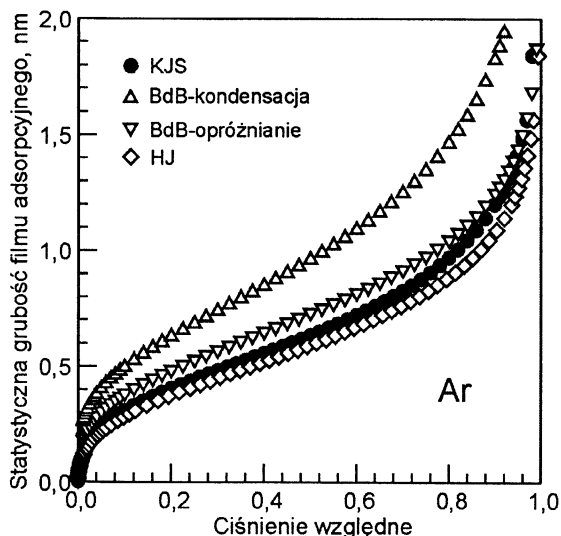
Tabela 1. Wartości współczynników i parametrów stosowanych do rozwiązania równań (4–5), (7–8), (12–13) i (14–15) dla poszczególnych adsorbatów

Adsorbat	Współczynnik			Parametr		Literatura
	A	B	C	$\gamma \cdot 10^5$ N/cm	V_L cm ³ /mmol	
Azot (77 K)	0,1611	-0,1682	-1,1370	8,88	34,68	Broekhoff i de Boer [13]
Argon (87 K)	$4,070 \cdot 10^{-4}$	2,9725	-3,8768	11,0	28,53	Kruk i Jaroniec [10]
Benzen (293 K)	0,05924	-0,0156	-	28,88	88,86	Dubinín [17]

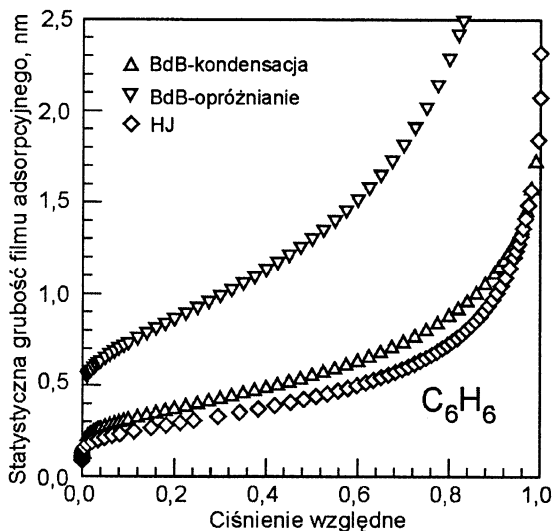
oznaczone jako BdB-kondensacja i BdB-oprózniczenie przedstawiają wyniki obliczeń na podstawie zaprezentowanych w niniejszej pracy rozważań teoretycznych dla metody Broekhoffa i de Boera. Punkty te uzyskano rozwiązując numerycznie układ równań (4–5) – dla azotu i argonu (kondensacja), (7–8) – dla benzenu (kondensacja), (12–13) – dla azotu i argonu (oprózniczenie) oraz (14–15) – dla benzenu (oprózniczenie). Układy równań rozwiązano z odpowiednimi współczynnikami A, B i C przedstawionymi w tabeli 1. Punkty oznaczone jako HJ są statystyczną grubością warstwy adsorpcyjnej odpowiednio

