

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec

Porównanie klasycznych metod wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów materiałów krzemionkowych MCM-41 i SBA-15

W ciągu ostatniej dekady ogromnie wzrosło zainteresowanie uporządkowanymi nanoporowatymi materiałami krzemionkowymi, głównie z powodu możliwości ich praktycznego wykorzystania w adsorpcji dużych cząsteczek, w chromatografii cieczowej, w katalizie i elektrochemii oraz w inżynierii środowiska. Już dzisiaj uporządkowane materiały krzemionkowe z grupami 1-benzylo-3-propylotiomocznikowymi [1] oraz merkaptopropylowymi i aminopropylowymi [2] znajdują zastosowanie do usuwania metali ciężkich, w szczególności jonów rtęci(II), z roztworów wodnych.

Odkrycie zjawiska samouporządkowania agregatów krzemionkowych z kationowymi surfaktantami stwarza możliwość otrzymania materiałów krzemionkowych, np. typu MCM-41, o dwuwymiarowym uporządkowaniu heksagonalnym (2-D) [3,4], oraz materiałów SBA-15 [5,6], powstających w obecności blokowych kopolimerów użytych w charakterze matrycy. Materiały SBA-15 są także materiałami o heksagonalnym dwuwymiarowym uporządkowaniu mezoporów, ale o większych wymiarach porów, które są dodatkowo połączone za pomocą niejednorodnych (mniejszych) porów, w tym też mikroporów. Bardzo interesujące właściwości strukturalne i powierzchniowe tych materiałów mają ogromny wpływ na rozwój metod syntezy i badania tych nanomateriałów [7–10], ze szczególnym uwzględnieniem metod adsorpcyjnych (praca [11] i literatura w niej cytowana). Ponieważ materiały MCM-41 i SBA-15 zawierają jednorodne mezopory o kształtach cylindrycznych, to mogą być one wykorzystywane jako modelowe adsorbenty do weryfikacji, poprawiania i rozwijania metod charakterystyki struktury porowatej różnych nanomateriałów, przede wszystkim krzemionkowych [12]. Dlatego np. materiały MCM-41 są bardzo często wykorzystywane do weryfikacji i ulepszenia klasycznych metod analizy funkcji rozkładu objętości porów [12].

W przeciwieństwie do tych materiałów, materiały o większych porach, takie jak SBA-15, nie są zbyt często stosowane w tego typu badaniach, ponieważ materiały te zawierają dodatkowo małe pory znajdujące się w ściankach rozdzielających mezopory [13,14], co w pewnym stopniu utrudnia poprawne oszacowanie średniego wymiaru mezoporów [15].

Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości wykorzystania klasycznych metod analizy funkcji rozkładu objętości porów, takich jak metoda BJH (Barretta, Joynera, Halendy) [16] i metoda BdB (Broekhoffa, deBoera) [17], do

charakterystyki mezoporowatych krzemionek, takich jak materiały MCM-41 i SBA-15, które mogą być uważane za modelowe adsorbenty. W tej pracy przebadano też ulepszoną metodę KJS (Kruka, Jarońca i Sayari), opisaną w pracy [15], opartą na algorytmie BJH [16] oraz eksperymentalnej zależności pomiędzy wymiarem porów i ciśnieniem kondensacji kapilarnej, z uwzględnieniem statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego na ściankach tych porów. O ile materiały MCM-41 mają małe mezopory o wymiarach zawartych w przedziale od 2 nm do 7 nm, o tyle uwzględnienie rozważanych w tej pracy materiałów SBA-15 umożliwia rozszerzenie tego przedziału wymiarów mezoporów do około 12 nm. Dostępne w literaturze izotermy adsorpcji azotu na wysokiej jakości materiałach krzemionkowych MCM-41 i SBA-15 [18,19] wykorzystano w dyskusji dotyczącej zastosowania omawianych metod do wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów badanych materiałów, a także do przedstawienia warunków, jakie należy spełnić, aby wykorzystać te metody do poprawnego oszacowania wymiaru porów.

