

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec, Jerzy Klinik

Zastosowanie tetrachlorku węgla do charakterystyki właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-48

Mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48, po raz pierwszy opisane przez badaczy z firmy Mobil [1,2], są jednymi z najbardziej interesujących uporządkowanych, molekularnych sit krzemionkowych, jakie dotychczas odkryto. Są to materiały o trójwymiarowej (3D) strukturze regularnej (Ia3d). Struktura ta zawiera dwa typy enencjomerycznych kanałów, które są rozdzielone ściankami krzemionkowymi odpowiadającymi okresowej powierzchni G [3]. Przewiduje się, że ze względu na taką trójwymiarową strukturę, materiały te powinny być bardziej przydatne w przemyśle i ochronie środowiska jako adsorbenty, katalizatory i nośniki katalizatorów, niż heksagonalnie uporządkowane materiały krzemionkowe o strukturze 2D, takie jak MCM-41. Ścianki kanałów w materiałach MCM-48, o grubości ok. 1 nm, są zbudowane z amorficznej krzemionki [4]. Pomimo nieuporządkowanej struktury ścianek materiały MCM-48 mogą być syntezowane w postaci pojedynczych krystalitów [4]. Nie do końca jeszcze te interesujące właściwości materiałów MCM-48 zostały zbadane i wyjaśnione. Otrzymywanie materiałów MCM-48 jest trudniejsze niż materiałów MCM-41 i wymaga często dość precyzyjnej kontroli składu mieszaniny reakcyjnej, temperatury i czasu syntezy [5].

Charakterystyka adsorpcyjna materiałów porowatych jest jednym z ważnych zadań w ocenie ich właściwości fizykochemicznych. Najczęściej stosuje się w tym celu niskotemperaturowe (77 K i 87 K) dane adsorpcji, odpowiednio azotu i argonu. Jednakże niektórzy badacze [6,7] wykorzystywali także tetrachlorek węgla (CCl_4), jako adsorbat do oceny właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów MCM-41. Co więcej, uzyskali zbliżone parametry struktury porowatej oraz funkcje rozkładu objętości porów dla tych materiałów zarówno z danych adsorpcji azotu, jak i tetrachlorku węgla, chociaż pomiary adsorpcji tetrachlorku węgla wykonywane były w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej, w przeciwieństwie do niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu.

W niniejszej pracy postanowiono zweryfikować możliwość wykorzystywania tetrachlorku węgla do charakterystyki materiałów MCM-48. W tym celu wyznaczono w temperaturze 298 K doświadczalne izotermy adsorpcji CCl_4 dla serii materiałów MCM-48 otrzymanych przy zastosowaniu surfaktantów

kationowych o różnej długości łańcucha alkilowego (od C10 do C18). Doświadczalne dane adsorpcji CCl_4 wykorzystano do wyznaczenia całkowitej powierzchni właściwej, całkowitej objętości porów, objętości pierwotnych mezoporów, powierzchni zewnętrznej oraz funkcji rozkładu objętości porów.

Część doświadczalna

Synteza materiałów MCM-48

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48 otrzymano w temperaturze pokojowej, stosując jako surfaktanty kationowe – bromki alkilotrimetyloamonio-
we ($\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$) o różnej długości łańcucha alkilowego (R), zawierającego od 10 (C10) do 18 atomów węgla (C18).