azotu, argonu i benzenu na płaskiej powierzchni krzemionkowej. Punkty te zostały wyznaczone na podstawie równania krzywej t Harkinsa i Jury związanego z funkcją $F(t)$ (3) dla azotu i argonu oraz krzywej t Harkinsa i Jury związanej z funkcją $F(t)$ (6) dla benzenu. Krzywe t HJ uzyskiwano dla współczynników A, B i C przedstawionych w tabeli 1. Na podstawie rysunku 1 można stwierdzić, że istnieje daleko posunięta zgodność danych doświadczalnych statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego (KJS) od ciśnienia względnego z danymi teoretycznymi uzyskanymi dla przypadku opróznienia porów ze skondensowanego adsorbentu (BdB-oprózniczenie) w przedziale ciśnień względnych od około 0,01 do 0,8. Z rysunku 2 wynika, że doświadczalne dane statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej (KJS) dla argonu są zbyt bliskie danym HJ. Wydaje się, że grubość warstwy adsorpcyjnej KJS powinna być nieco większa dla danego ciśnienia względnego i wówczas stosowna krzywa t powinna przebiegać bliżej teoretycznych danych (BdB-oprózniczenie). Dla benzenu niestety nie posiadano doświadczalnych danych, w których uwzględniono by wpływ krzywizny powierzchni na statystyczną grubość tworzącej się warstwy adsorpcyjnej. Brak więc porównania wyników doświadczalnych z teoretycznymi.

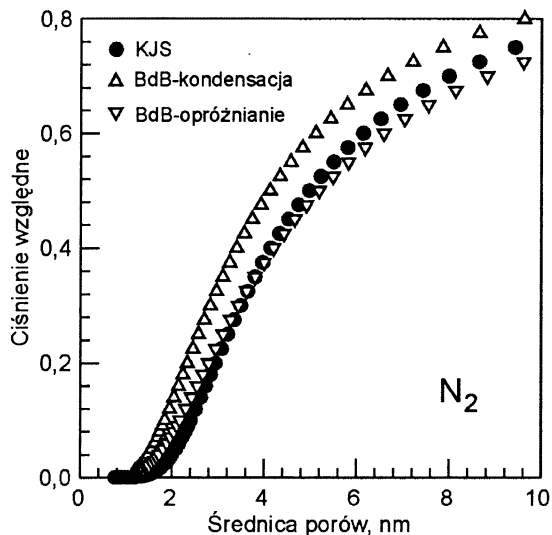
Na rysunkach 4–6 porównano zależność średnicy cylindrycznych porów ($w_d=2r$) od ciśnienia względnego p/p_0 , dla którego te pory zapełniają się skondensowanym adsorbentem odpowiednio dla azotu, argonu i benzenu. Punkty oznaczone jako BdB-kondensacja i BdB-oprózniczenie przedstawiają wyniki obliczeń na podstawie prezentowanych wcześniej rozważań teoretycznych dla metody Broekhoffa i de Boera, natomiast punkty oznaczone jako KJS dla azotu zostały wyznaczone na podstawie empirycznej zależności (11) zaczerpniętej z pracy [15]. Są to więc dane doświadczalne uzyskane dla serii dobrze



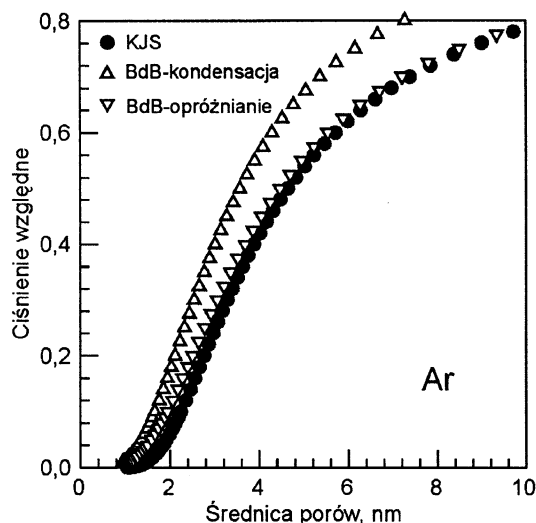
Rys. 2. Porównanie statystycznych grubości warstw adsorpcyjnych uzyskanych na podstawie doświadczalnych danych (KJS) oraz obliczonych metodą Broekhoffa i de Boera (BdB-kondensacja, BdB-oprózniczenie), a także obliczonych metodą Harkinsa i Jury (HJ) dla argonu w temperaturze 87 K na adsorbentach krzemionkowych



