

Jerzy Choma, Mietek Jaroniec

Badania powtarzalności syntezy uporządkowanych materiałów krzemionkowych MCM-41

W czasie ostatniej dekady prowadzono intensywne badania dotyczące syntezy i charakterystyki właściwości uporządkowanych, mezoporowatych, materiałów krzemionkowych [1–6]. Porowate materiały są powszechnie stosowane w przemyśle oraz inżynierii środowiska jako adsorbenty, katalizatory i nośniki katalizatorów, głównie z uwagi na ich bardzo rozwiniętą strukturę porowatą [7,8]. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [9], materiały porowate – biorąc pod uwagę liniowe wymiary porów – dzieli się na trzy klasy, tj. mikroporowate (<2 nm), mezoporowate (2–50 nm) i makroporowate (>50 nm). Dobrze znanymi mikroporowatymi materiałami są np. molekularne sita węglowe, charakteryzujące się specyficznymi właściwościami adsorpcyjnymi, czy też zeolity, które wykazują wyjątkowe właściwości katalityczne, dzięki krystalicznej glinowokrzemianowej i mikroporowatej sieci. Większymi porami – mezoporami – charakteryzują się takie materiały, jak szkła i żele porowate oraz ostatnio intensywnie badane – uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe [7] i węglowe [8].

Materiały krzemionkowe MCM-41 (MCM – Mobil Composition of Matter) były pierwszymi zsyntezowanymi mezoporowatymi materiałami, które charakteryzują się uporządkowaną strukturą heksagonalnie ułożonych cylindrycznych porów o bardzo wąskiej funkcji rozkładu [1]. Ich otrzymanie zapoczątkowało lawinę prac poświęconych charakterystyce, mechanizmom powstawania tych materiałów, syntezie nowych materiałów analogicznej do otrzymywania MCM-41, kontroli morfologii oraz poszukiwaniu zastosowań dla tych i podobnych materiałów.

Jest rzeczą ogólnie akceptowaną, że synteza uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych, takich jak MCM-41, zazwyczaj obejmuje tworzenie par jonowych składających się z oligomerów krzemionkowych oraz jonów substancji powierzchniowo czynnej (surfaktantu), a następnie w warunkach samouporządkowania te jonowe pary tworzą uporządkowany kompozyt krzemionka–surfaktant [10]. Jest również wiadomo, że właściwa gęstość ładunku na granicy faz krzemionka–surfaktant jest parametrem decydującym o jakości struktury kompozytu krzemionkowego [2]. Jednakże niektóre ważne problemy wiążące się z syntezą uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych ciągle jeszcze dalekie są od pełnego wyjaśnienia. W szczególności interesujący jest problem parametrów obróbki hydrotermicznej, tj. temperatury i czasu jej trwania oraz ich wpływu na powtarzalność właściwości materiałów MCM-41.

Ważnym zagadnieniem, mogącym mieć wpływ na właściwości MCM-41, jest także sposób usuwania cząsteczek surfaktantu z wnętrza porów w celu ich opróżnienia i przygotowania do określonych procesów adsorpcyjnych.

Część doświadczalna

W niniejszej pracy skoncentrowano się na metodach usuwania wzorca [7] i ich wpływie na jakość otrzymanych uporządkowanych materiałów krzemionkowych. Substancję powierzchniowo czynną usuwano poprzez wysokotemperaturową kalcynację lub ekstrakcję w temperaturach nie przekraczających 100 °C.