Sposób syntezy materiałów MCM-48 był następujący: Kationowy surfaktant (bromek alkilotrimetyloamoniowy) w ilości 3,29 mmol rozpuszczono w 25 cm^3 (1,39 mol) wody destylowanej, 25 cm^3 (0,44 mol) etanolu i 6 cm^3 (0,1 mol) wody amoniakalnej (25% wag.). Roztwór mieszano w ciągu 10 min za pomocą mieszadła magnetycznego. Następnie do roztworu dodano $1,9 \text{ cm}^3$ (8 mmol) tetraetoksylanu (TEOS) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ i mieszano w ciągu 2 godz. Skład molowy żelu był stały dla każdego z użytych surfaktantów i wynosił: 1 mol TEOS : 12,5 mol NH_4OH : 55 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 0,41 mol surfaktant : 174 mol H_2O . Po dwugodzinnym mieszanu w temperaturze pokojowej wytrącony stały materiał oddzielono od roztworu za pomocą filtracji na sączku Büchnera, wielokrotnie przemywano wodą destylowaną i przeniesiono do kwarcowych łódyczek. Następnie materiał w łódyczkach kwarcowych umieszczono w piecu elektrycznym i poddano procesowi kalcynacji w atmosferze przepływającego azotu ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$). W czasie procesu kalcynacji próbki zostały ogrzane od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z szybkością 1,8 K/min, a następnie były ogrzewane jeszcze przez 1 godz. w temperaturze 823 K. Następnego dnia powtórzono kalcynację w atmosferze przepływającego powietrza ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$), ogrzewając próbki od temperatury pokojowej do temperatury 823 K z szybkością 1,8 K/min, a następnie w temperaturze 823 K jeszcze przez 5 godz. W wyniku procesu kalcynacji usunięto cząsteczki surfaktantu z wnętrza porów materiału MCM-48. Próbki materiałów MCM-48 oznaczone symbolem MCM-48 CX (gdzie X=10, 12, 14, 16, 18) umieszczono w eksykatorkach. We wcześniejszej pracy [8] przy użyciu metody rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS wykazano, że materiały otrzymane według powyższej procedury były rzeczywiście materiałami MCM-48 o regularnej strukturze Ia3d.

Prof. dr hab. inż. J. Choma: Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, jchoma@wat.edu.pl

Prof. dr hab. M. Jaroniec: Kent State University, Department of Chemistry, Kent, 44-242 Ohio, USA, jaroniec@kent.edu

Dr J. Klinik: Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, klinik@agh.edu.pl

Pomiary

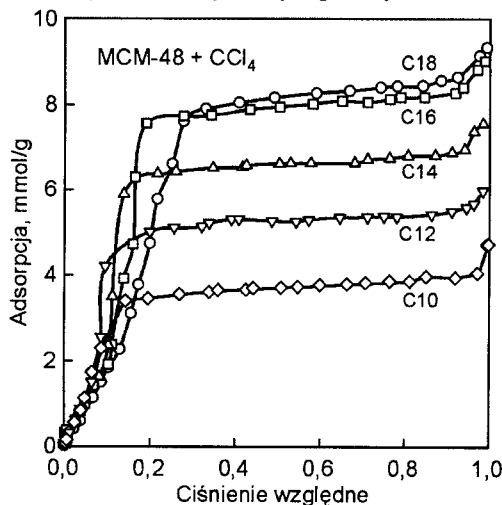
Izotermie adsorpcji tetrachlorku węgla na badanych materiałach krzemionkowych MCM-48 w temperaturze 298 K wyznaczono metodą objętościową za pomocą mikrobiuretek cieczowych [9]. Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki MCM-48 odgazowano pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 2 godz. w temperaturze 423 K.

Obliczenia

Wyznaczenie parametrów struktury porowatej badanych materiałów MCM-48 przeprowadzono na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji par CCl_4 . Wykorzystując charakterystyczny pojedynczy punkt A na izotermie adsorpcji [10] wyznaczono całkowitą powierzchnię właściwą (S_A) badanych materiałów, stosując powierzchnię siadania cząsteczki CCl_4 równą $0,34 \text{ nm}^2$. Całkowitą objętość porów (V_t) oszacowano na podstawie wartości adsorpcji CCl_4 dla ciśnienia względnego równego 0,99 [10]. Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i zewnętrzną powierzchnię właściwą (S_{ex}) wyznaczono za pomocą metody α_s [10,11]. W metodzie tej doświadczalną izotermę adsorpcji CCl_4 , zmierzoną dla danego materiału porowatego MCM-48, porównano z izotermą adsorpcji CCl_4 zmierzoną na płaskiej powierzchni nieporowatego adsorbentu krzemionkowego. Standardowe dane adsorpcji CCl_4 na płaskiej powierzchni krzemionkowej zaczerpnięto z pracy [7]. Funkcje rozkładu objętości porów badanych materiałów MCM-48 wyznaczono wykorzystując metodę Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [12] dla gałęzi adsorpcyjnej izoterm CCl_4 z zastosowaniem poprawionego równania Kelvina dla cylindrycznych porów i statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego na powierzchni krzemionkowej. Ta modyfikacja metody BJH zaproponowana przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [13] jest często w literaturze określana jako metoda KJS. Na podstawie funkcji rozkładu objętości porów wyznaczono również wymiar porów (w_{KJS}), dla którego występuje maksimum funkcji rozkładu objętości porów.