Część doświadczalna

Izotermy adsorpcji azotu na materiałach MCM-41 opublikowane w pracy [18] wykorzystano do porównania wybranych metod wyznaczania funkcji rozkładu objętości porów. W tym celu wykorzystano również izotermy adsorpcji azotu na materiałach SBA-15 [19]. Szczegóły dotyczące syntezy tych materiałów przedstawione są w pracach [18,19].

Izotermy adsorpcji azotu zmierzono w temperaturze 77 K za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 firmy Micromeritics (Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi wszystkie próbki zostały odgazowane pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 473 K w ciągu 2 godz., przy użyciu specjalnego zestawu analizatora adsorpcyjnego.

Powierzchnię właściwą BET (S_{BET}) badanych materiałów krzemionkowych obliczono na podstawie danych adsorpcyjnych w przedziale ciśnień względnych od 0,04 do 0,2. Całkowitą objętość porów (V_t) uzyskano na podstawie pojedynczego punktu izotermy adsorpcji przy ciśnieniu względnym $p/p_0=0,99$. Wartości parametrów S_{BET} i V_t dotyczące materiałów MCM-41 i SBA-15 przedstawiono w tabeli 1, w której podano także wartości wymiarów porów badanych materiałów uzyskane różnymi metodami. W przypadku materiału MCM-41 przedstawiono wymiary porów (wXRD) uzyskane za pomocą pomiarów rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) [20], natomiast w przypadku materiałów

Tabela 1. Adsorpcyjne i strukturalne parametry materiałów MCM-41 i SBA-15

Próbka	Pozycja literatury	S_{BET} m ² /g	V_1 cm ³ /g	w_{BdB} nm	w_{BdB}^{des} nm	w_{KJS} nm	w_{XRD} nm	w_{SAXS} nm
MCM-41 C14	[18]	1020	0,79	2,81	3,37	3,51	3,53	–
MCM-41 C18	[18]	1100	1,13	3,46	4,27	4,29	4,44	–
MCM-41 C22	[18]	980	1,06	4,03	4,81	4,96	5,00	–
SBA-15 MS60-12	[19]	889	0,85	6,26	6,36	7,28	–	7,40
SBA-15 MS100-6	[19]	836	1,16	8,22	8,68	8,96	–	8,96
SBA-15 MS140-6*	–	672	1,26	9,55	9,85	9,92	–	10,05

S_{BET} – powierzchnia właściwa materiału wyznaczona metodą BET, V_1 – całkowita objętość porów wyznaczona w pojedynczym punkcie izoterm adsorpcji przy $p/p_0=0,99$, w_{BdB} – wymiar porów przy maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BdB-ads z adsorpcyjnej gałęzi izoterm azotu, w_{BdB}^{des} – wymiar porów przy maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej metodą BdB-des z desorpcyjnej gałęzi izoterm azotu, w_{KJS} – wymiar porów przy maksimum funkcji rozkładu wyznaczonej ulepszoną metodą KJS z adsorpcyjnej gałęzi izoterm azotu, w_{XRD} – wymiar porów otrzymany metodą modelowania strukturalnego na podstawie danych XRD, w_{SAXS} – wymiar porów otrzymany metodą modelowania strukturalnego na podstawie danych SAXS

SBA-15 – metodą strukturalnego modelowania na podstawie danych (SAXS). Wymiary porów uzyskane tymi metodami porównano z wartościami odpowiadającymi maksimum funkcji rozkładu objętości porów uzyskanych metodą BdB w wypadku gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izoterm azotu oraz ulepszoną metodą KJS zaprezentowaną w pracy [15] w wypadku adsorpcyjnej gałęzi izoterm azotu.

Z teorii Broekhoffa i deBora (BdB), dotyczącej kapilarnej kondensacji w otwartych cylindrycznych porach, otrzymuje się następujące równanie [17]:

$$RT \ln \frac{p_0}{p} - F(t) = \frac{\gamma V_1}{r - t_e} \quad (1)$$

w którym:

R – uniwersalna stała gazowa równa 8,314 J/K·mol

T – temperatura bezwzględna równa 77 K

γ – napięcie powierzchniowe na granicy faz ciecz/gaz (w przypadku azotu $\gamma=8,88 \cdot 10^{-3}$ N/m w temp. 77 K)

V_1 – objętość molowa ciekłego azotu równa 34,68 cm³/mol w temperaturze 77 K

t_e – statystyczna grubość warstwy adsorpcyjnej zaadsorbowanej na ściankach cylindrycznych porów o promieniu r, nm

$F(t)$ – statystyczna grubość filmu adsorpcyjnego na płaskiej powierzchni, nm

W niniejszej pracy zastosowano równanie BdB (1) do opisu adsorpcji azotu w cylindrycznych porach w temperaturze 77 K.

