

CHARAKTERYSTYKA MEZOPOROWATYCH MATERIAŁÓW KRZEMIONKOWYCH TYPU FSM – 16

Mezoporowate materiały krzemionkowe typu FSM-16 (Folded Sheet Mesoporous Material), posiadają wysoko uporządkowaną strukturę z systemem heksagonalnych kanałów, których średnice są rzędu kilku nanometrów. Od momentu uzyskania w 1992 roku, w laboratoriach koncernu Mobil-Oil pierwszych materiałów tego typu, nieustannie rośnie zainteresowanie nimi środowisk naukowych na całym świecie. Mezoporowate materiały krzemionkowe są potencjalnie użyteczne jako adsorbenty, katalizatory oraz sita molekularne.

Prekursorem materiału typu FSM-16 jest kanemit – uwodniony krzemian sodu ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), należący do rodziny krzemianów warstwowych. Kanemit stosunkowo łatwo można syntetyzować z roztworu szkła wodnego w obecności metanolu. Minerale ten zbudowany jest z pojedynczych, naprzemianległych, ujemnie naładowanych warstw tetraedrów krzemo-tleno-wodorotlenowych, pomiędzy którymi występują zhydratyzowane kationy sodu. Warstwy krzemotlenowe są zdolne do reorganizacji struktury oraz kondensacji do form porowatego materiału, ponadto jony międzywarstwowe mogą być wymieniane przez inne kationy. Właściwości jonowymienne kanemitu sprawiają, że jego przestrzeń międzywarstwowa może być modyfikowana. Wprowadzenie pomiędzy warstwy kanemitu kationowych związków organicznych powierzchniowo czynnych (tzw. surfaktantów) prowadzi do otrzymania porowatych układów o unikatowych cechach. Ponadto istnieje możliwość kontrolowania średnicy kanałów dzięki wprowadzeniu do układu krzemionkowo – organicznego cząsteczek „ekspandera” np. 1,3,5-trimetylobenzenu (mezytylenu). Badania dyfraktometrii rentgenowskiej oraz teksturalne wykazały obecność heksagonalnej struktury typu FSM-16, charakteryzującej się jednak większą średnicą kanałów przy jednocześnie zredukowanej powierzchni właściwej (tab. 1.).

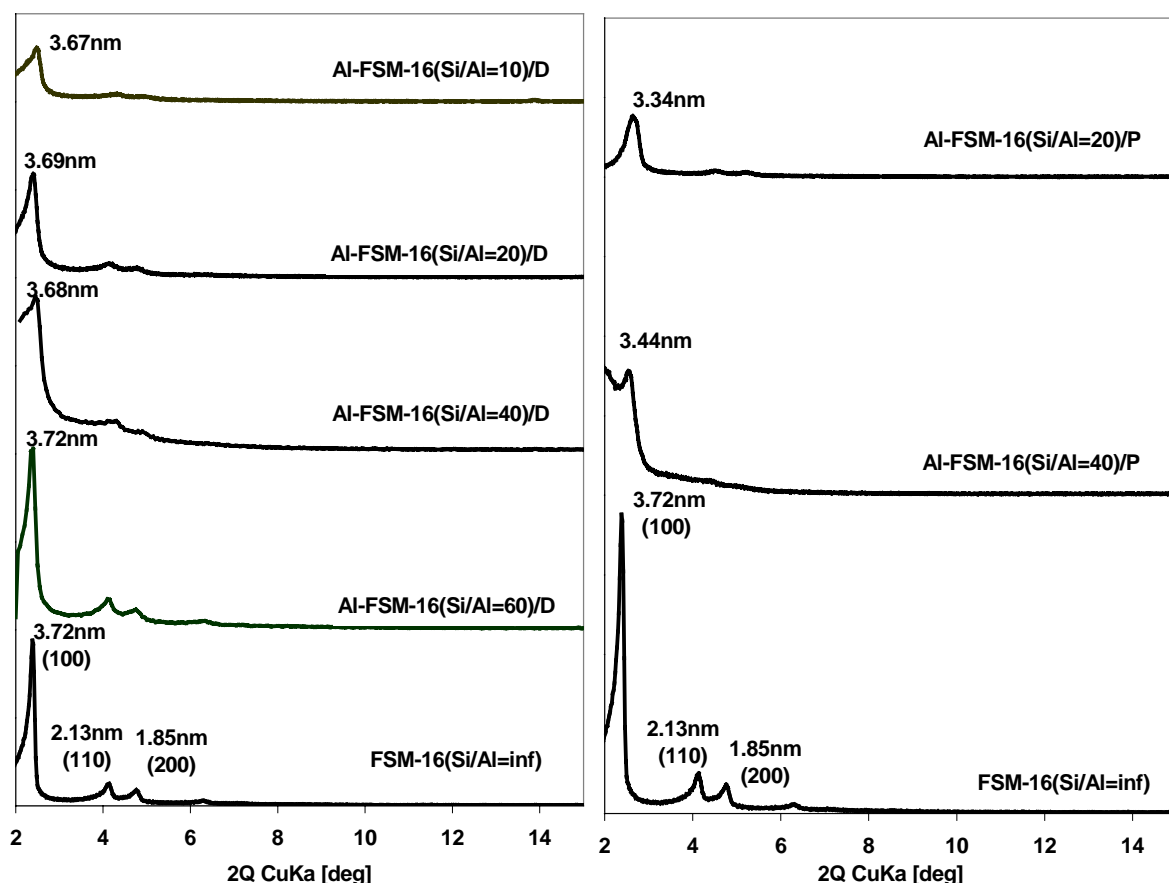
Parametry FSM-16				
Próbka	S_{BET}[m²/g]	BJH [nm]	a₀ [nm] a₀=2d₁₀₀/√3	Grubość ścianki [nm]
FSM-16 (Si/Al=8)	1003	2,4	4,2	1,8
FSM-16 z TMB	760	3,4	5,6	2,2
Silica gel Merck	450	2-20	-	-