Dyskusja wyników

Doświadczalne izotermie adsorpcji tetrachlorku węgla dla próbek uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-48 CX (gdzie $X=10, 12, 14, 16$ i 18), pokazane na rysunku 1, wykazały regularny wzrost adsorpcji



Rys. 1. Doświadczalne izotermie adsorpcji tetrachlorku węgla na temperaturze 298 K dla MCM-48 CX ($X=10, 12, 14, 16$ i 18)

od C10 aż do C18; czyli wartość adsorpcji dla tej serii materiałów rosła wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w cząsteczce surfaktantu użytego do ich syntezy. Warto podkreślić, że różnica właściwości adsorpcyjnych maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego surfaktantu – tak więc materiały MCM-48 C16 i MCM-48 C18 mało różnią się właściwościami adsorpcyjnymi ocenionymi na podstawie parametrów uzyskanych z danych adsorpcji CCl_4 . Przedstawione na rysunku 1 doświadczalne izotermie adsorpcji CCl_4 charakteryzują się dużym wzrostem adsorpcji, który odzwierciedla kondensację kapilarną tetrachlorku węgla we wnętrzu mezoporów. Skok na izotermie przesuwają się ku większym ciśnieniom względny wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego cząsteczki surfaktantu czyli od C10 do C18. Świadczy to o wzroście średniego wymiaru porów od C10 do C18, jako że wymiar porów, w których następuje kondensacja kapilarna jest wprost proporcjonalny do logarytmu ciśnienia względnego adsorbentu. Z kolei wymiar porów materiału MCM-48 CX ($X=10, 12, 14, 16$ i 18) jest uzależniony od wielkości cząsteczki surfaktantu użytego jako wzorzec w procesie syntezy tego materiału.

Parametry struktury porowatej MCM-48, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji CCl_4 w temperaturze 298 K przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej MCM-48, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji CCl_4 w temperaturze 298 K

Próbka	S_A m^2/g	V_t cm^3/g	V_{me} cm^3/g	S_{ex} m^2/g	w_{KJS} nm
C10	692	0,46	0,35	19	2,33
C12	1026	0,58	0,51	10	2,66
C14	1286	0,73	0,63	16	2,81
C16	1530	0,86	0,76	21	3,31
C18	1556	0,91	0,78	25	3,71

S_A – powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą punktu A

V_t – całkowita objętość porów materiału wyznaczona dla $p/p_0=0,99$

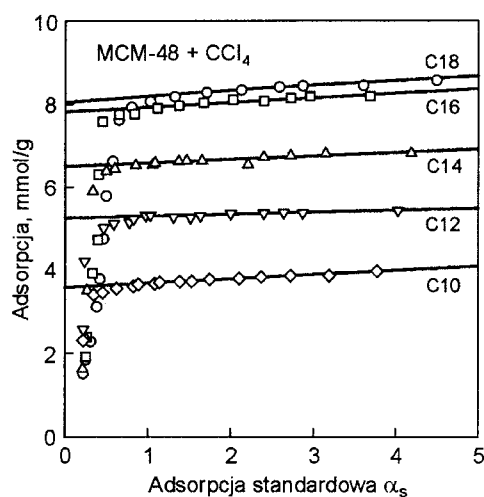
V_{me} – objętość pierwotnych mezoporów materiału wyznaczona metodą α_s

S_{ex} – powierzchnia zewnętrzna materiału wyznaczona metodą α_s

w_{KJS} – wymiar porów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu ich objętości wyznaczonej metodą BJH-KJS