Warto podkreślić, że grubości filmu na cylindrycznej, zakrzywionej, powierzchni (adsorpcja w cylindrycznych porach) i na płaskiej powierzchni są oznaczone odpowiednio jako t_e i t oraz że różnica pomiędzy nimi rośnie wraz ze zmniejszaniem promienia poru. Równowaga adsorpcyjna w przypadku otwartych cylindrycznych porów o stałym promieniu jest opisywana za pomocą następującej zależności:

$$\left[\frac{dF(t)}{dt} \right]_{t=t_e} = \frac{\gamma V_1}{(r - t_e)^2} \quad (2)$$

W niniejszej pracy do opisu adsorpcji azotu na płaskiej powierzchni adsorbentu mineralnego wykorzystano równanie BdB zaproponowane w pracy [17] o następującej postaci:

$$F(t) = 2,3026RT \left[\frac{-0,1611}{t^2} + 0,1682 \exp(-1,137t) \right] \quad (3)$$

Podstawiając funkcję $F(t)$ opisaną równaniem (3) do równań (1) i (2) otrzymano następujący układ równań, w wyniku rozwiązania którego otrzymano promień porów (r) i statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego (t_e) w tych porach jako funkcje ciśnienia względnego (p/p_0), czyli tak zwane dane wejściowe:

$$\begin{cases} \log \frac{p_0}{p} - \frac{0,1611}{t_e^2} + 0,1682 \exp(-1,137t_e) = \frac{\gamma V_1}{2,3026RT(r - t_e)} \\ \frac{0,3222}{t_e^3} - 0,1912 \exp(-1,137t_e) = \frac{\gamma V_1}{2,3026RT(r - t_e)^2} \end{cases} \quad (4)$$

W przypadku kapilarnego odparowania adsorbatu z wnętrza cylindrycznych mezoporów teoria BdB [17] daje następujące równanie:

$$r - t_e = \frac{\int_0^r 2F(t)(r - t)dt}{RT \ln \frac{p_0}{p} - (r - t_e)RT \ln \frac{p_0}{p}} + \frac{t_e}{(r - t_e)RT \ln \frac{p_0}{p}} \quad (5)$$

Po podstawieniu równania na $F(t)$ (3) do równania (5) otrzymuje się:

$$\begin{aligned} r - t_e = & \frac{2\gamma V_1}{2,3026RT \log \frac{p_0}{p}} - \frac{0,2602 \exp(-1,137r)}{(r - t_e) \log \frac{p_0}{p}} + \\ & + \frac{0,3222 \left(\frac{r}{t_e} - 1 - \ln \frac{r}{t_e} \right) - 0,2959 \exp(-1,137t_e)(r - t_e - 0,8794)}{(r - t_e) \log \frac{p_0}{p}} \end{aligned} \quad (6)$$

Następnie rozwiązuje się układ równań składający się z równania (6) oraz równania (7), które otrzymuje się z równania (1) po podstawieniu w miejsce $F(t)$ równania (3):

$$\log \frac{p_0}{p} - \frac{0,1611}{t_e^2} + 0,1682 \exp(-1,137t_e) = \frac{\gamma V_1}{2,3026RT(r - t_e)} \quad (7)$$

Rozwiązanie powyższego układu równań (6)–(7) pozwala uzyskać tzw. dane wejściowe, tj. otrzymać promień cylindrycznych porów (r) i statystyczną grubość filmu adsorpcyjnego (t_e) w tych porach jako funkcje ciśnienia względnego (p/p_0).