Synteza materiałów

Uporządkowane mezoporowate materiały krzemionkowe MCM-41 otrzymano metodą hydrotermiczną, opisaną szczegółowo w pracy [11]. Jako źródło krzemionki zastosowano tetraetoksylan (TEOS – $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$), a jako substancję powierzchniowo czynną (surfaktant) bromek cetylotrimetyloamoniowy ($\text{C}_{16} - \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$). Do kolbki Erlenmayera dodano 7,667 g (0,021 mol) surfaktantu oraz 36,5 cm³ (2,03 mol) wody destylowanej, a następnie do tej mieszaniny dodano 1,80 cm³ (0,009 mol) 5M roztworu NaOH. Uzyskana w ten sposób zawiesinę w temperaturze pokojowej mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w ciągu 0,5 godz. Następnie dodano po kropli 6,7 cm³ (0,03 mol) TEOS i mieszano przez kolejną godzinę. Obróbkę hydrotermiczną mieszaniny porakcyjnej, zamkniętej w szczelnym zbiorniku metalowym (autoklaw), przeprowadzono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100 °C w stosunkowo długim czasie, bo aż 5 dób. Półprodukt odsączono na lejku Büchnera i wielokrotnie przemyto wodą destylowaną. Dalszy sposób postępowania, polegający na usunięciu surfaktantu z wnętrza porów materiału, był dwojaki. Pierwszy z nich – polegający na wysokotemperaturowej kalcynacji – przeprowadzono w ten sposób, że materiał, po przesączeniu i przemyciu wodą destylowaną na lejku Büchnera, umieszczono w kwarcowych łódeczkach w piecu elektrycznym i kalcynowano (wygrzewano) przy stałym przepływie czystego azotu (20 dm³/h). Próbkę ogrzewano od temperatury pokojowej do temperatury 550 °C, z przyrostem temperatury 1,8 °C/min, a następnie ogrzewano jeszcze przez 1 godz. w tej temperaturze. Po wystudzeniu pieca, kalcynację prowadzono następnego dnia w atmosferze czystego powietrza, przy stałym przepływie (20 dm³/h), ponownie ogrzewając próbkę od temperatury pokojowej do temperatury 550 °C (1,8 °C/min), a następnie ogrzewano jeszcze przez 5 godz. w tej temperaturze. Reakcję syntezy przeprowadzono w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, a uzyskany

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, 44–242 Kent, Ohio, USA, jaroniec@kent.edu

materiał MCM-41 oznaczono symbolem I. Identyczną syntezę przeprowadzono w Instytucie Chemii Uniwersytetu Stanowego w Kent (Kent State University, Department of Chemistry, USA), a uzyskany materiał MCM-41 oznaczono symbolem II.

Drugi sposób usuwania cząsteczek surfaktantu z porów materiału MCM-41 – obok kalcynacji – polegał na ich ekstrakcji. Zsyntetyzowany materiał przesączono na lejku Büchnera i wielokrotnie przemyto wodą destylowaną. Substancję powierzchniowo czynną (bromek cetylotrimetyloamoniowy – CTAB) usunięto z wnętrza porów w procesie ekstrakcji za pomocą roztworu zawierającego 15 g stężonego (36%) kwasu solnego i 450 cm³ etanolu w temperaturze 50 °C w ciągu 6 godz. Po ekstrakcji otrzymany materiał krzemionkowy przesączono i wysuszono w temperaturze 60 °C w ciągu 10 godz. Reakcję syntezy przeprowadzono w Instytucie Chemii WAT, a uzyskany materiał MCM-41 oznaczono symbolem III.

Pomiary

Widma dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla badanych materiałów wyznaczono za pomocą standardowego dyfraktometru do badania substancji polikrystalicznych HZG-4 (VEB Freiburg Präzisionmechanik, Niemcy), z użyciem promieniowania CuK α z filtrem niklowym. Izotermy adsorpcji azotu wyznaczono za pomocą objętościowego analizatora adsorpcyjnego ASAP 2010 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Przed pomiarami adsorpcyjnymi próbki odgazowano w temperaturze 200 °C w ciągu 2 godz. w części aparatu służącej odgazowaniu.