Powierzchnia właściwa badanych materiałów była duża i zmieniała się w przedziale od ok. $700 \text{ m}^2/\text{g}$ (MCM-48 C10) do ok. $1550 \text{ m}^2/\text{g}$ (MCM-48 C18). Podobnie badane materiały charakteryzowały się dużą całkowitą objętością porów (V_t), zmieniającą się w przedziale od $0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ (MCM-48 C10) do $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ (MCM-48 C18). Istotną cechą badanych materiałów MCM-48 było to, że bardzo znaczący udział w całkowitej objętości ich porów miały uporządkowane mezopory. Ich objętość (V_{me}) zmieniała się w przedziale od $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$ (MCM-48 C10) do $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$ (MCM-48 C18). Dla wszystkich badanych materiałów V_{me} była mniejsza od V_t tylko o ok. $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$, co świadczyło o dobrym uporządkowaniu materiałów MCM-48 otrzymanych w temperaturze pokojowej bez dodatkowej obróbki hydrotermicznej, jaką zwykle stosuje się w przypadku syntezy tych materiałów. O dobrym uporządkowaniu materiałów MCM-48 otrzymanych w temperaturze pokojowej świadczyły również wartości ich powierzchni zewnętrznej (S_{ex}), nie przekraczające $30 \text{ m}^2/\text{g}$.

Objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}), jak i powierzchnię zewnętrzną (S_{ex}) badanych materiałów wyznaczono za pomocą metody α_s , którą zilustrowano na rysunku 2. Proste aproksymujące zależność $a=f(\alpha_s)$ w przedziale α_s od 1,0 do 4,0 posłużyły do wyznaczenia wartości V_{me} i S_{ex} . Sposób wyznaczania tych parametrów szczegółowo opisano w pracach [10,11]. W tabeli 2 przedstawiono parametry struktury porowatej



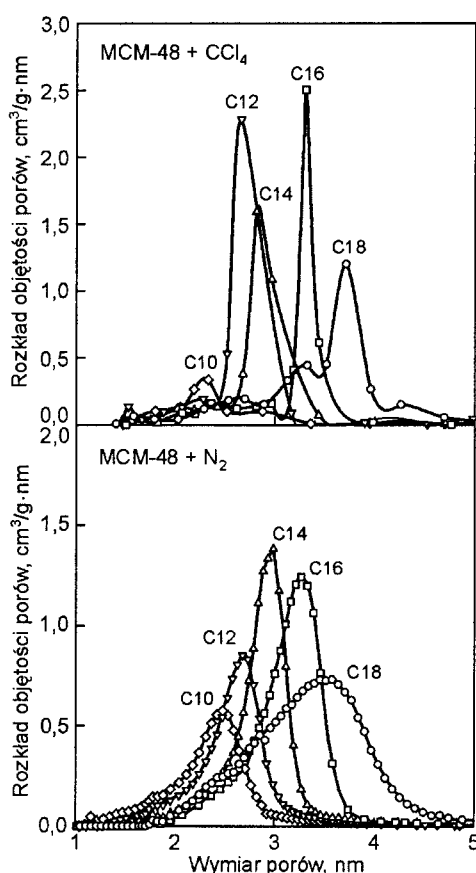
Rys. 2. Wykresy α_s wyznaczone dla MCM-48 przy użyciu standardowych danych adsorpcji tetrachlorku węgla na płaskiej powierzchni krzemionkowej

Tabela 2. Parametry struktury porowatej MCM-48, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji N_2 w temperaturze 78 K [8]

Próbka	S_{BET} m^2/g	V_t cm^3/g	V_{me} cm^3/g	S_{ex} m^2/g	W_{KJS} nm
C10	1020	0,48	0,44	24	2,49
C12	1060	0,57	0,55	7	2,68
C14	1170	0,76	0,72	30	2,99
C16	1170	0,85	0,81	18	3,26
C18	1320	1,00	0,93	50	3,52

MCM-48 wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej (77 K) adsorpcji azotu. Wartości tych parametrów zaczerpnięto z pracy [8]. Porównanie parametrów przedstawionych w tabeli 1 (CCl_4) z parametrami przedstawionymi w tabeli 2 (N_2) wskazuje na ich dość dużą zgodność. Szczególnie zgodne były całkowita objętość porów (V_t), objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i wymiar porów (W_{KJS}), odpowiadający maksimum funkcji rozkładu ich objętości. Zgodność parametrów struktury porowatej MCM-48 wyznaczonych na podstawie adsorpcji azotu i tetrachlorku węgla wskazuje, że ten drugi adsorbent może być również poważnie rozważany do oceny właściwości adsorpcyjnych różnych porowatych materiałów krzemionkowych.