Funkcje rozkładu objętości porów we wszystkich badanych próbkach wyznaczono również za pomocą ulepszonej metody KJS [15], z wykorzystaniem adsorpcyjnej gałęzi izoterm adsorpcji azotu. Ulepszona metoda KJS została przetestowana w zakresie wymiaru mezoporów od 2 nm do około 12 nm, z zastosowaniem serii uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych MCM-41 i SBA-15. Jaroniec i Sołowiów wykorzystali w tym celu ogólne trójparametrowe równanie o następującej postaci [15]:

$$w = -\frac{a}{\log\left(\frac{p}{p_0}\right)} + 2t + c \quad (8)$$

w którym:

w – średnica cylindrycznych mezoporów, nm

p/p_0 – ciśnienie względne kapilarnej kondensacji we wnętrzu tych porów

t – statystyczna grubość filmu adsorpcyjnego jako funkcja ciśnienia względnego, nm

a, b, c – parametry najlepszego dopasowania eksperymentalnej zależności $WSAXS=f(p/p_0)$

WSAXS – wymiar porów uzyskany metodą małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS – Small-Angle X-ray Scattering Data), nm

W celu ułatwienia wyznaczenia wymiaru porów (w) w materiałach MCM-41 i SBA-15, na podstawie ciśnienia względnego odpowiadającego skokowi kapilarnej kondensacji na izotermie adsorpcji azotu, równanie (8) przedstawiono w postaci uwzględniającej współczynniki najlepszego dopasowania (a, b i c) oraz zależność statystycznej grubości filmu adsorpcyjnego (t) od ciśnienia względnego (p/p_0) [15]:

$$w = -\frac{1,15}{\log\left(0,875\frac{p}{p_0}\right)} + 0,2\left[\frac{60,65}{0,03 - \log\frac{p}{p_0}}\right]^{0,397} + 0,27 \quad (9)$$

Chociaż za pomocą równania (9) można bardzo dokładnie określić wymiar porów w materiałach MCM-41 i SBA-15, to jednak zaleca się wyznaczenie całej funkcji rozkładu objętości porów za pomocą ulepszonej metody KJS, a nie tylko pojedynczej wartości wymiaru porów.

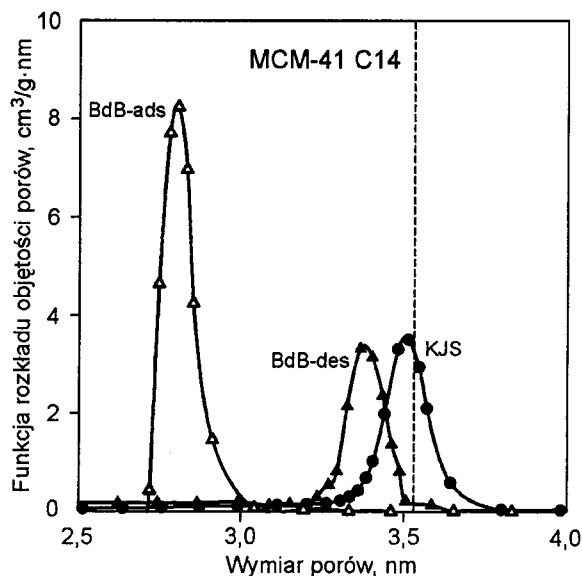
Dyskusja wyników

Parametry struktury porowatej wszystkich badanych materiałów MCM-41 i SBA-15, uzyskane w wyniku analizy izoterm adsorpcji azotu, są przedstawione w tabeli 1. Oprócz takich parametrów, jak powierzchnia właściwa (S_{BET}) czy całkowita objętość porów (V_t) wyznaczona z pojedynczego punktu izoterm adsorpcji przy ciśnieniu względnym ($p/p_0=0,99$), w tabeli 1 przedstawiono również wartości wymiarów porów uzyskane za pomocą metody modelowania strukturalnego na podstawie pomiarów XRD i SAXS.