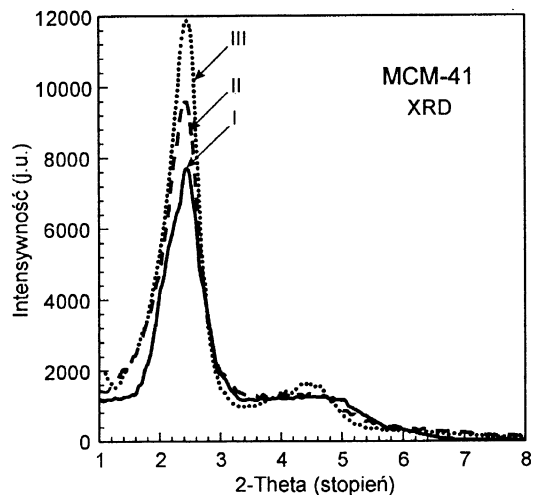
Obliczenia

Powierzchnię właściwą uporządkowanych, mezoporowatych, materiałów krzemionkowych (S_{BET}) wyznaczono za pomocą standardowej metody BET [9]. Całkowitą objętość porów (V_t), tj. łączną objętość porów (o średnicy mniejszej od 200 nm) wyznaczono na podstawie wartości adsorpcji odpowiadającej ciśnieniu względnemu równemu 0,99 [9]. Objętość pierwotnych (uporządkowanych) mezoporów (V_{me}), powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) i całkowitą powierzchnię porów (S_t) badanych materiałów wyznaczono wykorzystując porównawczą metodę α_s [7,9]. Uporządkowane mezopory są nazywane mezoporami pierwotnymi, podczas gdy inne nieuporządkowane mezopory i makropory są nazywane porami wtórnymi. Funkcje rozkładu objętości porów obliczono stosując algorytm BJH [12], poprawiony przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [13], tak aby dobrze odzwierciedlał wymiar porów i ich objętość dla materiałów krzemionkowych MCM-41.

Dyskusja wyników

Wyniki badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) trzech próbek materiałów krzemionkowych MCM-41 przedstawiono na rysunku 1.

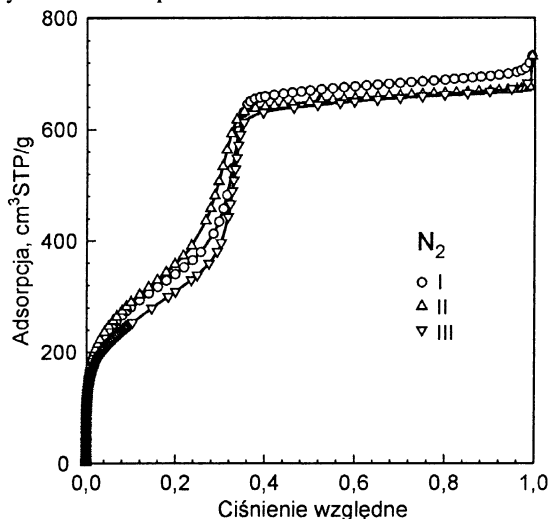
Widma XRD próbek zsyntetyzowanych z tego samego surfaktantu (CTAB), choć przy zastosowaniu różnych metod usuwania tego surfaktantu z wnętrza porów, były podobne. Różniły się co prawda nieco wysokością głównego pików 100, lecz co najważniejsze – maksima tych pików odpowiadały temu samemu kątowi rozpraszania, tj. $\Theta_{100}=1,225^\circ$. Wskazuje to na takie same wartości odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (100) – $d_{100}=3,60$ nm i identyczne wartości odległości pomiędzy środkami cylindrycznych, heksagonalnie uporządkowanych porów – $a=4,16$ nm [7]. Na podkreślenie zasługuje również fakt, że dyspersja głównego



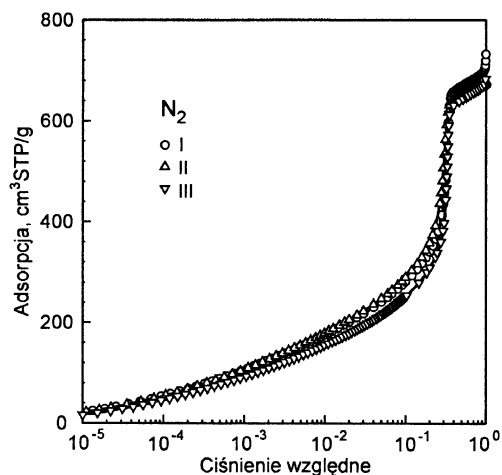
Rys. 1. Widma rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD) dla badanych materiałów krzemionkowych MCM-41

piku (100) uzyskana dla trzech badanych materiałów była zbliżona. Wyniki badań XRD wykazały, że parametry komórki elementarnej materiału MCM-41, otrzymane z tej samej substancji powierzchniowo czynnej, były identyczne, niezależnie od sposobu usuwania surfaktantu.