Dokładna analiza detali strukturalnych tych materiałów jest jednak utrudniona, ponieważ układy nie posiadają uporządkowanej budowy wewnętrznej w skali atomowej, a obserwowane na dyfraktogramach rentgenowskich uporządkowanie jest uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Techniki dyfrakcyjne dają w większości informację tylko na temat powtarzalności odległości między kanałami (rys. 1).

Substancje czysto krzemionkowe charakteryzują się niską kwasowością wynikającą z obecności na powierzchni grup silanolowych. Odpowiednia modyfikacja powierzchni tych materiałów poprzez wprowadzenie heteroatomu (trójwartościowego kationu Al³⁺) może zwiększyć kwasowość układu.

Substytucyjne wprowadzenie glinu do układu (podstawienie czterowartościowego krzemu trójwartościowym glinem) generuje centra kwasowe typu Brønsteda. Niedostatek ładunku spowodowany wprowadzaniem glinu kompensowany jest obecnością protonów, co prowadzi do powstania powierzchniowych grup OH. Glin wbudowany w oktaedryczne, pozasieciowe pozycje układu, powoduje ekspozycję jonu Al o własnościach akceptora pary elektronów, w wyniku, czego generuje centra kwasowe typu Lewisa.

Dyfraktometry otrzymanych materiałów typu FSM-16 wykazały obecność refleksów 100, 110 i 200 - charakterystycznych dla heksagonalnego uporządkowania kanałów.



Rys 1. Dyfraktogram materiału, FSM-16 aluminowanego a) bezpośrednio, b) posyntezyowo

Mezoporowata krzemionka aluminowana posyntezyowo wykazuje gorsze uporządkowanie niż materiały, w których Al wprowadzany był na etapie syntezy kanemitu. Posyntezyowa aluminacja spowodowała także przesunięcie refleksów 100 w kierunku wyższych wartości 2θ , co wskazuje na „skurczenie” się heksagonalnej sieci krystalicznej i zmniejszenie parametru a_0 ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$).

W celu uzyskania informacji na temat koordynacji glinu w otrzymanych układach wykonano badania ^{27}Al MAS NMR. Widma te wskazały, że w preparatach dotowanych w trakcie syntezy glin występuje w pozycjach, tetraedrycznych, co potwierdza substytucyjne wprowadzenie glinu za krzem. W próbkach aluminowanych posyntezyowo, obok Al oetraedrycznego pojawia się niewielka ilość Al w otoczeniu oktaedrycznym, świadcząca o występowaniu glinu w pozycjach pozasieciowych.