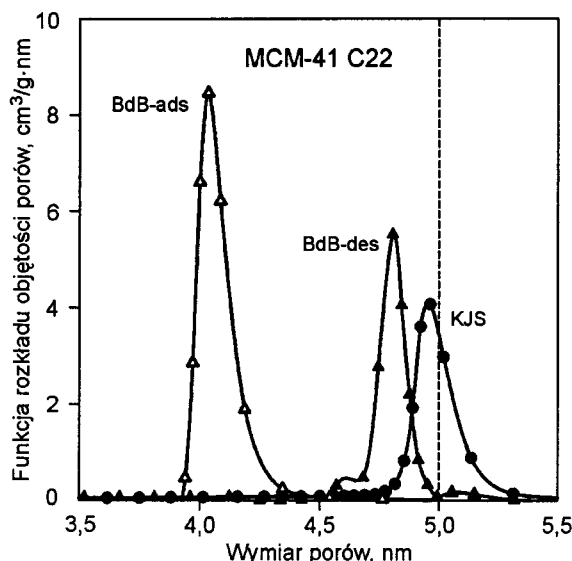
Następnym zadaniem zrealizowanym w niniejszej pracy było wyznaczenie funkcji rozkładu objętości porów we wszystkich badanych materiałach metodą BdB za pomocą adsorpcyjnych i desorpcyjnych danych izoterm azotu. Obliczenia wykonano za pomocą własnych programów komputerowych. Ponadto dane adsorpcyjne posłużyły do obliczenia funkcji

rozkładu objętości porów z wykorzystaniem ulepszonej metody KJS. Funkcje rozkładu objętości porów w przypadku wybranych materiałów MCM-41 (C14 i C22) oraz wybranych materiałów SBA-15 (MS60-12 i MS140-6*) są przedstawione na rysunkach 1–4. Pionowe przerywane linie na każdym z rysunków ilustrują wymiar porów uzyskany metodą XRD lub SAXS. Tak więc zastosowano trzy metody do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości porów na podstawie izoterm adsorpcji azotu, tj. w przypadku każdej próbki badanego materiału otrzymano trzy wartości wymiarów porów odpowiadające maksimum funkcji rozkładu (tab. 1). Porównanie tych wartości z wymiarem porów uzyskanym niezależną metodą (XRD lub SAXS) pokazuje, że występują trzy istotne przedziały dotyczące mezoporów, tj. 2–5 nm, 5–8 nm i 8–12 nm [20], w przypadku których zastosowanie pewnych metod wykorzystywanych do obliczeń rozkładu porów jest ograniczone lub wręcz nie do przyjęcia.

Pierwszy przedział obejmuje typowe materiały MCM-41 otrzymywane na drodze odwzorowania kationowych, anionowych lub obojętnych cząsteczek surfaktantów. Materiały te mają pory o średnicy zawartej w przedziale od 2 nm do 5 nm. Takie właśnie materiały MCM-41 zsyntezowano przy wykorzystaniu kationowych surfaktantów o różnej długości łańcucha alkilowego od C14 do C22. W wypadku każdej z tych próbek funkcja rozkładu otrzymana za pomocą ulepszonej metody KJS z adsorpcyjnej gałęzi izoterm, jak również funkcja rozkładu obliczona za pomocą metody BdB z danych desorpcyjnych (BdB-des) były zbliżone, a maksima tych funkcji były położone w pobliżu pionowej linii wyznaczonej na podstawie pomiarów XRD. Ponadto funkcje te były znacznie odległe od odpowiadającej im funkcji wyznaczonej za pomocą metody BdB z danych adsorpcyjnych (BdB-ads). Przebieg omawianych zależności został zilustrowany na rysunkach 1 i 2, odpowiednio w przypadku materiałów krzemionkowych MCM-41 C14 i MCM-41 C22. Należy podkreślić, że funkcja rozkładu objętości porów w przypadku tego typu materiałów była najbardziej zgodna z wartością uzyskaną z pomiarów XRD, jeśli ją wyznaczono za pomocą ulepszonej metody KJS.