Izotermy adsorpcji azotu w temperaturze -196 °C, wyznaczone dla badanych materiałów MCM-41, przedstawiono na rysunkach 2 i 3. Na rysunku 2 są one zaprezentowane w liniowej skali ciśnień względnych, natomiast na rysunku 3 – w logarytmicznej skali ciśnień względnych. Takie przedstawienie doświadczalnych izoterm adsorpcji pozwala lepiej ocenić ich przebieg w całym przedziale ciśnień względnych, tj. od około 10^{-5} do około 1,0. Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że w obszarze niskich ciśnień względnych ($10^{-5}+10^{-2}$) izotermy adsorpcji azotu niemal pokrywały się. Pewne niewielkie różnice w ich przebiegu można zaobserwować w obszarze średnich (0,2+0,4) i wysokich (>0,8) ciśnień względnych. Różnice te wskazują na niewielkie strukturalne zróżnicowanie badanych próbek. Ponieważ badane materiały MCM-41 zostały otrzymane z tego samego surfaktantu, jest rzeczą zrozumiałą, że skok na izotermie – wywołany kondensacją kapilarną ciekłego azotu we wnętrzu mezoporów – był położony mniej więcej w tym samym przedziale ciśnień względnych dla wszystkich trzech próbek.



Rys. 2. Niskotemperaturowe (-196 °C) izotermy adsorpcji azotu w liniowej skali ciśnień względnych dla badanych materiałów krzemionkowych MCM-41

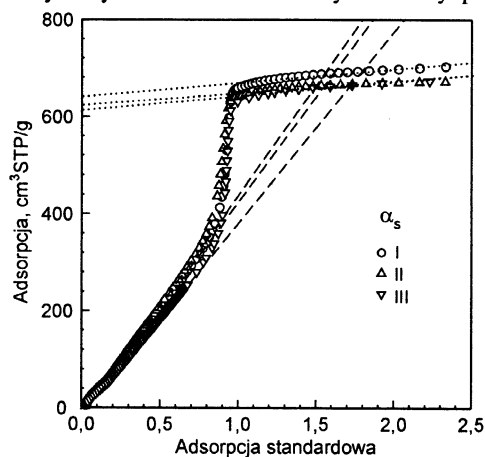


Rys. 3. Niskotemperaturowe ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) izotermy adsorpcji azotu w logarymicznej skali ciśnień względnych dla badanych materiałów krzemionkowych MCM-41

Powierzchnię właściwą badanych materiałów krzemionkowych wyznaczono za pomocą metody BET, przy czym jedynie pole powierzchni BET dla niekalcynowanej próbki III nieco odbiegało od pola BET dla dwóch pozostałych kalcynowanych próbek I i II. Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1, próbka III miała najmniejszą powierzchnię właściwą (S_{BET}), którą wyznaczano w przedziale ciśnień względnych od około 0,01 do około 0,2. Przedział ten przesunięto w kierunku niższych ciśnień względnych, w porównaniu z klasycznym przedziałem BET (0,05÷0,3), z powodu schodka kondensacji na izotermy adsorpcji. Schodek ten należy pominąć i nie uwzględniać go w obliczeniach według równania BET, gdyż zwiększona gwałtownie adsorpcja, na skutek kondensacji kapilarnej, nie może być poprawnie opisana równaniem BET, wynikającym z teorii adsorpcji polimolekularnej.

Całkowitą powierzchnię (S_t), objętość mezoporów pierwotnych (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) badanych materiałów wyznaczono za pomocą porównawczej metody α_s . Przebieg krzywych α_s przedstawiono na rysunku 4.

Należy stwierdzić, że krzywe te mają zbliżony przebieg, zarówno dla małych, jak i dużych wartości α_s . W przedziale małych (0,1÷0,7) wartości α_s wyznaczono całkowitą powierzchnię (S_t) badanych materiałów, a w przedziale dużych (1,0÷2,5) wartości α_s – objętość pierwotnych mezoporów (V_{me}) i powierzchnię zewnętrzną (S_{zew}) badanych materiałów. Wartości te przedstawiono w tabeli 1. Wskazują one na bardzo dobrą jakość wszystkich trzech materiałów oraz dobrą powtarzalność syntezy MCM-41. Parametry struktury porowatej



Rys. 4. Wykresy α_s dla badanych materiałów krzemionkowych MCM-41

badanych w tej pracy materiałów MCM-41 były lepsze od parametrów materiałów MCM-41 przedstawionych np. w pracach [10,14]. Na szczególne podkreślenie zasługują wartości objętości pierwotnych mezoporów, tj. objętości uporządkowanych mezoporów (V_{me}), które we wszystkich trzech wypadkach materiałów MCM-41 były bliskie 1,0 i niewiele odbiegały od całkowitej objętości porów (V_p). Fakt ten, jak również bardzo mała powierzchnia zewnętrzna (S_{zew}) badanych materiałów, tylko podkreśla bardzo dobre uporządkowanie tych materiałów. Całkowitą objętość porów (V_t) tych materiałów wyznaczano z izotermy adsorpcji dla $p/p_0=0,99$. Mnożąc wartość adsorpcji, odpowiadającą temu ciśnieniu, przez współczynnik 0,0015468 uzyskano objętość azotu w cm^3/g , czyli także objętość wypełnionych nim porów.