Na rysunku 3 przedstawiono funkcje rozkładu objętości porów badanych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Funkcje te uzyskano na podstawie krzywych adsorpcyjnych izoterm adsorpcji tetrachlorku węgla (górna część rys. 3) i azotu (dolna część rys. 3), stosując algorytm Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [12] zmodyfikowany przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [13]. Proces modyfikacji algorytmu BJH polegał na uwzględnieniu funkcji grubości warstwy adsorpcyjnej (t) na powierzchni ścianek krzemionkowych mezoporów (grubość ta zależy od ciśnienia par adsorbentu) oraz stałego współczynnika korekcyjnego, którego wartość zależy od badanego układu porowaty adsorbent krzemionkowy–adsorbent. W wypadku obliczeń funkcji rozkładu objętości porów MCM-48 na podstawie adsorpcji CCl_4 jako t-krzywą posłużono się danymi zaproponowanymi w pracy [7]. Wartość współczynnika korekcyjnego (który dla azotu wynosi 0,3, przy założeniu cylindrycznej geometrii porów) w przypadku adsorpcji CCl_4 na MCM-48 przyjęto równą 0,4, gdyż wówczas zgodność funkcji rozkładu objętości porów dla azotu i tetrachlorku węgla była najlepsza. Porównanie funkcji rozkładu objętości mezoporów dla badanych MCM-48



Rys. 3. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów MCM-48, wyznaczonych na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji CCl_4 i N_2 za pomocą metody BJH-KJS

wyznaczonych na podstawie adsorpcji CCl_4 i N_2 (rys. 3) wskazuje, że funkcje były uszeregowane od MCM-48 C10 do MCM-48 C18, czyli zaobserwowano regularne przesuwanie się pików rozkładów ku coraz większym wymiarom porów. Tak więc wymiar porów, odpowiadający maksimum funkcji rozkładu ich objętości (W_{KJS}), wzrastał regularnie od 2,33 nm (MCM-48 C10) do 3,71 nm (MCM-48 C18) (tab. 1). Różnica rozkładów sprowadzała się jedynie do tego, że funkcje otrzymane z danych adsorpcji dla azotu różniły się od funkcji uzyskanych z danych dla tetrachlorku węgla wysokością maksimumu pików i jego dyspersją. Wynikało to między innymi z różnic w wielkości cząsteczek zastosowanych adsorbentów. Otrzymane wyniki wykazały, że tetrachlorek węgla może być używany do oceny właściwości adsorpcyjnych uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych oraz innych materiałów porowatych.

Podsumowanie

Na podstawie wyników badań uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-48, otrzymanych w temperaturze pokojowej z wykorzystaniem surfaktantów kationowych (bromki alkitrimetyloamoniowe z 10, 12, 14, 16 i 18 atomami węgla w łańcuchu alkiowym) jako wzorców i tetraetoksyilanu (TEOS) jako źródła krzemionki wykazano, że w temperaturze pokojowej można uzyskać dobrze uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48 mające strukturę 3D, bez stosowania dodatkowej obróbki hydrotermicznej w podwyższonej temperaturze. Materiały te charakteryzowały się dobrymi właściwościami

adsorpcyjnymi względem tetrachlorku węgla, o czym świadczyła ich duża całkowita powierzchnia właściwa, znaczna objętość uporządkowanych porów oraz mała dyspersja funkcji rozkładu objętości porów. Zastosowanie surfaktantów o wzrastającej długości łańcucha alkilowego spowodowało systematyczny wzrost wymiaru porów, dla którego występowało maksimum funkcji rozkładu objętości porów. Porównawcza analiza parametrów adsorpcyjnych dla tetrachlorku węgla w stosunku do azotu wykazała, że CCl_4 może być z powodzeniem stosowany do charakterystryki właściwości strukturalnych porowatych materiałów krzemionkowych.