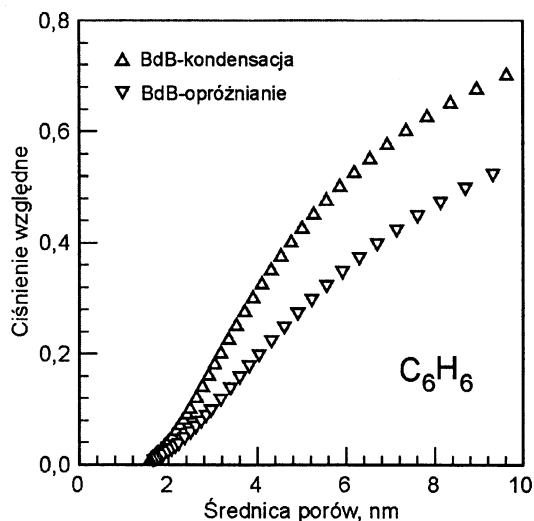
Rys. 3. Porównanie statystycznych grubości warstw adsorpcyjnych obliczonych metodą Broekhoffa i de Boera (BdB-kondensacja, BdB-oprózniczenie) oraz metodą Harkinsa i Jury (HJ) dla benzenu w temperaturze 293 K na adsorbentach krzemionkowych



Rys. 4. Porównanie zależności średnicy cylindrycznych porów adsorbentów krzemionkowych od ciśnienia względnego azotu, dla którego pory zapełniają się (lub opróżniają), uzyskanych na podstawie metod KJS, BdB-kondensacja i BdB-oprózniczenie



Rys. 5. Porównanie zależności średnicy cylindrycznych porów adsorbentów krzemionkowych od ciśnienia względnego argonu, dla którego pory zapełniają się (lub opróżniają), uzyskanych na podstawie metod KJS, BdB-kondensacja i BdB-oprózniczenie



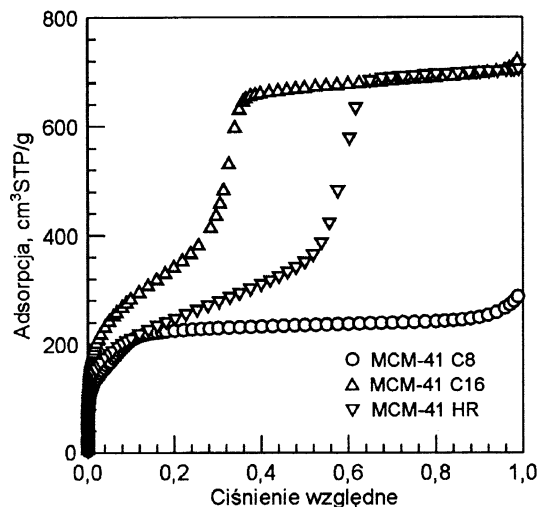
Rys. 6. Porównanie zależności średnicy cylindrycznych porów adsorbentów krzemionkowych od ciśnienia względnego benzenu, dla którego pory zapełniają się (lub opróżniają), uzyskanych na podstawie metod BdB-kondensacja i BdB-oprózniczenie

uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych z rodziny MCM-41. Podobnie dla argonu punkty oznaczone jako KJS zostały wyznaczone na podstawie empirycznej zależności (7–8) zaczerpniętej z pracy Kruka i Jarońca [10]. Te dane są również danymi uzyskanymi doświadczalnie. Dla benzenu niestety brak jest danych doświadczalnych, w których uwzględniono by wpływ krzywizny powierzchni na grubość tworzącej się warstwy adsorpcyjnej (t_e). Brak więc porównania wyników doświadczalnych z obliczonymi. Na podstawie rysunków 4 i 5 można stwierdzić, że istnieje daleko posunięta zgodność danych doświadczalnych średnicy zapełnianych porów z danymi teoretycznymi uzyskanymi dla przypadku opróżniania porów ze skondensowanego w nich adsorbentu (BdB-oprózniczenie).