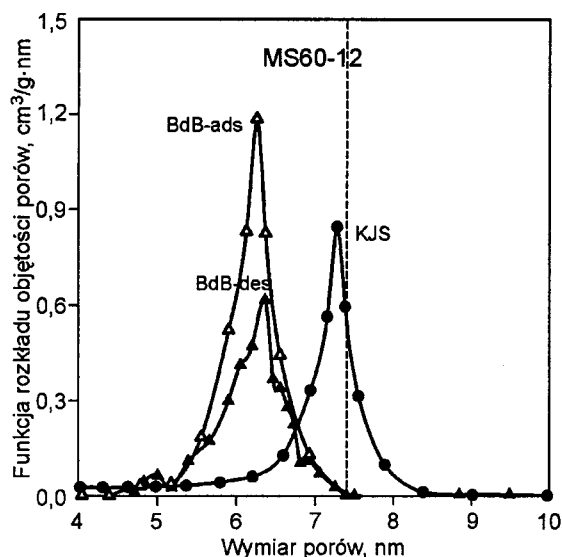


Rys. 1. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów próbki MCM-41 C14 otrzymanych za pomocą ulepszonej metody KJS oraz metod BdB-ads i BdB-des (pionowa linia przerywana przedstawia wymiar porów otrzymany metodą strukturalnego modelowania z wykorzystaniem danych XRD)



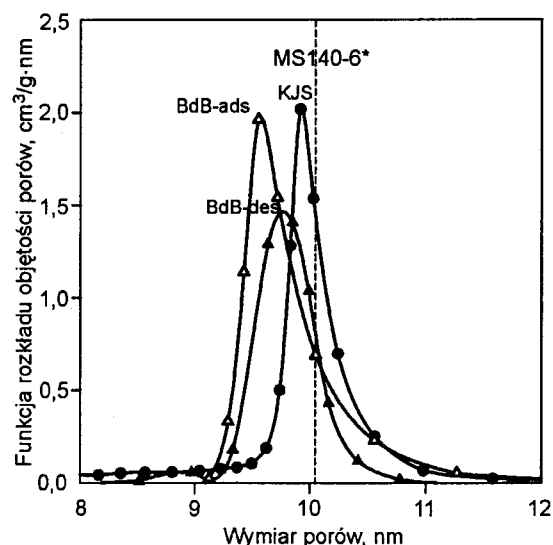
Rys. 2. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów próbki MCM-41 C22 otrzymanych za pomocą ulepszonej metody KJS oraz metod BdB-ads i BdB-des (pionowa linia przerywana przedstawia wymiar porów otrzymany metodą strukturalnego modelowania z wykorzystaniem danych XRD)

W przedziale 5+8 nm metoda BdB nie nadaje się do analizy porów, podczas gdy ulepszona metoda KJS dała dobre wyniki (rys. 3).



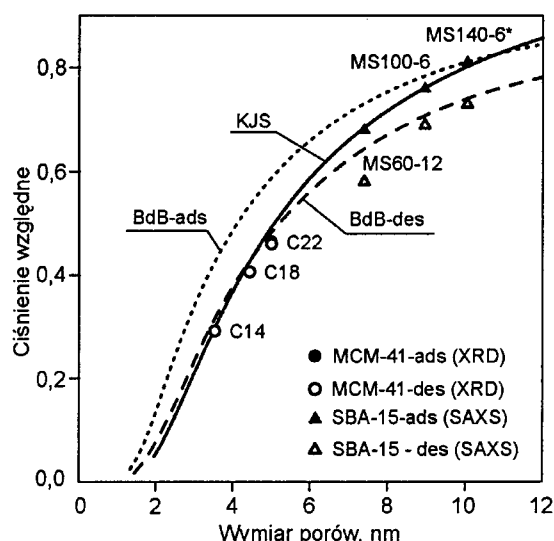
Rys. 3. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów próbki SBA-15 MS60-12 otrzymanych za pomocą ulepszonej metody KJS oraz metod BdB-ads i BdB-des (pionowa linia przerywana przedstawia wymiar porów otrzymany metodą strukturalnego modelowania z wykorzystaniem danych SAXS)

Przedział wymiarów mezoporów od 8 nm do 12 nm [20] dotyczy mezoporowatych krzemionek typu SBA-15. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów uzyskanych metodą BdB i ulepszoną metodą KJS w przypadku próbek SBA-15 zilustrowano na przykładzie SBA-15 MS140-6* (rys. 4). Tu również najlepiej rzeczywistą strukturę porowatą krzemionki oddaje funkcja rozkładu uzyskana za pomocą ulepszonej metody KJS, chociaż nieźle wyniki uzyskano również za pomocą metod BdB-des i BdB-ads. Tym niemniej wymiar porów w przypadku maksimum funkcji rozkładu, najbliższy wartości uzyskanej za pomocą niezależnej metody modelowania strukturalnego SAXS, otrzymano ulepszoną metodą KJS.