Na rysunku 5 przedstawiono różniczkowe rozkłady objętości porów badanych materiałów uzyskane metodą Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [12], zmodyfikowaną przez Kruka, Jarońca i Sayari (KJS) [6,13]. Metoda ta oparta jest na poprawionym równaniu Kelvina, które przedstawia zależność średnicy cylindrycznych mezoporów ($w(p/p_0)$) od ciśnienia względnego (p/p_0), dla którego pory te wypełniają się kondensującym adsorbentem:

$$w(p/p_0) = \frac{4\gamma V_t}{RT \ln \frac{p_0}{p}} + 2t(p/p_0) + 0,6 \quad (1)$$

w którym:

γ – napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbentu, N/cm

V_m – objętość molowa ciekłego adsorbentu, cm^3/mmol

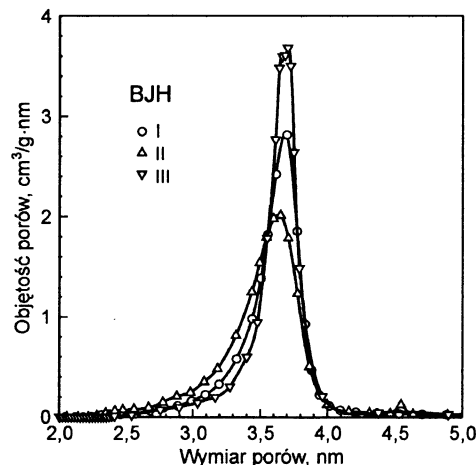
R – uniwersalna stała gazowa, J/k·mol

T – temperatura bezwzględna, K

$t(p/p_0)$ – statystyczna grubość filmu adsorpcyjnego na ściankach krzemionkowych porów, jako funkcja p/p_0 , nm

Różniczkowe funkcje rozkładu objętości porów dla trzech badanych materiałów MCM-41 były bardzo zbliżone. Maksimum funkcji rozkładu dla dwóch materiałów MCM-41 było położone dla wymiaru porów (w_{BJH}) równego 3,70 nm, a dla MCM-41 II – 3,60 nm (tab. 1). Były to więc wartości niemal identyczne. Tego należało się spodziewać, jako że badane materiały zostały zsyntetyzowane z tej samej substancji powierzchniowo czynnej, a więc i micelle stanowiące wzorzec dla kondensującej na nich krzemionki miały te same wymiary przeniesione na wymiary mezoporów.

Na podstawie odległości pomiędzy równoległymi płaszczyznami sieciowymi (d_{100}), wyznaczonych za pomocą metody rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (XRD),



Rys. 5. Funkcje rozkładu objętości porów dla badanych materiałów krzemionkowych MCM-41 wyznaczone metodą KJS

Tabela 1. Parametry struktury porowatej materiałów krzemionkowych MCM-41, wyznaczone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji azotu

Materiał MCM-41	S_{BET} m ² /g	V_{me} cm ³ /g	S_{zew} m ² /g	S_{t} m ² /g	V_{t} cm ³ /g	w_{BJH} nm	b_{d} nm
I	1200	0,99	83	1230	1,12	3,70	0,54
II	1250	0,97	57	1310	1,05	3,60	0,55
III	1080	0,95	80	1140	1,06	3,70	0,57

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, V_{me} – objętość pierwotnych mezoporów wyznaczona metodą α_s
 S_{zew} – powierzchnia zewnętrzna materiału wyznaczona metodą α_s , S_{t} – całkowita powierzchnia właściwa wyznaczona metodą α_s
 V_{t} – całkowita objętość porów materiału wyznaczona na podstawie adsorpcji dla $p/p_0=0,99$
 w_{BJH} – wymiar porów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu ich objętości wyznaczonej metodą KJS
 b_{d} – grubość ścianek porów materiału

oraz objętości pierwotnych mezoporów (V_{me}), wyznaczonych na podstawie pomiarów adsorpcyjnych i obliczeniowej metody α_s , określono grubość ścianek porów w badanych materiałach (b_{d}) [14]. Wartości te przedstawiono w tabeli 1. Były one bardzo zbliżone do grubości ścianek uzyskanych za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT) dla materiału MCM-41 C16 [14].