Wyniki przedstawione na rysunkach 1–6 wskazują, że najbliższe danym doświadczalnym (KJS) są wyniki obliczeń teoretycznych związanych z opróżnianiem porów (BdB-oprózniczenie) ze skondensowanego adsorbentu, natomiast rezultaty obliczeń odpowiadające kondensacji adsorbentu w cylindrycznych porach (BdB-kondensacja) wydają się być zbyt odbiegające

od danych doświadczalnych i dlatego nie mogą być polecane jako dane standardowe.

Aby ocenić przydatność doświadczalnych i obliczonych standardowych danych zastosowano dane adsorpcji azotu do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych z rodziny MCM-41. Na rysunku 7 przedstawiono doświadczalne izotermi adsorpcji azotu w temperaturze 77 K dla mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych MCM-41 C8, MCM-41 C16 i MCM-41 HR.



Rys. 7. Doświadczalne izotermi adsorpcji azotu w temperaturze 77 K na uporządkowanych mezoporowatych adsorbentach krzemionkowych

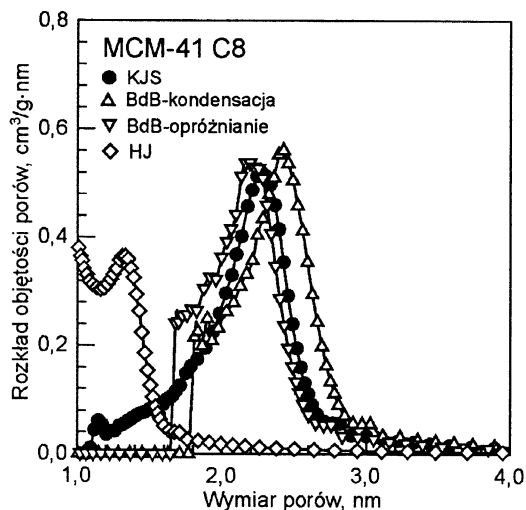
Szczegółowy sposób otrzymywania tych krzemionkowych adsorbentów, a także sposób wyznaczania doświadczalnych izotermi adsorpcji azotu został przedstawiony w pracy [5]. Adsorbenty te wytypowano dlatego, że znacznie różnią się właściwościami adsorpcyjnymi, a także różnią się średnim wymiarem porów. Do wyznaczania funkcji rozkładu objętości mezoporów badanych adsorbentów krzemionkowych zastosowano metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [16], zmodyfikowaną przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [15]. Modyfikacja tej metody polegała na tym, że w miejsce klasycznego równania Kelvina, wiążącego wymiar porów zapełnianych w procesie kapilarnej kondensacji z ciśnieniem względnym, zastosowano nowe eksperymentalne równanie o następującej postaci:

$$w_d = \frac{4\gamma V_L}{RT \ln \frac{P_0}{P}} + 2t_e + 0,6 \quad (16)$$

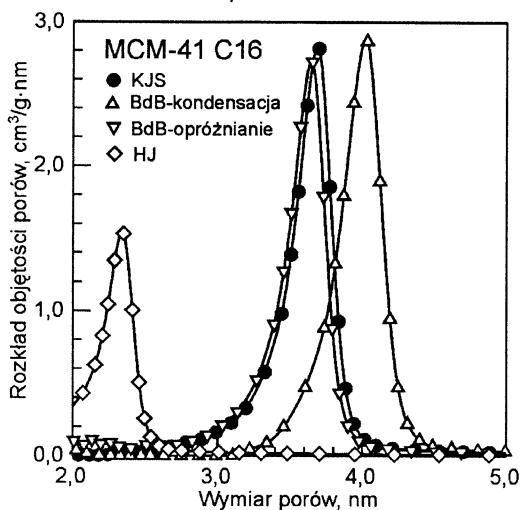
Na rysunkach 8–10 przedstawiono wyniki obliczeń funkcji rozkładu objętości porów dla badanych adsorbentów krzemionkowych. Dla każdego adsorbentu realizowano obliczenia z wykorzystaniem doświadczalnych danych statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej azotu (t_e) na adsorbencie krzemionkowym (KJS), teoretycznych danych statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej azotu (t_i) dla procesu kondensacji (BdB-kondensacja) i dla procesu opróżniania (BdB-oprózniczenie), a także z wykorzystaniem statystycznej grubości warstwy azotu (t) na płaskiej powierzchni krzemionkowej (HJ). Wartości wymiarów porów odpowiadające maksimum funkcji rozkładu przedstawiono w tabeli 2. Otrzymane wyniki wskazują, że najbardziej zgodne rezultaty wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów uzyskuje się wykorzystując standardowe dane KJS i BdB-oprózniczenie. Dla tych danych