Rys. 4. Porównanie funkcji rozkładu objętości porów próbki SBA-15 MS140-6* otrzymanych za pomocą ulepszonej metody KJS oraz metod BdB-ads i BdB-des (pionowa linia przerywana przedstawia wymiar porów otrzymany metodą strukturalnego modelowania z wykorzystaniem danych SAXS)

Wszystkie wyniki przedstawione w tabeli 1 i zilustrowane na rysunkach 1–4 zostały porównane na rysunku 5, na którym pokazano zależność ciśnienia względnego kondensacji (adsorpcja – punkty zaczernione) oraz ciśnienia względnego opróżniania (desorpcja – punkty niezaczernione) od wymiarów porów, uzyskanych niezależną metodą XRD w przypadku próbek MCM-41 oraz SAXS w przypadku próbek SBA-15.



Rys. 5. Zależność ciśnienia względnego od wymiarów porów w procesie kapilarnej kondensacji (punkty zaczernione) i kapilarnego odparowania (punkty niezaczernione)

Z rysunku 5 wynika w sposób oczywisty, że za pomocą ulepszonej metody KJS można w sposób dokładny wyznaczyć wymiar mezoporów w przedziale od 2 nm do 12 nm. Metodę BdB-des można również stosować do wyznaczenia funkcji rozkładu objętości mezoporów materiałów MCM-41 i SBA-15, z wyjątkiem materiałów mających pory o wymiarach w okolicy 5+8 nm. Ponadto wykorzystanie metody BdB-ads jest bardzo ograniczone. Można ją stosować jedynie do analizy próbek SBA-15 o dużych wymiarach mezoporów.

Podsumowanie

W niniejszej pracy pokazano, że w analizie funkcji rozkładu objętości porów materiałów MCM-41 o małych wymiarach mezoporów (2+5 nm) najlepsze wyniki osiąga się za pomocą ulepszonej metody KJS opracowanej do analizy danych adsorpcyjnych, jakkolwiek zbliżone rezultaty można osiągnąć także za pomocą metody BdB opracowanej do analizy danych desorpcyjnych. Wspomniane metody dają wymiary porów bliskie wartościom uzyskanym za pomocą niezależnej metody modelowania strukturalnego na podstawie danych XRD.

W przypadku materiałów krzemionkowych o większych wymiarach mezoporów (5+8 nm) ulepszona metoda KJS daje także wymiary porów zgodne z wartościami uzyskanymi w wyniku modelowania strukturalnego danych SAXS. W przypadku materiału SBA-15 z mezoporami od 8 nm do 12 nm otrzymuje się dobre rezultaty zarówno za pomocą metod BdB-des i BdB-ads, jak również ulepszonej metody KJS. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy oraz w pracy [20] pozwalają na stwierdzenie, że nie należy stosować metody BdB-des do analizy uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych typu MCM-41 i SBA-15 o wymiarach porów od około 5 nm do 8 nm, jak również metody BdB-ads w przedziale mezoporów od ok. 2 nm do 8 nm.

Ulepszona metoda KJS jest bardzo wygodną metodą analizy porowatości zarówno materiałów MCM-41 (o małych mezoporach), jak i materiałów SBA-15 (o większych mezoporach) przy użyciu gałęzi adsorpcyjnej izotermi adsorpcji azotu. Wymiar porów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu uzyskanej tą metodą jest zgodny z metodą modelowania strukturalnego, w której wykorzystuje się dane XRD lub SAXS.

Pracę częściowo sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – projekt AŚ BS 038/2007 (J.Ch.).