Ponieważ uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-48 wykazują dobre właściwości adsorpcyjne względem tetrachlorku węgla (powszechnie stosowanego w przemyśle), to roszą nadzieję na ich zastosowanie na szerszą skalę, np. do oczyszczania powietrza z tego zanieczyszczenia.

Pracę finansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Informatyzacji (grant nr OT00C01824) oraz ze środków AGH (praca włana nr 10.10.210.52).

LITERATURA

1. J.S. BECK, J.C. VARTULI, W.J. ROTH *et al.*: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
2. C.T. KRESGE, M.E. LEONOWICZ, W.J. ROTH *et al.*: Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, Vol. 359, pp. 710–712.
3. M. KRUK, M. JARONIEC, R. RYOO, S.H. JOO: Characterization of MCM-48 silicas with tailored pore sizes synthesized via a highly efficient procedure. *Chem. Mater.*, 2000, Vol. 12, pp. 1414–1421.
4. R. RYOO, S.H. JOO, J.M. KIM: Energetically favored formation of MCM-48 from cationic-neutral surfactant mixtures. *Journal Phys. Chem. B*, 1999, Vol. 103, pp. 7435–7440.
5. J. CHOMA, S. PIKUS, M. JARONIEC: Adsorption characterization of surfactant-templated ordered mesoporous silicas synthesized with and without hydrothermal treatment. *Applied Surf. Sci.*, 2005, Vol. 252, pp. 562–569.
6. P.J. BRANTON, P.A. REYNOLDS, A. STUDER, K.S.W. SING, J.W. WHITE: Adsorption of carbon tetrachloride by 3.4 nm pore diameter siliceous MCM-41: Isotherms and neutron diffraction. *Adsorption*, 1999, Vol. 5, pp. 91–96.
7. M. HAKUMAN, H. NAONO: A new method of calculating pore size distribution: analysis of adsorption isotherms of N_2 and CCl_4 for a series of MCM-41 mesoporous silicas. *Journal Colloid Interface Sci.*, 2001, Vol. 241, pp. 127–141.
8. J. CHOMA, M. JARONIEC: Adsorpcyjne właściwości mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-48 otrzymanych w temperaturze pokojowej przy użyciu matryc alkyltrimetyloamoniowych. *Mat. „XII Forum Zeolitowego”*, Ciężń 2005, s. 77–83.
9. J. KLINIK: Tekstura porowatych ciał stałych. AGH, Ośrodek Edukacji Niestacjonarnej, Kraków 2005.
10. S.J. GREGG, K.S.W. SING: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London 1991.
11. J. CHOMA, M. JARONIEC: Powierzchniowe i strukturalne właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych żeli krzemionkowych. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 2, ss. 3–8.
12. 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. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
13. M. KRUK, M. JARONIEC, A. SAYARI: Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir*, 1997, Vol. 13, pp. 6267–6273.

Choma, J., Jaroniec, M., Klinik, J. Application of Carbon Tetrachloride for Characterizing the Adsorption Properties of Ordered Mesoporous MCM-48 Silica. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 1, pp. 3–6.

Abstract: This work is focused on the use of carbon tetrachloride for the characterization of ordered mesoporous MCM-48 silica (3D regular structure). A series of MCM-48 samples was synthesized at room temperature using cationic surfactants, alkyltrimethylammonium bromides with alkyl chains having from 10 to 18 carbon atoms, and tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source. It is noteworthy that the seldom used synthesis of MCM-48 at room temperature afforded materials with high surface area and large volume of mesopores. Experimental

adsorption isotherms for carbon tetrachloride measured at 298 K were used to evaluate the total specific surface area, total pore volume, volume of primary mesopores, pore size distribution (PSD) and the pore width corresponding to the maximum of PSD. A comparison of adsorption parameters evaluated from adsorption data for CCl_4 on the MCM-48 samples with those obtained from nitrogen data shows that CCl_4 can be also used for the characterization of ordered mesoporous silica and related materials. This study shows that MCM-48 materials may be useful for the removal of organic vapors such as CCl_4 from air.

Keywords: Mesoporous silica, MCM-48, adsorption, porous structure.