Tabela 2. Wymiary porów (nm) odpowiadające maksimum funkcji rozkładu objętości porów obliczonych metodą BJH dla badanych adsorbentów

Adsorbent	Standardowe dane wykorzystywane do obliczeń			
	KJS	BdB-kondensacja	BdB-oprózniczenie	HJ
MCM-41 C8	2,27	2,42	2,19	1,33
MCM-41 C16	3,70	4,03	3,65	2,35
MCM-41 HR	6,01	7,04	6,05	4,25

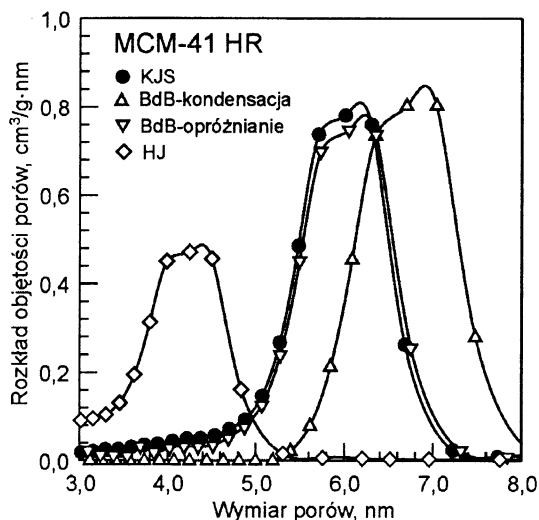


Rys. 8. Funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanego adsorbentu krzemionkowego MCM-41 C8, uzyskane metodą BJH na podstawie standardowych danych KJS, BdB-kondensacja, BdB-oprózniczenie i HJ



Rys. 9. Funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanego adsorbentu krzemionkowego MCM-41 C16, uzyskane metodą BJH na podstawie standardowych danych KJS, BdB-kondensacja, BdB-oprózniczenie i HJ

krzywe funkcji rozkładu objętości porów mają bardzo zbliżony kształt, jak również i położenie na osi wymiarów porów. Także wartości średnic cylindrycznych porów, dla których występuje maksimum rozkładu są niemal identyczne. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki badań można zarekomendować stosowanie standardowych danych adsorpcyjnych, otrzymanych na podstawie obliczeń dla azotu, argonu i benzenu metodą BdB (dla przypadku opróżniania porów), do charakterystyki uporządkowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych na podstawie adsorpcyjnej gałęzi izotermy. Dane te



Rys. 10. Funkcje rozkładu objętości porów uporządkowanego adsorbentu krzemionkowego MCM-41 HR, uzyskane metodą BJH na podstawie standardowych danych KJS, BdB-kondensacja, BdB-oprózniczenie i HJ

w postaci wartości ciśnienia względnego i odpowiadających tym ciśnieniom wartościom statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego (t_e) dla azotu, argonu i benzenu, przedstawione są w tabeli 3. Na podstawie tych danych można wyznaczyć zredukowane standardowe dane adsorpcyjne (α_s), niezbędne do wykorzystania w metodzie porównawczej, gdyż:

$$\alpha_s = \frac{t_e(p/p_0)}{t_e(p/p_0=0,4)} \quad (17)$$

gdzie $t_e(p/p_0)$ jest statystyczną grubością warstwy adsorpcyjnej danego adsorbentu dla ciśnienia względnego p/p_0 , a $t_e(p/p_0=0,4)$ jest statystyczną grubością warstwy adsorpcyjnej dla $p/p_0=0,4$.