LITERATURA

1. V. ANTOCHSHUK, O. OLKHOVYK, M. JARONIEC, I.-S. PARK, R. RYOO: Benzylthiourea-modified mesoporous silica for mercury(II) removal. *Langmuir*, 2003, Vol. 19, pp. 3031–3034.
2. B. LEE, Y. KIM, H. LEE: Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents. *Micropor. Mesopor. Materials*, 2001, Vol. 50, pp. 77–90.
3. 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. SHEPARD, S.B. McCULLEN, J.B. HIGGINS, J.L. SHLENKER: A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, Vol. 114, pp. 10834–10843.
4. 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.
5. D. ZHAO, Q. HUO, J. FENG, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY: Nonionic triblock and star copolymer and oligomeric syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, Vol. 120, pp. 6024–6036.
6. D. ZHAO, J. FENG, Q. HUO, N. MELOSH, G.H. FREDRICKSON, B.F. CHMELKA, G.D. STUCKY: Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, V. 279, pp. 548–552.
7. U. CIESLA, F. SHÜTH: Ordered mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, Vol. 27, pp. 131–149.
8. G. OYE, J. SOJBLOM, M. STOCKER: Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2001, Vol. 89, pp. 439–466.
9. S. POLARZ, B. SMARSLY: Nanoporous materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2002, Vol. 2, pp. 581–612.
10. W.J. ROTH, J.C. VARTULLI: Synthesis of mesoporous molecular sieves. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, Vol. 157, pp. 91–110.
11. M. KRUK, M. JARONIEC: Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.
12. J. CHOMA, H. GRAJEK, W. BURAKIEWICZ-MORTKA, M. KLOSKE: Badania fizykochemicznych właściwości niemodyfikowanych i modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 2, ss. 3–22.
13. M. KRUK, M. JARONIEC, C.H. KO, R. RYOO: Characterization of the porous structure of SBA-15, 2000, Vol. 12, pp. 1961–1968.
14. R. RYOO, C.H. KO, M. KRUK, V. ANTOCHSHUK, M. KRUK: Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: Array of uniform mesopores or mesopore-micropore network. *J. Phys. Chem. B*, 2000, Vol. 104, pp. 11465–11471.
15. M. JARONIEC, L.A. SOLOVYOV: Improvement of the Kruk-Jaroniec-Sayari method for pore size analysis of ordered silicas with cylindrical mesopores. *Langmuir*, 2006, Vol. 22, pp. 6757–6760.
16. 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, Vol. 73, pp. 373–380.
17. J.C.P. BROEKHOFF, J.H. de BOER: Studies of pore systems in catalysis. X. Calculations of pore size distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption in the case of open cylindrical pores. B. Applications. *J. Catal.*, 1967, Vol. 9, pp. 15–27.
18. M. JARONIEC, M. KRUK, H.J. SHIN, R. RYOO, Y. SAKAMOTO, O. TERASAKI: Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, Vol. 48, pp. 127–134.
19. E.B. CELER, M. JARONIEC: Temperature-programmed microwave-assisted synthesis of SBA-15 ordered mesoporous silica. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, Vol. 128, pp. 14408–14414.
20. J. CHOMA, M. JARONIEC: Applicability of classical methods of pore size analysis for MCM-41 and SBA-15 silicas. *Applied Surface Sci.*, 2007, Vol. 253, pp. 5687–5690.

Choma, J., Jaroniec, M. Comparison of Classical Methods for the Determination of Pore Size Distributions for MCM-41 and SBA-15 Siliceous Materials. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 2, pp. 3–8.

Abstract: Two types of the most popular siliceous materials, MCM-41 and SBA-15, having uniform cylindrical mesopores were used as model adsorbents for the comparison of the adsorption characterization methods applicable to nanoporous materials. This work shows that the modified KJS (Kruk, Jaroniec and Sayari) method, which makes use of the BJH (Barrett, Joyner and Halenda) algorithm, the experimental dependence of the pore size on the capillary condensation pressure, and the

statistical film thickness, has yielded pore widths for MCM-41 and SBA-15 materials very close to the ones determined by XRD and SAXS structure modeling. The application of the BdB (Broekhoff and de Boer) method to the adsorption branch (BdB-ads) and the desorption branch (BdB-des) of the isotherm gives less accurate estimation of the pore width. The BdB-des method can be used for the characterization of MCM-41 having smaller mesopores whereas the BdB-ads and BdB-des methods are applicable to SBA-15 having larger mesopores.

Keywords: Mesoporous silica, MCM-48, SBA-15, sorption, porous structure.