Podsumowanie

Pomiary adsorpcji azotu w szerokim przedziale ciśnień względnych pozwalają na szczegółową charakterystykę powierzchniowych i strukturalnych właściwości materiałów z rodziny MCM-41. Doświadczalne izotermy adsorpcji azotu i takie metody obliczeniowe, jak BET, α_s i KJS pozwalają dobrze oszacować jakość materiałów MCM-41 za pomocą parametrów ich struktury porowatej, takich jak objętość pierwotnych mezoporów, powierzchnia zewnętrzna, całkowita powierzchnia i objętość porów oraz wymiar porów odpowiadający maksimum funkcji rozkładu. Stwierdzono minimalne różnice pomiędzy wartościami tych parametrów, wyznaczonymi dla trzech materiałów MCM-41 otrzymanych metodą hydrotermiczną, z różnymi sposobami usuwania surfaktantu z wnętrza mezoporów.

Należy podkreślić, że metoda hydrotermicznej obróbki materiałów MCM-41 pozwala uzyskać dobrze uporządkowane materiały o wysokich wartościach parametrów strukturalnych.

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

LITERATURA

- 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.
- U. CIESLA, F. SCHÜTH: Ordered mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, Vol. 27, pp. 131–149.

- M. KRUK, M. JARONIEC: Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chem. Mater.*, 2001, Vol. 13, pp. 3169–3183.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Właściwości adsorpcyjne uporządkowanych mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Wiadomości Chem. Biblioteka*, 2001, ss. 89–137.
- I. NOWAK, M. ZIÓŁEK: Mezoporowate sita molekularne – synteza, charakterystyka, właściwości fizykochemiczne i katalityczne. *Wiadomości Chem. Biblioteka*, 2001, ss. 5–88.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Modyfikowane nanoporowate adsorbenty krzemionkowe: otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Biuletyn WAT*, 2003, t. 52, nr 11, ss. 65–110.
- J. CHOMA, M. JARONIEC: Otrzymywanie i właściwości modyfikowanych nanoporowatych adsorbentów krzemionkowych. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 1, ss. 3–8.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, A. JEDYNAK: Otrzymywanie i charakterystyka uporządkowanych nanoporowatych materiałów węglowych. *Ochrona Środowiska*, 2003, nr 4, ss. 13–18.
- K. S. W. SING *et al.*: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 1985, Vol. 57, pp. 603–619.
- M. JARONIEC, M. KRUK, H. J. SHIN, R. RYOO, Y. SAKAMOTO, O. TERASAKI: Comprehensive characterization of highly ordered MCM-41 silicas using adsorption, thermogravimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, Vol. 48, pp. 127–134.
- J. CHOMA, M. JARONIEC, M. KLOSKE: Uporządkowane nanoporowate materiały krzemionkowe: synteza, modyfikacja i charakterystyka. *Biuletyn WAT*, 2001, t. 50, nr 10, ss. 83–183.
- 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. 373–383.
- 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.
- 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*, 1997, Vol. 101, pp. 583–589.

Choma, J., Jaroniec, M. Reproducibility of the Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Materials, MCM-41. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 3, pp. 3–6.

Abstract: High-quality ordered mesoporous materials, MCM-41, were obtained by five-day hydrothermal treatment followed by calcination or extraction to remove the surfactant from the mesopores. The adsorption properties of these materials were characterized by low-temperature nitrogen adsorption. The characterization included the BET surface area, primary mesopore

volume, external surface area, total pore volume, pore wall thickness, and the pore width at the maximum of pore size distribution. The numerical values of these parameters indicate a high quality of the materials studied and show that the method used for the template removal has only a slight effect on the resulting mesostructure. It appears that the five-day synthesis of MCM-41 at 100C yields samples of a good quality.

Keywords: Mesoporous silica materials, hydrothermal treatment, porous structure, adsorption properties.