Podsumowanie

Na podstawie rozważań i obliczeń teoretycznych metodą Broekhoffa i de Boera uzyskano standardowe dane statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej azotu, argonu i benzenu (a pośrednio także zredukowanej standardowej adsorpcji α_s) w szerokim przedziale ciśnienia względnego. Dane te uwzględniają zmianę grubości warstwy adsorpcyjnej w wyniku krzywizny powierzchni i w związku z tym mogą być z powodzeniem stosowane do charakterystyki struktury porowatej uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych.

Na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu w temperaturze 77 K dla trzech adsorbentów z rodziny MCM-41, różniących się średnim wymiarem mezoporów wykazano, że najbardziej zgodne z danymi doświadczalnymi statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej, wyznaczonymi przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS), są dane teoretyczne otrzymane w wyniku obliczeń metodą BdB dla przypadku opróżniania porów (BdB-oprózniczenie). Przedstawione w postaci tabelarycznej dane mogą być z powodzeniem stosowane do charakterystyki porowatych adsorbentów krzemionkowych metodą porównawczą, a także do wyznaczania funkcji rozkładu objętości ich porów z adsorpcyjnej gałęzi izotermy.

Pracę sfinansowano ze środków Komitetu Badań Naukowych przeznaczonych na badania w latach 2003–2006.

Tabela 3. Standardowe dane statystycznej grubości warstwy adsorpcyjnej (t_e , nm), otrzymane metodą BdB-odparowanie dla azotu (77 K), argonu (87 K) i benzenu (293 K)

p/p ₀	Azot	Argon	Benzen	p/p ₀	Azot	Argon	Benzen
0,01000	0,326	0,181	0,216	0,450	0,750	0,690	0,515
0,01125	0,330	0,188	0,219	0,475	0,774	0,710	0,532
0,0125	0,334	0,195	0,222	0,500	0,798	0,731	0,550
0,0150	0,341	0,207	0,227	0,525	0,824	0,752	0,568
0,0175	0,348	0,218	0,231	0,550	0,852	0,773	0,587
0,020	0,353	0,228	0,235	0,575	0,881	0,795	0,608
0,025	0,364	0,244	0,243	0,600	0,912	0,818	0,629
0,030	0,373	0,259	0,249	0,625	0,945	0,842	0,652
0,035	0,381	0,272	0,255	0,650	0,981	0,866	0,677
0,040	0,389	0,284	0,260	0,675	1,020	0,892	0,704
0,050	0,403	0,305	0,270	0,700	1,062	0,919	0,732
0,060	0,416	0,323	0,278	0,725	1,110	0,948	0,763
0,070	0,427	0,339	0,286	0,750	1,164	0,978	0,797
0,080	0,438	0,354	0,294	0,775	1,225	1,012	0,834
0,090	0,448	0,368	0,301	0,800	1,297	1,048	0,876
0,100	0,458	0,381	0,308	0,820	1,365	1,080	0,913
0,120	0,477	0,405	0,321	0,840	1,446	1,115	0,954
0,140	0,494	0,428	0,333	0,860	1,545	1,154	0,999
0,160	0,511	0,448	0,345	0,880	1,671	1,199	1,051
0,180	0,528	0,468	0,357	0,900	1,844	1,250	1,109
0,200	0,544	0,486	0,368	0,910	1,958	1,280	1,142
0,225	0,564	0,508	0,382	0,920	2,103	1,313	1,177
0,250	0,583	0,530	0,396	0,930	2,294	1,350	1,215
0,275	0,603	0,551	0,410	0,940	2,557	1,392	1,256
0,300	0,623	0,571	0,424	0,950	2,939	1,442	1,302
0,325	0,643	0,591	0,438	0,960	3,504	1,502	1,352
0,350	0,663	0,611	0,453	0,970	4,338	1,579	1,450
0,325	0,684	0,631	0,468	0,980	5,639	1,688	1,570
0,400	0,705	0,650	0,483	0,990	8,288	1,875	1,720
0,425	0,727	0,670	0,499	0,995	11,86	2,064	1,890

LITERATURA

- J. CHOMA, M. JARONIEC, E. MICHALSKI, M. KLOSKE: Charakteryzacja struktury uporządkowanych nanoporowatych materiałów krzemionkowych na podstawie adsorpcji argonu w temperaturze 77 K. *Ochrona Środowiska*, 2002, R. 24, nr 4, ss. 3–9.
- J. CHOMA, M. JARONIEC: Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska*, 2003, R. 25, nr 1, ss. 3–8.
- V. ANTOCHSHUK, M. JARONIEC: 1-Allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal. *Chem. Communication*, 2002, pp. 258–259.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: *Wiadomości Chem. Biblioteka*. 2001, ss. 89–137.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. KLOSKE: Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials. *Applied Surf. Sci.*, 2001, Vol. 196, pp. 216–223.
- M. JARONIEC, R. MADEY: *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*. Elsevier, Amsterdam 1988.
- S. J. GREGG, K. S. W. SING: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London 1982.
- M. JARONIEC, K. KANEKO: Physicochemical foundations for characterization of adsorbents by using high-resolution comparative plots. 1997, Vol. 13, pp. 6589–6596.
- M. JARONIEC, M. KRUK, J. P. OLIVIER: Standard nitrogen adsorption data for characterization of nanoporous silicas. *Langmuir*, 1999, Vol. 15, pp. 5410–5413.
- M. KRUK, M. JARONIEC: Accurate method for calculating mesopore size distributions from argon adsorption data at 87 K developed using model MCM-41 materials. *Chem. Mater.*, 2000, Vol. 12, pp. 222–230.
- B. G. LINSEN [Ed.]: *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*. Academic Press, London 1970.
- J. C. P. BROEKHOFF, J. H. de BOER: Studies on pore systems in catalysts. IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. A. Fundamental equations. *J. Catal.*, 1967, Vol. 9, pp. 8–14.
- J. C. P. BROEKHOFF, J. H. de BOER: Studies on pore systems in catalysts. XIII. Pore distributions from the desorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of cylindrical pores. B. Applications. *J. Catal.*, 1968, Vol. 10, pp. 377–390.
- K. EBERT, H. EDERER: *Computeranwendungen in der Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985.
- 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.
- E. P. BARRETT, L. G. JOYNER, P. P. HALENDA: The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
- M. M. DUBININ: *Sovremennaya teoria kapillarnosti*. Khimia, Leningrad 1979.

Choma, J., Jaroniec, M. Standard Adsorption Data for Nitrogen, Argon and Benzene for the Characterization of Nanoporous Siliceous Adsorbents. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 3–10.

Abstract: This paper reports data on the statistical film thickness for nitrogen at 77 K, argon at 87 K and benzene at 298 K on siliceous adsorbents. These data were obtained on the basis of Broekhoff's and de Boer's (BdB) theoretical considerations for the capillary evaporation of the adsorbate from

mesopores. Adsorption isotherms for MCM-41 materials were used to demonstrate that the t-curves obtained from the BdB theory for the capillary evaporation lead to analogous pore size distributions as those obtained by the Kruk, Jaroniec and Sayari (KJS) method. The aforementioned t-curves can also be used for the t-plot and α_s -plot analysis to evaluate the external surface area, micropore volume and volume of primary mesopores of nanoporous adsorbents.

Keywords: Adsorption, siliceous adsorbent, structural characteristics.